(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 7 월 28 일 (28.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/158702 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/018321

(22) 국제출원일: 2021 년 12 월 6 일 (06.12.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0008873 2021 년 1 월 21 일 (21.01.2021) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 서강대학교 산학협력단 (**SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION**) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이태진 (**LEE, Tae Jin**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 문봉진 (**MOON, Bongjin**); 04107 서울시 마포구 백범로 35, Seoul (KR). 방영찬 (**BANG, Youngchan**); 04107 서울시 마포구 백범로 35, Seoul (KR). 조원석 (**CHO, Wonseok**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김수진 (**KIM, Soojin**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김상훈 (**KIM, Sanghoon**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박인준 (**PARK, Injun**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 우명희 (**WOO, Myungheui**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이준용 (**LEE, Junyong**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 정혜정 (**JEONG, Hyejeong**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).

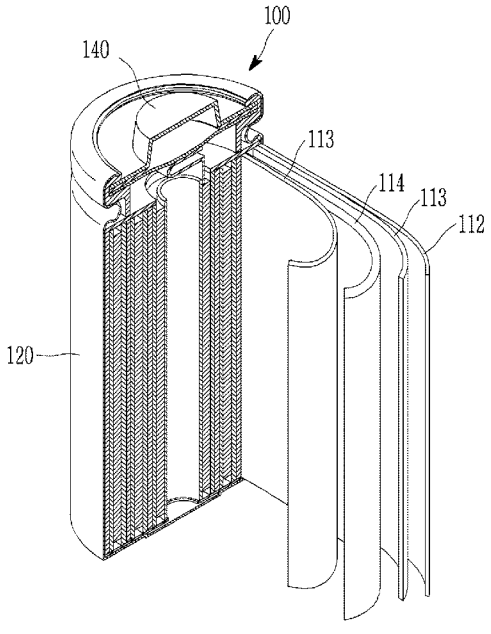
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** ADDITIVE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND LITHIUM BATTERY WHICH COMPRISE SAME

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

(57) **Abstract:** Provided are an additive represented by chemical formula 1, and a lithium secondary battery electrolyte and a lithium secondary battery which comprise same. The details of formula 1 are the same as those described in the specification.

(57) **요약서:** 화학식 1 로 표현되는 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 화학식 1에 대한 상세 내용은 명세서에 기재한 바와 같다.



WO 2022/158702 A1

[다음 쪽 계속]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 본 기재는 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 종래 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 노트북이나 핸드폰, 전동공구, 전기자전거용으로 상품화되고 있으며, 추가적인 에너지 밀도 향상을 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[3] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.

[4] 특히, 전해액은 리튬염이 용해된 유기 용매를 사용하고 있으며, 이러한 전해액은 리튬 이차 전지의 안정성 및 성능을 결정하는데 중요하다.

[5] 전해액의 리튬염으로 가장 많이 사용되고 있는 $LiPF_6$는 전해액의 유기 용매와 반응하여 용매의 고갈을 촉진시키고 다량의 가스를 발생시키는 문제를 가지고 있다. $LiPF_6$가 분해되면 LiF 와 PF_5를 생성하고, 이는 전지에서 전해액 고갈을 야기하며 고온 성능 열화 및 안전성에 취약한 결과를 초래한다.

[6] 이에, 장기 충방전 조건 및/또는 고온 조건에서도 성능 저하 없이 안전성이 향상된 전해액이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 일 구현예는 장기 충방전 조건 및/또는 고온 조건에서도 안정성이 개선된 첨가제를 제공하는 것이다.

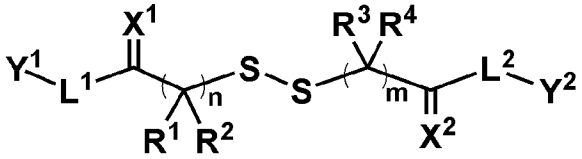
[8] 다른 일 구현예는 상기 첨가제를 적용함으로써 수명 특성, 고온 안전성 및 고온 신뢰성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[9] 또 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12] 

[13] 상기 화학식 1에서,

[14] X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 O 또는 S이고,

[15] L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O, S, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

[16] R^1 내지 R^4은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[17] Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이며,

[18] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 20 중 어느 하나의 정수이다.

[19] 일 예로 상기 L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O 또는 S 일 수 있다.

[20] 일 예로 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

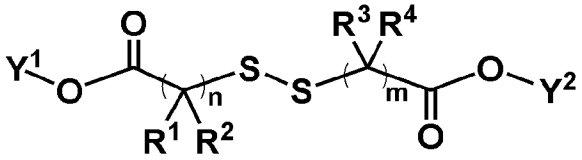
[21] 구체적인 일 예로 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

[22] 예컨대 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기일 수 있다.

[23] 일 예로 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10 중 어느 하나의 정수일 수 있다.

[24] 본 발명의 일 구현예에서 상기 화학식 1은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다.

[25] [화학식 1A]

[26] 

[27] 상기 화학식 1A에서, Y^1, Y^2, R^1 내지 R^4, n 및 m은 전술한 바와 같다.

[28] 본 발명의 다른 일 구현예는 비수성 유기 용매, 리튬염 및 전술한 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[29] 상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[30] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[31] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 5로 표현되는 리튬 복합 산화물일 수 있다.

[32] [화학식 5]

[33] $Li_xM^1_yM^2_zM^3_{1-y-z}O_2$

[34] 상기 화학식 5에서,

[35] $0.5\leq x\leq 1.8$, $0<y\leq 1$, $0\leq z\leq 1$, $0\leq y+z\leq 1$, M^1, M^2 및 M^3은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[36] 일 예로, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 5-1 또는 화학식 5-2로 표현되는 리튬 복합 산화물일 수 있다.

[37] [화학식 5-1]

[38] $Li_{x1}Ni_{y1}Co_{z1}Al_{1-y1-z1}O_2$

[39] 상기 화학식 5-1에서,

[40] $1\leq x1\leq 1.2$, $0<y1<1$, 그리고 $0<z1<1$이고,

[41] [화학식 5-2]

[42] $Li_{x2}Ni_{y2}Co_{z2}Mn_{1-y2-z2}O_2$

[43] 상기 화학식 5-2에서,

[44] $1\leq x2\leq 1.2$, $0<y2<1$, 그리고 $0<z2<1$이다.

발명의 효과

[45] 안전성이 개선된 첨가제를 적용함으로써 장기 충/방전 또는 고온 방치 후 전지의 내부 저항 상승을 억제하고, 전압 강하를 억제하여 수명 특성 및 고온 저장 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[46] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.

[47] 도 2는 일 실시예에 따른 첨가제의 1H NMR 스펙트럼이다.

[48] 도 3은 일 실시예에 따른 첨가제의 13C NMR 스펙트럼이다.

[49] 도 4는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 상온 충방전 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

[50] 도 5는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지를 60 ℃에서 20일간 방치한 후 저항 증가율 및 전지의 용량 회복율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[51] <부호의 설명>

[52] 100: 리튬 이차 전지

[53] 112: 음극

[54] 113: 세퍼레이터

[55] 114: 양극

[56] 120: 전지 용기

[57] 140: 봉입 부재

[58]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[59] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[60] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로겐기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C10 플루오로알킬기, 시아노기, 또는 이들의 조합으로 치환된 것을 의미한다.

[61] 본 발명의 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로겐기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로겐기, C1 내지 C20 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로겐기, C1 내지 C5 알킬기, C6 내지 C18 아릴기, C1 내지 C5 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 시아노기, 할로겐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 트리플루오로메틸기 또는 나프틸기로 치환된 것을 의미한다.

[62] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지,

리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

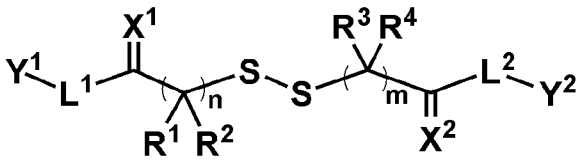
[63] 여기서는 리튬 이차 전지의 일 예로 원통형 리튬 이차 전지를 예시적으로 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

[64]

[65] 이하, 일 구현예에 따른 첨가제에 대해 설명한다.

[66] 본 발명의 일 구현예에 따른 첨가제는 하기 화학식 1로 표현된다.

[67] [화학식 1]

[68] 

[69] 상기 화학식 1에서,

[70] X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 O 또는 S이고,

[71] L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O, S, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

[72] R^1 내지 R^4은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[73] Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이며,

[74] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 20 중 어느 하나의 정수이다.

[75] 본 발명의 일 구현예에 따른 첨가제는 비스카보닐계 또는 비스티오카보닐계

화합물이 디설파이드 링커에 의해 연결되는 구조를 갖는다.

[76] 이러한 화합물은 디설파이드 링커를 중심으로 2개의 잔기로 분해될 수 있다.

[77] 이들은 양극 및 음극의 표면에 각각 피막을 형성함으로써 장기 충/방전 또는 고온 저장 시 피막에서의 저항 증가를 억제하고 피막 안정성을 향상시켜 사이클 수명 특성, 고온 수명 및 열 안전성 특성이 개선되는 효과를 나타낼 수 있다.

[78] 일 예로 상기 상기 L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O 또는 S 일 수 있다.

[79] 일 예로 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

[80] 구체적인 일 예로 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

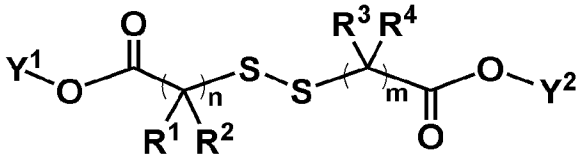
[81] 예컨대 상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기일 수 있다.

[82] 일 예로 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10 중 어느 하나의 정수일 수 있다.

[83] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다.

[84] [화학식 1A]

[85]



[86] 상기 화학식 1A에서, Y^1, Y^2, R^1 내지 R^4, n 및 m은 전술한 바와 같다.

[87] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 비수성 유기 용매, 리튬염 및 전술한 첨가제를 포함한다.

[88] 상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 예컨대 0.1 중량% 내지 3.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[89] 첨가제의 함량 범위가 상기와 같은 경우 장기 충/방전 또는 고온에서의 저항 증가를 방지하여 수명 특성 및 고온 저장 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[90] 즉, 상기 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 고온 저장 특성이 저하되는 문제점이 있고, 5.0 중량%를 초과하는 경우 계면 저항 증가로 수명이 저하되는 문제점이 있다.

[91] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[92] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[93] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[94] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

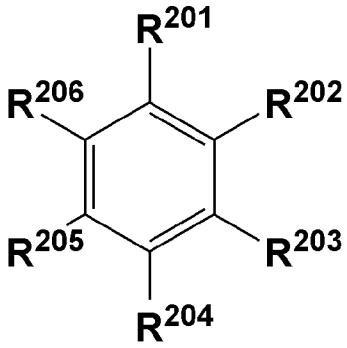
[95] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[96] 상기 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[97] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[98] [화학식 3]

[99]



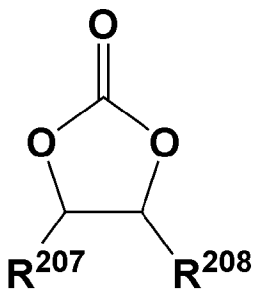
[100] 상기 화학식 3에서, R^{201} 내지 R^{206}은 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[101] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[102] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트 또는 하기 화학식 4의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[103] [화학식 4]

[104]



[105] 상기 화학식 4에서, R^{207} 및 R^{208}은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{207} 및 R^{208} 중 적어도 하나는 할로겐기, 시아노기(CN),

니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{207} 및 R^{208}가 모두 수소는 아니다.

[106] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[107] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiDFOP, LiDFOB, $LiPO_2F_2$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $Li(FSO_2)_2N$(리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[108] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[109] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체에 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하며, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함한다.

[110] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

[111] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 적어도 1종을 사용할 수 있다.

[112] 물론 상기 복합 산화물의 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 복합 산화물과 코팅층을 갖는 복합 산화물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지

않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[113] 양극 활물질은 예컨대 하기 화학식 5로 표현되는 리튬 복합 산화물 중 1종 이상일 수 있다.

[114] [화학식 5]

[115] $Li_xM^1_yM^2_zM^3_{1-y-z}O_2$

[116] 상기 화학식 5에서,

[117] $0.5\leq x\leq 1.8$, $0<y\leq 1$, $0\leq z\leq 1$, $0\leq y+z\leq 1$, M^1, M^2 및 M^3은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[118] 일 실시예에서 상기 M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Ni 또는 Co 일 수 있고, 상기 M^3은 Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속일 수 있다.

[119] 구체적인 일 실시예에서 상기 M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Ni 또는 Co 일 수 있고, 상기 M^3은 Mn 또는 Al일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[120] 더욱 구체적인 일 실시예에서 상기 양극 활물질은 하기 화학식 5-1 또는 화학식 5-2로 표현되는 리튬 복합 산화물일 수 있다.

[121] [화학식 5-1]

[122] $Li_{x1}Ni_{y1}Co_{z1}Al_{1-y1-z1}O_2$

[123] 상기 화학식 5-1에서,

[124] $1\leq x1\leq 1.2$, $0<y1<1$, 그리고 $0<z1<1$이고,

[125] [화학식 5-2]

[126] $Li_{x2}Ni_{y2}Co_{z2}Mn_{1-y2-z2}O_2$

[127] 상기 화학식 5-2에서,

[128] $1\leq x2\leq 1.2$, $0<y2<1$, 그리고 $0<z2<1$이다.

[129] 일 예로, 상기 화학식 5-1에서, $1\leq x1\leq 1.2$, $0.5\leq y1<1$, 그리고 $0<z1\leq 0.5$일 수 있다.

[130] 구체적인 일 예로, 상기 화학식 5-1에서, $1\leq x1\leq 1.2$, $0.6\leq y1<1$, 그리고 $0<z1\leq 0.5$일 수 있다.

[131] 더욱 구체적인 일 예로, 상기 화학식 5-1에서, $1\leq x1\leq 1.2$, $0.7\leq y1<1$, 그리고 $0<z1\leq 0.5$일 수 있다.

[132] 예컨대, 상기 화학식 5-1에서, $1\leq x1\leq 1.2$, $0.8\leq y1<1$, 그리고 $0<z1\leq 0.5$일 수 있다.

[133] 일 예로, 상기 화학식 5-2에서, $1\leq x2\leq 1.2$, $0.3\leq y2<1$, 그리고 $0.3\leq z2<1$일 수 있다.

[134] 구체적인 일 예로, 상기 화학식 5-2에서, $1\leq x2\leq 1.2$, $0.6\leq y2<1$, 그리고 $0.3\leq z2<1$일 수 있다.

[135] 더욱 구체적인 일 예로, 상기 화학식 5-2에서, $1\leq x2\leq 1.2$, $0.7\leq y2<1$, 그리고 $0.3\leq z2<1$일 수 있다.

[136] 예컨대, 구체적인 일 예로, 상기 화학식 5-2에서, $1\leq x2\leq 1.2$, $0.8\leq y2<1$, 그리고 $0.3\leq z2<1$일 수 있다.

[137] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[138] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 선택적으로 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때, 상기 도전재 및 바인더의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1.0 중량% 내지 5.0 중량%일 수 있다.

[139] 상기 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[140] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[141] 상기 양극 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[142] 상기 음극은 음극 집전체 및 이 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[143] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[144] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상 (flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[145] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[146] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, SiOx(0 < x < 2),

Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[147] 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[148] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.

[149] 구체적인 일 실시예에서 상기 음극 활물질은 Si계 활물질 및 탄소계 활물질을 포함하는 Si-C 복합체일 수 있다.

[150] 상기 Si-C 복합체에서 Si계 활물질의 평균 입경은 50 nm 내지 200 nm일 수 있다.

[151] 상기 Si계 활물질의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 충방전시 발생하는 부피 팽창을 억제할 수 있고, 충방전시 입자 파쇄에 의한 전도성 경로(conductive path)의 단절을 막을 수 있다.

[152] 상기 Si계 활물질은 상기 Si-C 복합체의 전체 중량에 대하여 1 내지 60 중량%로 포함될 수 있으며, 예컨대 3 내지 60 중량%로 포함될 수 있다.

[153] 구체적인 다른 일 실시예에서 상기 음극 활물질은 전술한 Si-C 복합체와 함께 결정질 탄소를 더욱 포함할 수 있다.

[154] 상기 음극 활물질이 Si-C 복합체 및 결정질 탄소를 함께 포함하는 경우, 상기 Si-C 복합체 및 결정질 탄소는 혼합물의 형태로 포함될 수 있으며, 이 경우 상기 Si-C 복합체 및 결정질 탄소는 1 : 99 내지 50 : 50의 중량비로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 Si-C 복합체 및 결정질 탄소는 5 : 95 내지 20 : 80의 중량비로 포함될 수 있다.

[155] 상기 결정질 탄소는 예컨대 흑연을 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[156] 상기 결정질 탄소의 평균 입경은 5 ㎛ 내지 30 ㎛일 수 있다.

[157] 본 명세서에서, 평균 입경은 누적 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 부피비로 50%에서의 입자 크기 (D50)일 수 있다.

[158] 상기 Si-C 복합체는 Si-C 복합체의 표면을 둘러싸는 쉘을 더 포함할 수 있으며, 상기 쉘은 비정질 탄소를 포함할 수 있다.

[159] 상기 비정질 탄소는 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[160] 상기 비정질 탄소는 탄소계 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부, 예를 들어 5 내지 50 중량부, 또는 10 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.

[161] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[162] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.

[163] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[164] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[165] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[166] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로서 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[167] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[168] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의

조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[169] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터는 다공성 기재이거나; 또는 복합 다공성 기재일 수 있다.

[170] 다공성 기재는 공극을 포함하는 기재로서 상기 공극을 통하여 리튬 이온이 이동할 수 있다. 상기 다공성 기재는 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[171] 상기 복합 다공성 기재는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재 상에 위치하는 기능층을 포함하는 형태일 수 있다. 상기 기능층은 추가적인 기능 부가가 가능하게 되는 관점에서, 예를 들면 내열층, 및 접착층 중 적어도 하나일 수 있으며, 예컨대 상기 내열층은 내열성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다.

[172] 또한, 상기 접착층은 접착성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다.

[173] 상기 필러는 유기 필러이거나 무기 필러일 수 있다.

[174] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 음극(112)과 대향하여 위치하는 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

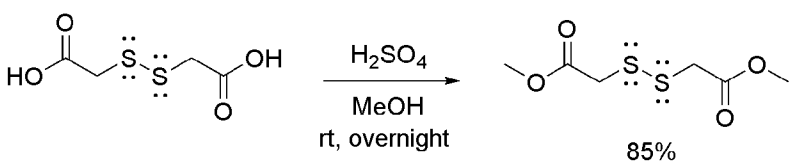
발명의 실시를 위한 형태

[175] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[176] <u>첨가제의 합성</u>

[177] <u>**합성예: 화합물 (1)의 합성**</u>

[178] [반응식 1]

[179] 

[180] 디티오글리콜릭산 메틸에스터(Dithioglycolic acid methyl ester)

디티오글리콜릭산 (1.0 eq)을 100 mL 메탄올에 녹인 뒤, 0.5 mL 황산을 첨가한다. 반응 혼합물을 상온에서 약 12시간 가량 교반한다. 반응이 끝나면 반응 혼합물을 EA로 추출하되 메탄올을 제거하기 위해 물로 수 회 씻어준다. 모은 유기층은

$MgSO_4$로 건조하고 여과한 후 남은 여액을 농축시킨 후 EA를 전개액으로 사용하여 관 크로마토그래피로 정제하였다 (수득량: 8.766 g, 수득률: 85%).

[181] 1H NMR (400 MHz, CDCl3): δ 3.77 (s, 6H), 3.59 (s, 4H); 13C NMR (400 MHz, CDCl3): δ 169.99, 52.81, 41.29

[182]

[183] **리튬 이차 전지의 제작**

[184] **실시예 1**

[185] 양극 활물질로서 $LiNi_{0.88}Co_{0.07}Al_{0.05}O_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 케첸 블랙을 각각 97:2:1의 중량비로 혼합하여, *N*-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[186] 상기 양극 활물질 슬러리를 14 ㎛ 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 110℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.

[187] 음극 활물질로서 인조흑연과 Si-C 복합체가 93:7의 중량비로 혼합된 혼합물을 사용하였으며, 음극 활물질과 스티렌-부타디엔 고무 바인더 및 카르복시메틸셀룰로오스를 각각 97:1:2의 중량비로 혼합하여, 증류수에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[188] 상기 Si-C 복합체는 인조 흑연 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 석탄계 핏치가 코팅된 것이다.

[189] 상기 음극 활물질 슬러리를 10㎛ 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다.

[190] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 25㎛의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 조립하여 전극 조립체를 제조하고 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[191] 전해액 조성은 하기와 같다.

[192] (전해액 조성)

[193] 염: $LiPF_6$ 1.5 M

[194] 용매: 에틸렌 카보네이트: 에틸메틸 카보네이트: 디메틸 카보네이트 (EC: EMC:DMC=20:10:70의 부피비)

[195] 첨가제: 상기 합성예에 따른 화합물(1) 0.1 중량%

[196] (단, 상기 전해액 조성에서 "중량%"는 전해액 전체(리튬염+비수성 유기 용매+첨가제) 함량을 기준으로 한 것이다.)

[197] **실시예 2**

[198] 첨가제로서 상기 화합물(1)을 2.0 중량% 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[199] **실시예 3**

[200] 첨가제로서 상기 화합물(1)을 5.0 중량% 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[201] **비교예 1**

[202] 첨가제가 포함되지 않은 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[203]

[204] **평가 1: 상온 충방전 사이클 특성 평가**

[205] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지를 다음과 같은 조건으로 충방전 후 사이클 특성을 평가하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[206] 25℃, 2.5V 내지 4.2V에서 0.5 C C-rate로 250 사이클 충방전을 실시하면서 방전용량의 변화, 및 직류내부저항(DC-IR: Direct current internal resistance)의 변화를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[207] 도 4는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 상온 충방전 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

[208] 도 4를 참고하면, 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1 대비 수명 특성이 보다 우수하고, 내부 저항 증가율이 낮아져 내부 저항 특성 역시 개선됨을 알 수 있다.

[209]

[210] **평가 2: 고온 저장 특성 평가**

[211] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지를 다음과 같은 조건으로 저장한 후 내부 저항 및 용량 유지율을 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[212] 고온(60℃)에서 10일 간격으로 저장한 후, SOC 50에서, 0.5 C 율속 방전 조건으로, 직류내부저항(DC-IR: Direct current internal resistance)을 측정하였다.

[213] 또한, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따라 제작된 각각의 리튬 이차 전지에 대하여, 방전 용량을 측정하였다. 이어서, 10일 간격으로 고온 저장한 후 (60℃), 0.2C로 2회 충방전을 실시하여, 두 번의 방전 용량을 측정하였다. 고온 보관전 방전 용량에 대한, 고온 저장 후, 방전 용량비를 구하여, 첫 번째 방전 용량을 용량 유지율 (retention capacity), 두 번째 방전 용량을 용량 회복율(recovery capacity)로 나타내었다.

[214] 도 5는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지를 60 ℃에서 20일간 방치한 후 저항 증가율 및 전지의 용량 회복율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[215] 도 5를 참고하면, 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1 대비 고온 저장 특성이 보다 우수함을 알 수 있다.

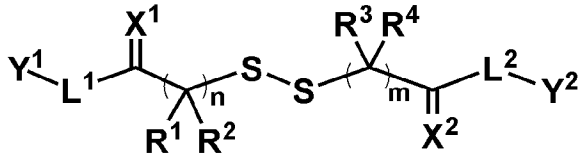
[216]

[217] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 O 또는 S이고,

L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O, S, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

R^1 내지 R^4은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이며,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 20 중 어느 하나의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 L^1 및 L^2는 각각 독립적으로 O 또는 S 인, 첨가제.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기인, 첨가제.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

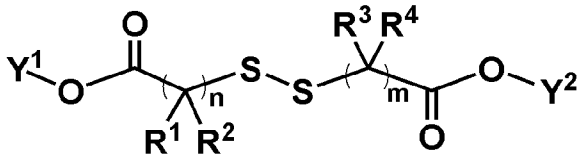
상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된

C1 내지 C10 아실기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기인, 첨가제.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 Y^1 및 Y^2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 아실기인, 첨가제.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10 중 어느 하나의 정수인, 첨가제.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화학식 1A로 표시되는 것인, 첨가제:
[화학식 1A]



상기 화학식 1A에서,
Y^1, Y^2, R^1 내지 R^4, n 및 m은 제1항에 정의한 바와 같다.

[청구항 8] 비수성 유기 용매,
리튬염, 및
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 첨가제
를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 함량으로 포함되는 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 10] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
제8항의 전해액
을 포함하는 리튬 이차 전지.

[청구항 11] 제10항에서,
상기 양극 활물질은 하기 화학식 5로 표현되는 것인, 리튬 이차 전지:
[화학식 5]
$Li_xM^1_yM^2_zM^3_{1-y-z}O_2$
상기 화학식 5에서,
$0.5\leq x\leq 1.8$, $0<y\leq 1$, $0\leq z\leq 1$, $0\leq y+z\leq 1$, M^1, M^2 및 M^3은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나이다.

[청구항 12] 제10항에서,
상기 양극 활물질은 하기 화학식 5-1 또는 화학식 5-2로 표현되는 리튬

복합 산화물인, 리튬 이차 전지:

[화학식 5-1]

$Li_{x1}Ni_{y1}Co_{z1}Al_{1-y1-z1}O_2$

상기 화학식 5-1에서,

$1 \leq x1 \leq 1.2$, $0 < y1 < 1$, 그리고 $0 < z1 < 1$이고,

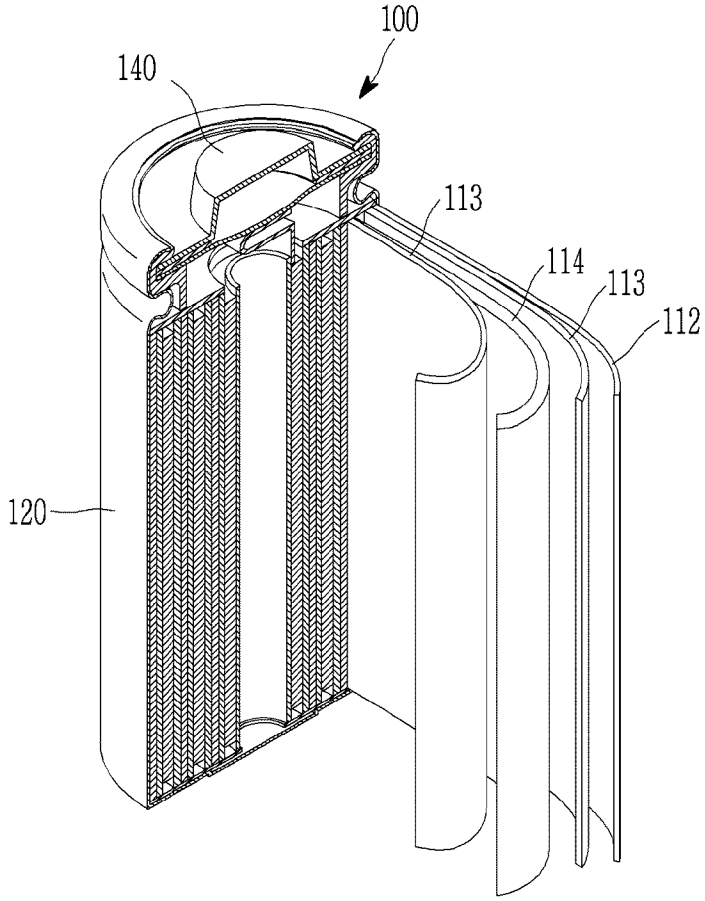
[화학식 5-2]

$Li_{x2}Ni_{y2}Co_{z2}Mn_{1-y2-z2}O_2$

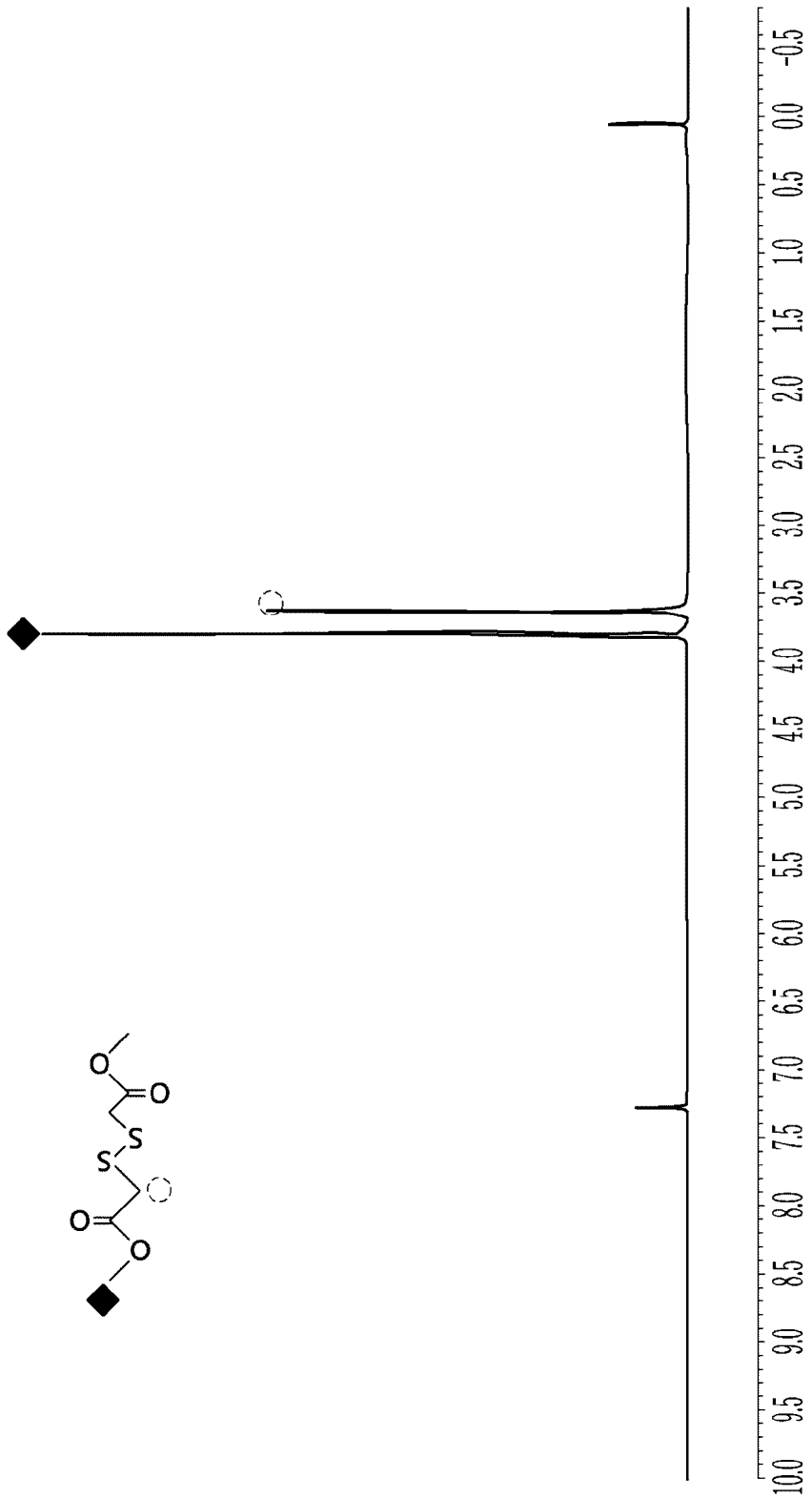
상기 화학식 5-2에서,

$1 \leq x2 \leq 1.2$, $0 < y2 < 1$, 그리고 $0 < z2 < 1$이다.

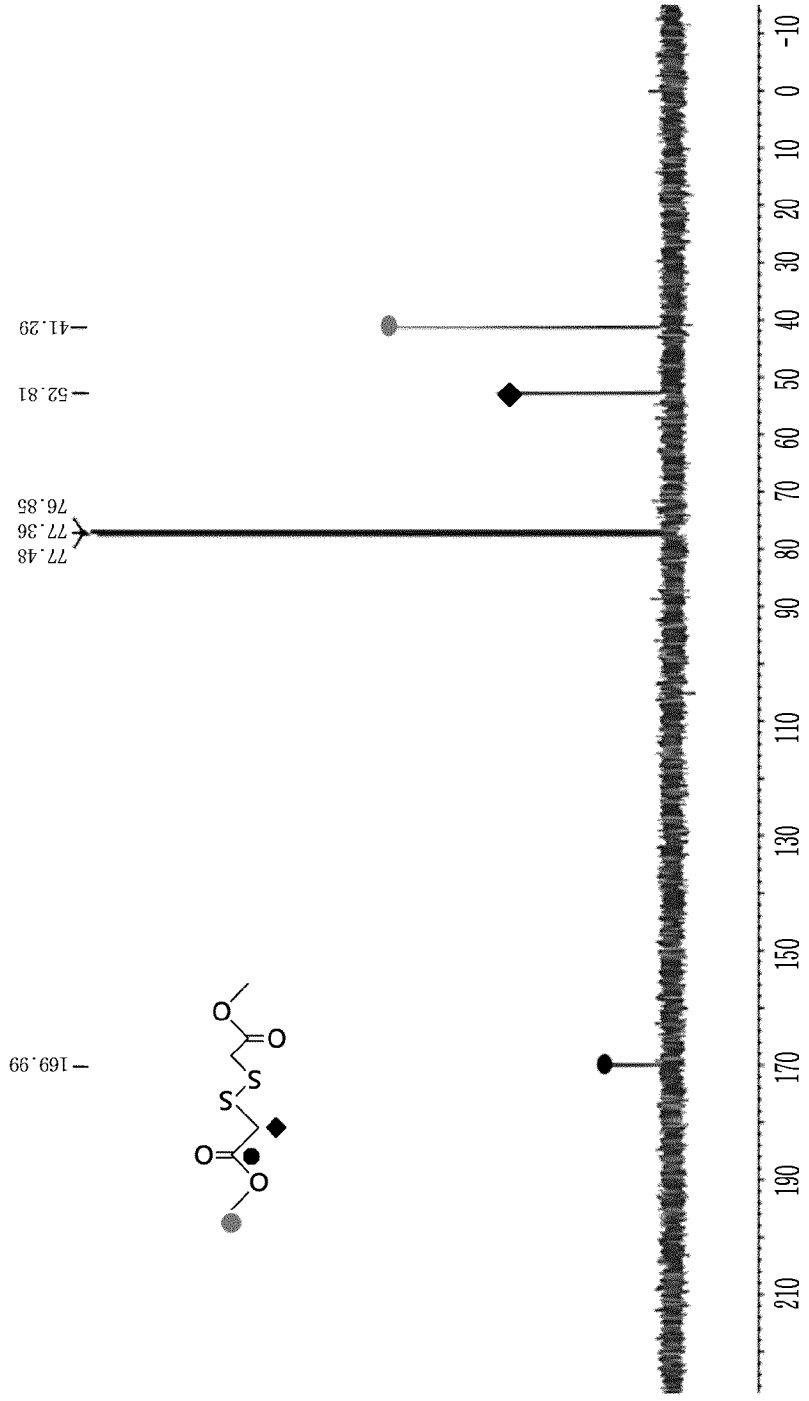
[도1]



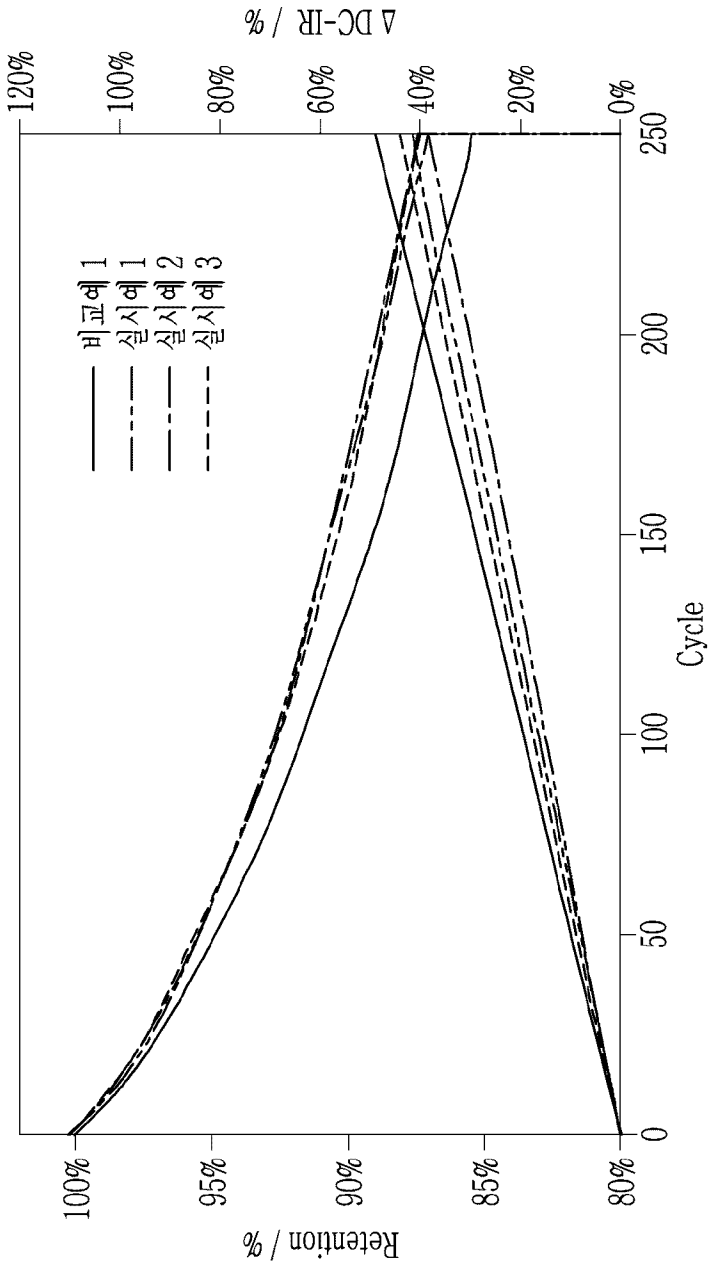
[도2]


O
O
S
S
O
O
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

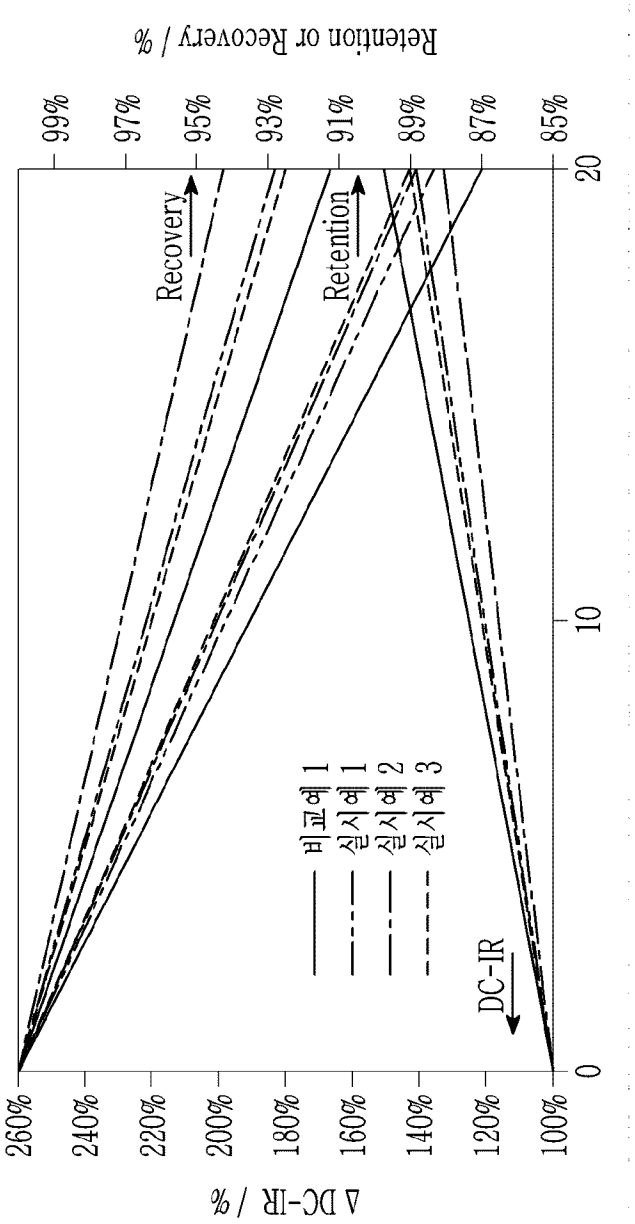
[도3]


41.29
52.81
76.85
77.36
77.48
169.99
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
110
130
150
170
190
210

[도4]


Δ DC-IR / %
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
250
200
150
100
50
0
Cycle
100%
95%
90%
85%
80%
Retention / %

[도5]


Retention or Recovery / %
99%
97%
95%
93%
91%
89%
87%
85%
Recovery
Retention
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
DC-IR
0
10
20
260%
240%
220%
200%
180%
160%
140%
120%
100%
Δ DC-IR / %

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/018321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567(2010.01); C25B 3/02(2006.01); H01M 4/60(2006.01); H01M 4/62(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, CAplus) & keywords: 첨가제(additive), 전해액(electrolyte), 리튬 이차 전지 (lithium secondary battery), 디설파이드(disulfide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-027695 A (ADEKA CORPORATION) 20 February 2020 (2020-02-20) See claims 1, 8 and 9; and page 16.	1-12
A	JP 55-128591 A (OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO KK) 04 October 1980 (1980-10-04) See claim 1; and column 6, lines 1-9.	1-12
A	WANG, N. et al. L-cystine additive in the negative electrolyte of vanadium redox flow battery for improving electrochemical performance. Ionics. 2019, vol. 25, pp. 221-229. See abstract; and formula 1.	1-12
A	WO 2016-205407 A1 (BIOSOLAR, INC. et al.) 22 December 2016 (2016-12-22) See claims 1 and 7.	1-12
A	TORII, S. et al. Electrosynthesis of heteroatom-heteroatom bonds. 4. direct cross-coupling of dialkyl (or diaryl) phosphites with disulfides by a sodium bromide promoted electrolytic procedure. The journal of organic chemistry. 1979, vol. 44, no. 16, pp. 2938-2941. See entire document.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 2022	**14 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/018321

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-027695 A	20 February 2020	None	
JP 55-128591 A	04 October 1980	JP 5643387 B2	12 October 1981
WO 2016-205407 A1	22 December 2016	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/018321

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567(2010.01); C25B 3/02(2006.01); H01M 4/60(2006.01); H01M 4/62(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus) & 키워드: 첨가제(additive), 전해액(electrolyte), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 디설파이드(disulfide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2020-027695 A (ADEKA CORPORATION) 2020.02.20 청구항 1, 8, 9; 페이지 16	1-12
A	JP 55-128591 A (OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO KK) 1980.10.04 청구항 1; 컬럼 6, 라인 1-9	1-12
A	WANG, N. 등, "L-cystine additive in the negative electrolyte of vanadium redox flow battery for improving electrochemical performance", Ionics, 2019, 제25권, 페이지 221-229 초록; 도식 1	1-12
A	WO 2016-205407 A1 (BIOSOLAR, INC. 등) 2016.12.22 청구항 1, 7	1-12
A	TORII, S. 등, "Electrosynthesis of heteroatom-heteroatom bonds. 4. direct cross-coupling of dialkyl (or diaryl) phosphites with disulfides by a sodium bromide promoted electrolytic procedure", The journal of organic chemistry, 1979, 제44권, 제16호, 페이지 2938-2941 전체 문헌	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년03월14일(14.03.2022)	**2022년03월14일(14.03.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/018321

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2020-027695 A	2020/02/20	없음	
JP 55-128591 A	1980/10/04	JP 5643387 B2	1981/10/12
WO 2016-205407 A1	2016/12/22	없음	