(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월21일
(11) 등록번호 10-2411732
(24) 등록일자 2022년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *C07F 9/09* (2006.01)
C07F 9/14 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
C07F 9/091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0155471
(22) 출원일자 2017년11월21일
심사청구일자 2020년02월26일
(65) 공개번호 10-2019-0057953
(43) 공개일자 2019년05월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015035409 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동,파크원)
(72) 발명자
유성훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
이철행
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
강유선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 **첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C07F 9/14 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)

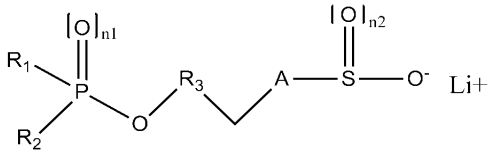
명 세 서

청구범위

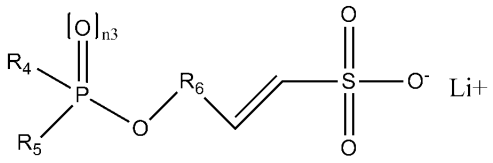
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물 및 화학식 1-4로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 첨가제:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알콕시기이고,

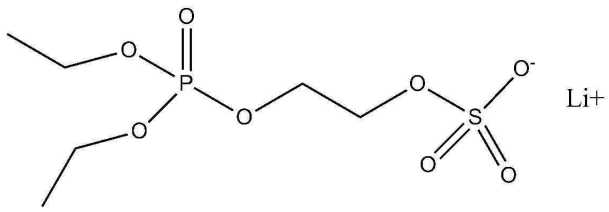
R_3, R_6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

n1 및 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

n2는 1 또는 2의 정수이며,

A는 탄소 또는 산소이다.

[화학식 1-4]

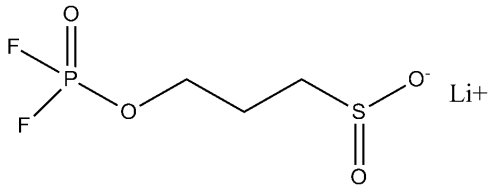


청구항 2

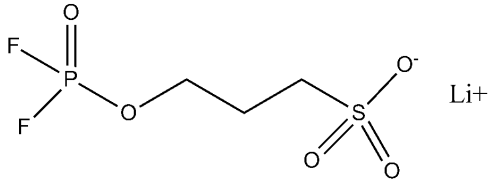
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 첨가제.

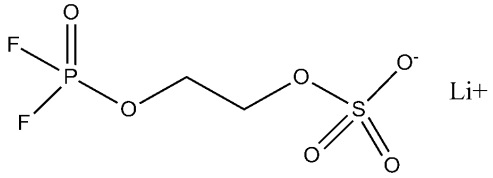
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]

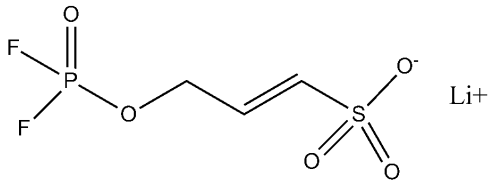


청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 첨가제.

[화학식 2-2]



청구항 4

리튬염;

유기용매; 및

첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 제1항에 따른 첨가제인 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해액.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해액 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해액.

청구항 6

양극;

음극;

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및

제4항에 따른 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차 전지의 수명 특성과 고온 저장 성능을 향상시킬 수 있는 첨가제와 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 모바일 기기, 전기 자동차 등의 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자가 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 전해질로 구성되는 것이 일반적이다. 상기 리튬 이차 전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 액체 상태의 전해질을 사용하는 LiLB(Lithium ion liquid battery), 젤형 고분자 전해질을 사용하는 LiPB (lithium ion polymer battery), 및 고체 고분자 전해질을 사용하는 LPB (lithium polymer battery) 등으로 나눌 수 있다.

[0005] 최근 리튬 이차 전지의 응용 범위가 확대되면서 고온이나 저온 환경, 고전압 충전 등과 같은 가혹한 환경에서도 우수한 사이클 수명 특성을 유지하면서, 고전압으로도 안전하게 충전할 수 있는 리튬 이차 전지에 대한 요구가 점차 늘어나고 있다. 한편, 액체 전해질을 사용하는 리튬 이차 전지의 경우, 고온에서 장시간 보관하는 경우 양 전극의 표면 상에서 전해질의 산화 반응이 일어나, 기체가 발생되어 전지의 구조가 변형되는 문제점이 있다.

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 양 전극의 표면에 피막을 균일하게 형성할 수 있는 물질을 전해질에 첨가하여 전해질의 산화 반응을 억제시키는 방법이 제안되고 있으며, 이에 사용될 수 있는 상기 첨가제 및 이를 포함하는 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2000-036332호

발명의 내용

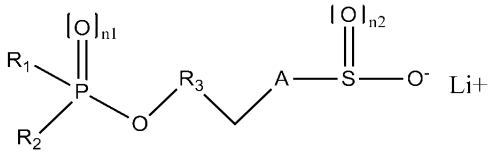
해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬 이차 전지의 고온 저장 성능 및 수명 특성이 획기적으로 개선할 수 있는 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

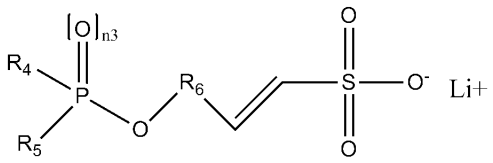
[0011] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 첨가제를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

[0017] R_1, R_2, R_4, R_5는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알콕시기이고,

[0018] R_3, R_6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0019] n1 및 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

[0020] n2는 1 또는 2의 정수이며,

[0021] A는 탄소 또는 산소이다.

[0023] 다른 측면에서, 본 발명은 리튬염; 유기용매; 및 상기 첨가제를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 첨가제는 서로 다른 2종의 헤테로 원자가 치환된 작용기를 포함하는 화합물을 사용하여, 양 전극의 표면에 모두 피막을 형성할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 첨가제에 사용되는 화합물은 분해 전위가 일정하므로, 양 전극의 표면에 형성된 피막에 서로 다른 2종의 헤테로 원자가 치환된 작용기가 균일하게 포함될 수 있어, 전해질의 분해 반응을 억제시킬 수 있으므로 전지의 수명 특성 및 고온 저장 특성이 개선될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

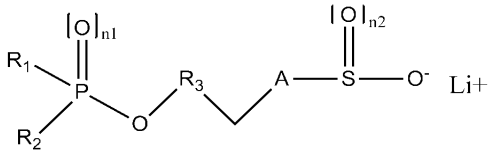
[0032] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 한편, 본 발명에서 특별한 언급이 없는 한 " * "는 동일하거나, 상이한 원자 또는 화학식의 말단부 간의 연결된 부분을 의미한다.

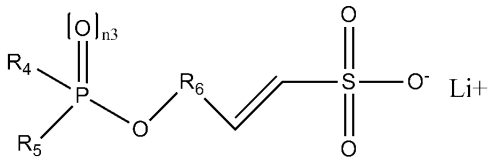
[0035] **첨가제**

[0036] 본 발명에 따른 첨가제는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0037] [화학식 1]

[0038] 

[0039] [화학식 2]

[0040] 

[0041] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

[0042] R_1, R_2, R_4, R_5는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알콕시기이고,

[0043] R_3, R_6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0044] n1 및 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, n2는 1 또는 2의 정수이며, A는 탄소 또는 산소이다.

[0046] 액체 전해질을 사용하는 리튬 이차 전지는 고온에서 장시간 보관시 전극의 표면에서 발생되는 전해질 산화 반응에 의하여 전지 구조가 변형되는 등의 문제가 있었다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 양 전극의 표면에 피막을 형성할 수 있는 물질 또는 산화 반응을 억제할 수 있는 물질을 전해액에 첨가하는 방안에 대한 연구가 계속되고 있다.

[0047] 일반적으로, 이차 전지의 초기 충전 과정에서, 양극과 음극의 표면에 전해질의 분해 반응으로, 전지 반응에 영향을 주는 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막이 형성된다. 상기 SEI 피막은 리튬 이온은 통과시키고 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지며, 전해액이 계속적으로 분해되지 않도록 하는 보호 피막으로서의 역할을 수행한다. 하지만, SEI 피막은 특히 고온 조건 하에서 지속적인 성능을 유지하지 못하고 파괴될 수 있다. 이후, 계속되는 충방전 과정에서 SEI 피막에 의해 전해질 분해 반응이 억제되지 못하고, 비가역적으로 전하가 소비되어 전지의 가역 용량이 감소하여 전지의 성능이 저하될 수 있다.

[0048] 따라서, 최근에는 양 전극의 표면에 SEI 피막을 용이하게 형성할 수 있고 전해질 분해반응을 억제시키기 위해 서로 다른 2종 이상의 첨가제를 함께 사용하는 방법에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.

[0049] 예를 들어, 헤테로 원자 중 하나인 황 원자(S)가 포함된 화합물을 첨가제로 사용하게 되면, 양극의 표면에 SEI 피막을 형성시킬 수 있음은 물론, 황 원자가 가지고 있는 비공유 전자쌍에 의하여 염 음이온을 안정화시켜 전해액 분해 반응을 억제시킬 수 있다. 이때, 인 원자(P)가 포함된 화합물을 첨가제로 함께 사용하면, 음극 표면에도 피막을 형성하고, 전해질 산화 반응을 억제시킬 수 있다.

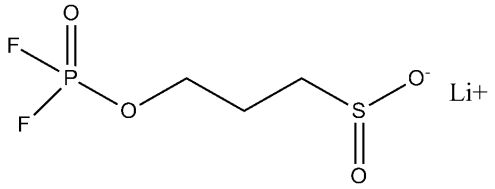
[0050] 다만, 서로 다른 헤테로 원자가 치환된 2종 이상의 첨가제들은 SEI 피막을 형성하기 위한 전기화학적 분해 전위가 서로 다르다. 이러한 경우, 양 전극의 표면에 SEI 피막이 형성될 수는 있지만, 전해질에 포함된 각각의 첨가제에 포함된 화합물들이 피막에 균일하게 분포하지 못하게 되고, 양 전극 표면에 불균일한 SEI 피막이 형성될 수 있다. 또한, 양 전극의 표면에 피막이 형성된다고 하더라도, 불안정하게 SEI 피막이 형성되어 전해질의 분해 반응을 효과적으로 억제하기 어려우므로, 전지의 고온 저장 성능이 저하될 수 있다.

[0051] 따라서, 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 하나의 화합물 내에 서로 다른 2종의 헤테로 원자가 치환된 작용기들을 모두 포함하는 화합물을 첨가제로서 사용하는 것을 발명하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 인 원자(P)가 치환된 작용기 및 황 원자(S)가 치환된 작용기를 모두 포함하는 화합물을 첨가제로 사

용하는 것을 고안하였다. 하나의 화합물 내에 서로 다른 헤테로 원자가 치환된 작용기를 모두 포함되는 경우, 양 전극의 표면에 SEI 피막을 형성할 수 있으며, 형성된 SEI 피막 내에 인 원자(P)가 치환된 작용기 및 황 원자(S)가 치환된 작용기를 가지는 화합물들이 균일하게 분포할 수 있게 되어 전해질의 산화 반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

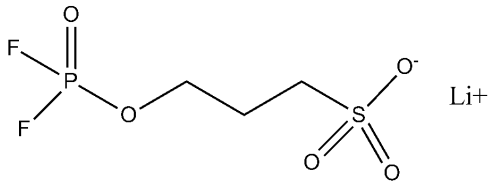
[0052] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0053] [화학식 1-1]



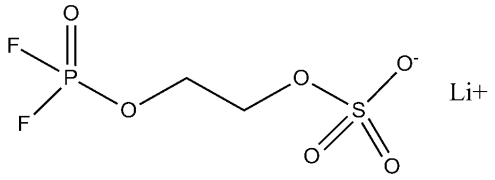
[0054]

[0055] [화학식 1-2]



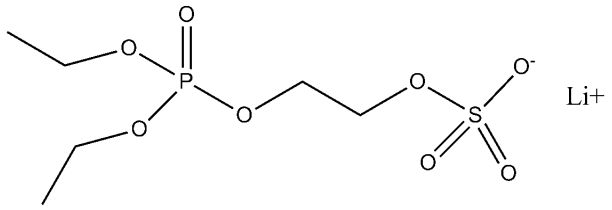
[0056]

[0057] [화학식 1-3]



[0058]

[0059] [화학식 1-4]

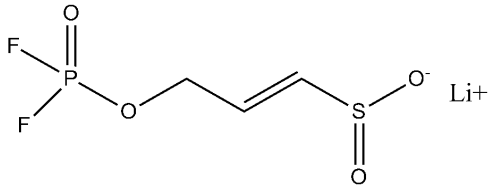


[0060]

[0062] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 상기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화합물들은 할로겐인 불소 원자가 치환되어 있어, 전극의 표면에 피막이 잘 형성될 수 있으며, 형성되는 피막의 전도도 또한 높아질 수 있다. 또한, 형성된 피막 내에 불화리튬(LiF)과 같은 무기계 성분이 증가하게 되어, 피막이 안정적으로 형성될 수 있다.

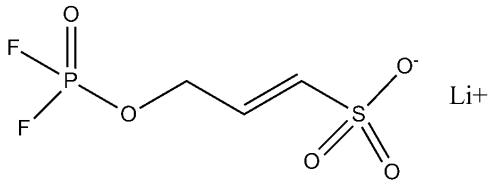
[0064] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1 및 2-2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0065] [화학식 2-1]



[0066]

[0067] [화학식 2-2]



[0068]

[0069] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물들은 음극 표면에 피막을 형성할 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 더 포함하고 있어, SEI 피막의 형성 효과가 우수하다.

[0071] **리튬 이차 전지용 비수 전해액**

[0072] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 비수 전해액에 대해 설명한다.

[0073] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 비수 전해액은 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함한다.

[0074] 이때, 상기 첨가제는 상술한 내용과 동일하다. 한편, 상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해액 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.15 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 포함될 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 상기 범위 내로 포함되면, 양 전극에 SEI 피막이 안정적으로 유지될 수 있고, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있으며, 리튬 이차 전지용 비수 전해액 내의 용해도가 일정 수준 이상으로 유지되어 반응하지 않는 잔류 첨가제에 의하여 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다.

[0075] 상기 리튬염은 리튬 이차전지 내에서 전해질 염으로서 사용되는 것으로서, 이온을 전달하기 위한 매개체로서 사용되는 것이다. 통상적으로, 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, CF_3SO_3Li, $LiC(CF_3SO_2)_3$, LiC_4BO_8, LiTFSI, LiFSI, 및 $LiClO_4$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $LiPF_6$ 또는 LiFSI를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 이때, 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 적절한 이온전도성과 점도를 위하여, 전해질 내에 0.5 내지 3 M의 농도, 바람직하게는 0.8 내지 2.5 M의 농도, 보다 바람직하게는 0.8 내지 2 M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬염이 상기 농도 범위로 포함되는 경우, 전극의 함침성이 일정 수준 이상으로 유지될 수 있으며, 전지의 충방전이 원활하게 이루어질 수 있다.

[0077] 또한, 상기 유기용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기용매로는, 예를 들면 선형 카보네이트 화합물, 환형 카보네이트 화합물, 에테르 화합물 또는 에스테르 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0078] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트 및 2,3-펜틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 특히, 상기 카보네이트 화합물 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0080] 상기 에테르 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 상기 에스테르 화합물로는 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP), n-프로

필 프로피오네이트, iso-프로필 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, iso-부틸 프로피오네이트 및 tert-부틸 프로피오네이트로 이루어진 군에서 선택된 선형 에스테르; 및 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤, ε-카프로락톤와 같은 환형 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 본 발명에 있어서, 바람직하게는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있고, 상기 혼합 비율은 10:90 내지 40:60, 보다 바람직하게는 20:80 내지 40:60일 수 있다. 상기와 같이 화합물을 혼합하여 유기용매로서 사용하는 경우, 적절한 이온전도도를 가지는 비수전해액을 제공할 수 있어 전지 내 리튬 이온의 이동성이 개선될 수 있고, 전지의 안전성이 향상될 수 있다.

[0084] **<리튬 이차 전지>**

[0086] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다. 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 포함한다. 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해액에 대해서는 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0088] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차 전지 제조에 통상적으로 사용되는 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0090] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 합제 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0091] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0092] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Mn_{Y1}O_2$(여기에서, 0<Y1<1), $LiMn_{2-z1}Ni_{z1}O_4$(여기에서, 0<Z1<2) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y2}Co_{Y2}O_2$(여기에서, 0<Y2<1) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y3}Mn_{Y3}O_2$(여기에서, 0<Y3<1), $LiMn_{2-z2}Co_{z2}O_4$(여기에서, 0<Z2<2) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$(여기에서, 0<p1<1, 0<q1<1, 0<r1<1, p1+q1+r1=1) 또는 $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$(여기에서, 0<p2<2, 0<q2<2, 0<r2<2, p2+q2+r2=2) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{S1})O_2$(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p3, q3, r3 및 s1은 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, 0<p3<1, 0<q3<1, 0<r3<1, 0<s1<1, p3+q3+r3+s1=1이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0093] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0094] 상기 양극 활물질은 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 85 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0095] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에

틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0096] 상기 바인더는 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0097] 상기 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 쉐브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[0098] 상기 도전재는 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0099] 상기 용매는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매 100 중량부에 대하여 양극 활물질, 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분이 20 내지 100 중량부, 바람직하게는 25 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 30 내지 100 중량부가 되도록 포함될 수 있다.

[0101] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 합제 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0102] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0103] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[0104] 상기 음극 활물질은 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 85 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0105] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0106] 상기 바인더는 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0107] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0108] 상기 도전재는 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 보다 바람

직하게는 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0109] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매 100 중량부에 대하여 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분이 50 내지 150 중량부, 바람직하게는 50 내지 140 중량부, 보다 바람직하게는 50 내지 130 중량부가 되도록 포함할 수 있다.

[0111] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체(폴리에틸렌), 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0114] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다.

[0116] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[0118] **[실시예]**

[0119] **1. 실시예 1**

[0120] **(1) 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조**

[0121] 에틸렌 카보네이트 (EC)과 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 (부피%)의 비율로 혼합한 후 $LiPF_6$가 1M 농도가 되도록 용해시켜 유기용매를 제조한다. 이후, 상기 유기용매 99g에 첨가제로서 상기 화학식 1-1의 화합물을 1.0g 첨가한 후, 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 제조하였다.

[0122] **(2) 양극 제조**

[0123] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부에 양극 활물질 ($Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$):도전재(카본 블랙):바인더(폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 90:5:5 중량%의 비율로 혼합한 고형분 40 중량부를 첨가하여 양극 합제 슬러리를 제조하였다. 이후 상기 양극 합제 슬러리를 두께가 100㎛인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고 건조한 뒤 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0124] **(3) 음극 제조**

[0125] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부에, 음극 활물질로 천연 흑연 및 SiO_x ($0 \leq x \leq 1$), 도전재(카본 블랙), 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 90:5:3:2 중량%의 비율로 혼합한 고형분 100 중량부를 첨가하여 음극 합제 슬러리를 제조하였다. 이후 상기 음극 합제 슬러리를 두께가 90㎛인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고 건조한 뒤 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0126] **(4) 리튬 이차 전지 제조**

[0127] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 이를 파우치형 전지 케이스에 넣고 상기 제조된 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 주액한 후 밀봉하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0128]

[0129] **2. 실시예 2**

[0130] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 화학식 1-2의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액

및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0132] 3. 실시예 3

[0133] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 화학식 1-3의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0135] 4. 실시예 4

[0136] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 화학식 1-4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0138] 5. 실시예 5

[0139] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 화학식 2-1의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0141] 6. 실시예 6

[0142] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 화학식 2-2의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0144] [비교예]

[0145] 1. 비교예 1

[0146] 첨가제를 사용하지 않고, 에틸렌 카보네이트 (EC)과 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 (vol%)의 비율로 혼합한 뒤, $LiPF_6$가 1M 농도가 되도록 용해시켜 제조된 유기용매 100g을 리튬 이차 전지용 비수 전해액으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0148] 2. 비교예 2

[0149] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 $LiPO_2F_2$를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0151] 3. 비교예 3

[0152] 상기 실시예 1에서 리튬 이차 전지용 비수 전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1-1의 화합물 대신 Methyl ethanesulfonate(MES)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0154] 4. 비교예 4

[0155] 에틸렌 카보네이트 (EC)과 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 (vol%)의 비율로 혼합한 후 $LiPF_6$가 1M 농도가 되도록 용해시켜 유기용매 98.0g을 제조한 후, 첨가제로 $LiPO_2F_2$를 1.0g, Methyl ester sulfate(MES)를 1.0g 사용하여 리튬 이차 전지용 비수 전해액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0157] [실험예]

[0158] 1. 실험예 : 고온 저장 성능 측정

[0159] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 각각의 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다(초기 방전 용량). 이어서 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 60℃에서 2주간 보관 후 파우치형 전지의 두께를 측정하여 두께 증가량을 확인하였다.

[0160] 이후 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하여 그 방전량을 측정하였다(잔존 방전량). 다시 0.8C rate, 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전, 0.5C 3.0V 방전하여 방전량을 측정하였다(회복 방전량). 이때, 측정된 두께 증가량, 잔존 방전량 및 회복 방전량을 하기 표 1에 기재하였다. 한편, 잔존 방전량과 회복 방전량은 초기 방전 용량 대비 %로 나타내었다.

표 1

[0162]

	유기용매 함량(g)	첨가제		두께 증가량 (%)	잔존 방전량 (%)	회복 방전량 (%)
		화합물	함량(g)			
실시예1	99.0	1-1	1.0	105	90	97
실시예2	99.0	1-2	1.0	106	89	95
실시예3	99.0	1-3	1.0	108	90	97
실시예4	99.0	1-4	1.0	108	91	95
실시예5	99.0	2-1	1.0	103	95	97
실시예6	99.0	2-2	1.0	107	88	93
비교예1	100	-	-	133	76	83
비교예2	99.0	$LiPO_2F_2$	1.0	125	78	83
비교예3	99.0	MES	1.0	112	81	88
비교예4	98.0	$LiPO_2F_2$, MES	1.0, 1.0	115	80	85

[0163] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예 1 내지 6의 이차 전지는 고온에서의 사이클이 진행되어도 용량이 유지되어, 첨가제가 포함되지 않는 비교예 1의 이차 전지와 비교하여 잔존 방전량과 회복 방전량이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0164] 한편 헤테로 원자인 인 원자(P) 또는 황 원자(S)가 치환된 작용기만을 포함하고 있는 첨가제를 사용한 비교예 2 또는 비교예 3의 이차 전지보다도 잔존 방전량과 회복 방전량이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0165] 나아가, 서로 다른 종류의 헤테로 원자가 치환된 작용기를 포함하는 2종의 첨가제를 혼합하여 사용하는 비교예 4의 이차 전지보다도 실시예 1 내지 6의 이차 전지의 잔존 방전량 및 회복 방전량이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0167] **2. 실험예: 사이클 용량 유지율 측정**

[0168] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 각각의 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다. 이어서 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut-off 충전을 실시하고, 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하는 것을 1회 cycle로 하여 200회 cycle 실시 후의 사이클 용량 유지율(retention, %)을 1회 cycle 용량에 대비하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0170]

	용량 유지율 (%)
실시예1	85
실시예2	84
실시예3	84
실시예4	85
실시예5	88
실시예6	85
비교예1	63
비교예2	74
비교예3	68
비교예4	70

[0171] 상기 표 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예 1 내지 6의 이차 전지는 비교예 1 내지 4의 이차 전지보다 사이클 용량 유지율이 더 높은 것을 확인할 수 있고, 수명 특성이 더 개선된 것을 확인할 수

있다.