

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 17일 (17.01.2019) WIPO | PCT

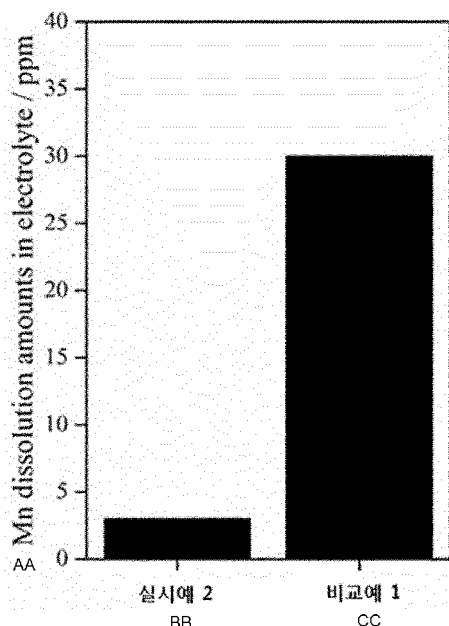


(10) 국제공개번호
WO 2019/013502 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *C07D 341/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007730
- (22) 국제출원일: 2018년 7월 6일 (06.07.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0089774 2017년 7월 14일 (14.07.2017) KR
10-2018-0077559 2018년 7월 4일 (04.07.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현승 (KIM, Hyun Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유성훈 (YU, Sung Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION ADDITIVE, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY, COMPRISING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION ADDITIVE

(54) 발명의 명칭: 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지



AA ... Mn dissolution amounts in electrolyte/ppm
BB ... Example 2
CC ... Comparative Example 1

(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte solution additive, non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery, comprising the non-aqueous electrolyte solution additive and, specifically, to a non-aqueous electrolyte solution additive comprising compounds based on cyclic sulfur structures, and a secondary battery capable of improving low voltage failures due to metal elution, by comprising the non-aqueous electrolyte solution additive.

(57) 요약서: 본 발명은 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 환형 황 구조 기반의 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제와, 이를 포함함으로써, 금속 용출에 의한 저전압 불량을 개선할 수 있는 이차전지에 관한 것이다.

(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: 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2017년 7월 14일자 한국 특허 출원 제2017-0089774호 및 2018년 7월 4일자 한국 특허 출원 제2018-0077559호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 현대 사회에서 전기 에너지에 대한 의존도는 점점 높아지고 있으며, 이에 따라 전기 에너지의 생산량은 더욱 증가하고 있다. 이러한 과정 중에 발생한 환경 문제 등의 해결을 위하여 신재생 에너지 발전이 차세대 발전 시스템으로 각광받고 있다. 신재생 에너지의 경우, 간헐적인 발전 특성을 보이기에, 전력을 안정적으로 공급하기 위해서는 대용량 전력 저장 장치가 필수적으로 요구된다. 전력 저장 장치 중 현재 상용화가 된 가장 높은 에너지 밀도를 나타내는 장치로, 이차전지 시스템인 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있다.
- [7] 리튬 이온 전지는 여러 용도에 가장 적합한 기술로서, 소형화가 가능하여 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있고, 전력 저장 장치 등과 같은 대형 디바이스에도 적용될 수도 있다.
- [8] 리튬 이온 전지는 리튬 금속을 직접 시스템에 적용하였던 초창기와는 달리, 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 전해액, 및 분리막으로 구성되어 있다.
- [9] 이중 양극의 경우 전이금속의 산화환원 반응을 통하여 에너지를 저장하게 되는데, 이는 곧 전이금속이 양극 소재에 필수적으로 포함되어야 한다는 것으로 귀결된다.
- [10] 한편, 거둬드는 충방전시 특정 양극 구조의 붕괴가 일어나 전이금속이 용출되어 전해액에 녹아 나오는 문제가 있다. 또는 양극의 작동 전위가 높아 전해액과의 부반응에 의하여 발생한 산(acid)이나 리튬염의 가수/열 분해 등으로 형성되는 산으로 인하여 전이금속이 용출되기도 한다.
- [11] 용출된 전이금속의 경우, 그 양이 실질적으로 양극의 용량을 열화시키는데 기여할 만한 수준은 아니지만, 소량이라도 음극의 열화를 야기하는데 극심한

것으로 알려졌다. 즉, 용출된 전이금속 이온이 음극에 전착되어 음극을 자가 방전시키고, 음극에 부동태 능력을 부여하는 Solid electrolyte interphase (SEI) 막을 파괴하여 추가적인 전해액 분해 반응을 촉진시키면서, 음극의 계면 저항을 증가시키는 요인으로 알려져 있다.

[12] 이러한 일련의 반응들은 전지 내의 가용 리튬 이온의 양을 감소시키기 때문에, 전지의 용량 열화에 주요 원인이 되고 있다. 뿐만 아니라 음극에 전착되는 금속 이온이 수지상으로 성장을 할 경우에, 전지의 내부 단락을 발생시키므로, 이는 곧 전지의 안전성 저하를 가져온다.

[13] 한편, 금속 용출은 초기 전극 슬러리 제조 시에 금속상 불순물이 포함된 경우에도 발생할 수 있다. 예컨대, 리튬 이온 전지에서 전극은 전극활물질과 도전제, 바인더가 함께 포함된 슬러리를 집전체 위에 도포함으로써 제조되는데, 이때 도전제의 제조 과정에서 발생된 철 또는 구리, 니켈 등과 같은 금속상 이물이 전극 제조 시에 함께 함유될 수 있다. 전극에 포함된 금속 이물은 전극에 국부적으로 과량이 존재하게 되는 경우가 많으며 이로 인하여 전지의 초기 충전 과정 중에 양극에서 과량의 금속이 용출되면서, 음극에 전착(electro-deposition)되어 수지상으로 성장하게 된다. 그 결과, 전지의 내부 단락을 발생시키거나 혹은 저전압 불량률의 원인이 되어, 생산성을 저해시키는 단점이 있다.

[14] 이에, 완전지의 성능 개선 및 저전압 불량률 개선을 위해서는, 양극에서 용출되는 전이 금속 종의 전해액 내에서의 제거나, 양극에 포함된 금속종이 용출되어 음극에 전착되는 것을 억제하는 것이 중요하다.

[15]

[16] 선행기술문헌

[17] Electrochem. Acta, 47 (2002), 1229-1239

[18] Electrochem. Commun. 58 (2015) 25-28

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전극 제조 시 포함된 금속상 이물 및 양극으로부터 용출되는 전이금속 이온을 포획(scavenging)하여, 음극 표면에서 전착되는 것을 억제할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.

[20] 또한, 본 발명은 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하고자 한다.

[21] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함함으로써, 안전성과 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

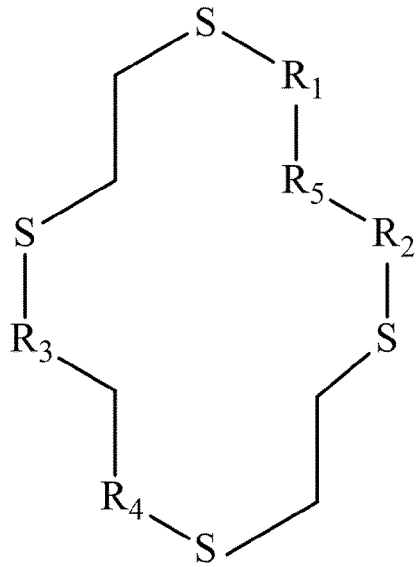
과제 해결 수단

[22] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에서,

[23] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 비수전해액 첨가제를 제공한다.

[24] (화학식 1)

[25]



[26]

[27] 상기 화학식 1에서,

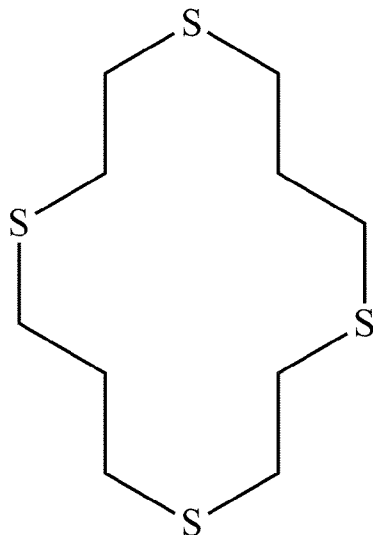
[28] R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 $C-(R)_2$ 또는 $C=O$ 이고, 이때 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[29]

[30] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[31] (화학식 1a)

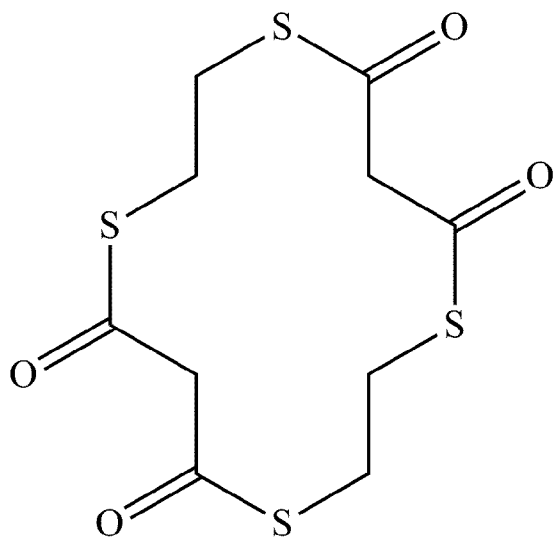
[32]



[33]

[34] (화학식 1b)

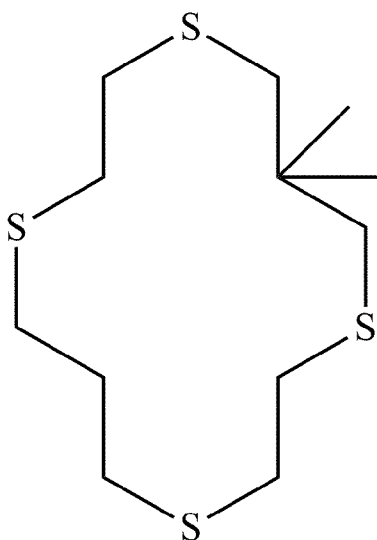
[35]



[36]

[37] (화학식 1c)

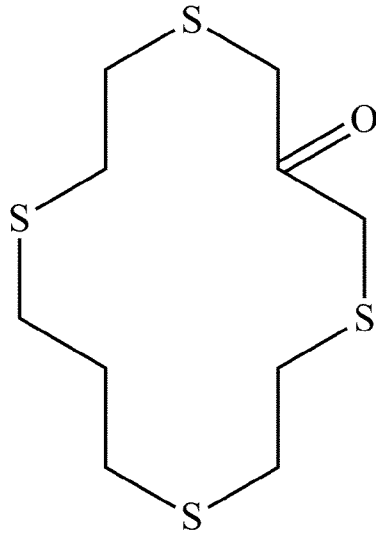
[38]



[39]

[40] (화학식 1d)

[41]



[42]

[43] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[44] 리튬염; 유기용매; 및 상기 본 발명의 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[45] 상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[46]

[47] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[48] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수전해액을 포함하되,

[49] 상기 양극은 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 및 리튬-망간계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 양극 활물질을 포함하고,

[50] 상기 비수전해액은 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액인 것인 리튬 이차전지를 제공한다.

[51] 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬-망간계 산화물을 포함할 수 있으며, 이러한 리튬-망간계 산화물은 LiMn_2O_4 일 수 있다.

발명의 효과

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 환형 황 구조 기반의 화합물을 비수전해액 첨가제로 사용함으로써, 전극 제조 시 포함된 금속상 이물 및 양극으로부터 용출되는 전이금속 이온을 포획하여 음극 표면에 전착되거나, 음극에서 환원되는 것을 억제할 수 있으므로, 금속 이온에 의한 부반응과 내부 단락 등에 의한 저전압 불량을 개선할 수 있다. 또한, 이를 포함하는 비수전해액을 이용하여 안전성과 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[53] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는

역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.

[54] 도 1은 본 발명의 실험예 1에서 시간에 따른 코인 하프셀의 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

[55] 도 2는 본 발명의 실험예 3에서 비수전해액에 대한 금속 용출 억제 효과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[56] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[57] 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.

[58]

[59] 상술한 바와 같이, 전해액에서 생성되는 불화수소(HF) 혹은 거둬들인 충방전에 따른 양극의 구조 변이 등으로 인하여 양극을 구성하는 전이금속은 쉽게 전해액으로 용출되고, 용출된 전이금속 이온은 양극에 재전착(re-deposition)되어 양극의 저항을 증가시키는 원인이 된다. 또는 전해액을 통하여 음극으로 이동된 전이금속은 음극에 전착되어 음극의 자가 방전을 야기시키고, 음극에 부동태 능력을 부여하는 SEI 막을 파괴하기 때문에, 추가적인 전해액 분해 반응을 촉진시켜 음극의 계면 저항을 증가시킨다.

[60] 이러한 일련의 반응들은 전지 내의 가용 리튬 이온의 양을 감소시키기 때문에, 전지의 용량 열화를 가져올 뿐만 아니라, 전해액 분해 반응이 수반되어 일어나기에 저항의 증가 또한 발생시키게 된다. 더욱이, 전극 구성 시 금속 불순물이 전극에 포함된 경우, 초기 충전 시에 금속 이물이 양극에서 녹아 음극 표면에서 금속 이온이 전착되게 된다. 전착된 금속 이온은 수지상으로 성장하여, 전지의 내부 단락을 발생시켜, 저전압 불량률의 원인이 된다.

[61] 본 발명에서는 이러한 열화 및 불량률 거동의 원인이 되는 용출된 금속 이온을 전지 내부에서 포획(scavenging)하여 음극 또는 양극에 전착되는 것을 방지함으로써, 이차전지의 저전압 개선 효과를 가져올 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.

[62] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액 첨가제를 포함함으로써 이차전지의 열화 거동을 억제함과 동시에, 저전압 불량률을 개선할 수 있는 비수전해액 및 안전성과 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

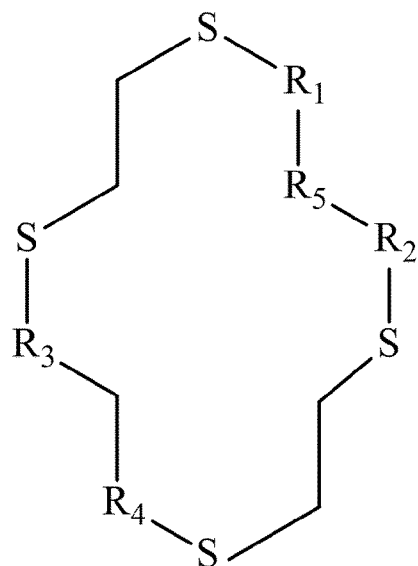
[63]

[64] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[65] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 비수전해액 첨가제를 제공한다.

[66] (화학식 1)

[67]



[68] 상기 화학식 1에서,

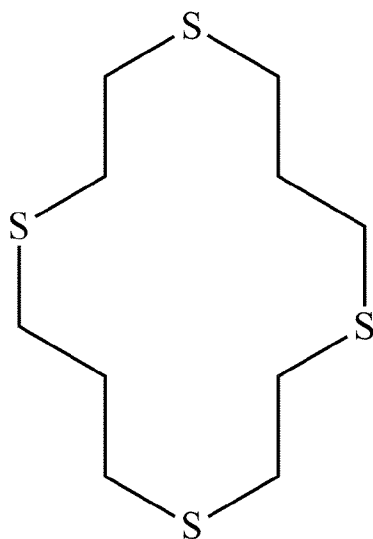
[69] R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 $C-(R)_2$ 또는 $C=O$ 이고, 이때 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[70]

[71] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[72] (화학식 1a)

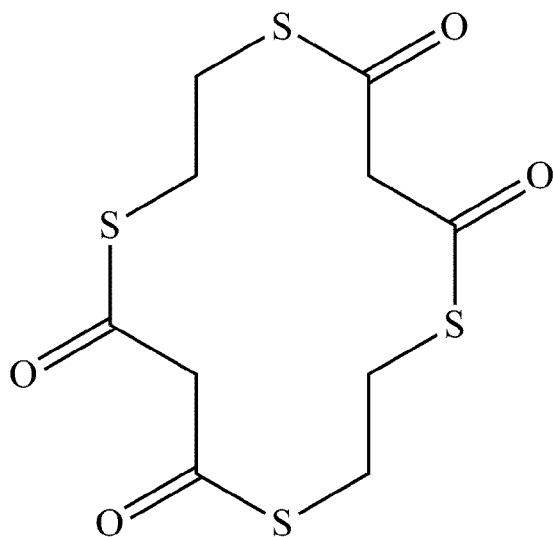
[73]



[74]

[75] (화학식 1b)

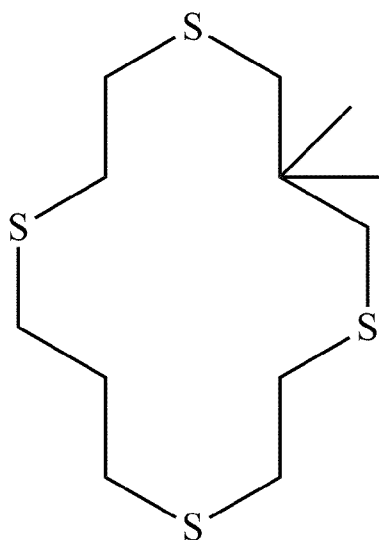
[76]



[77]

[78] (화학식 1c)

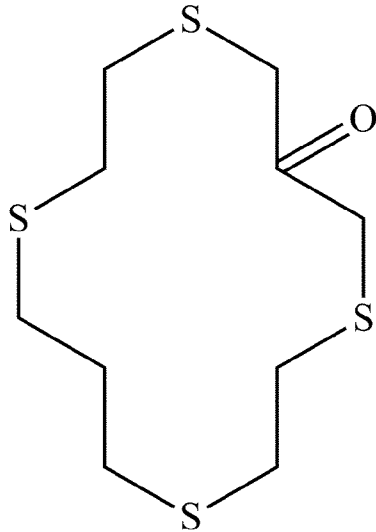
[79]



[80]

[81] (화학식 1d)

[82]



[83]

[84]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 환형 황 구조 기반의 구조를 가짐으로써, 양극재 및 불순물에서 용출되어 전해액에 용해된 전이금속 이온을 포획할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전지 내에서 용출되는 전이금속이온 종들과 크기가 유사한 캐비티(cavity)를 가지고 있는 멀티 덴테이트 (multi-dentate) 거대고리 리간드로서, 전이금속 종의 용출을 억제하지는 못하나, 전해액 내부에서 리튬 이온과 결합하기보다는 다양한 전이금속 이온과 1:1로 강하게 결합하여, 금속이온을 안정화시키므로 환원 반응을 열역학적/동역학적으로 억제할 수 있다. 따라서, 음극에 대한 금속이온의 전착을 방지하여, 음극에서 발생할 수 있는 부반응을 억제하는 효과를 구현할 수 있다.

[85]

특히, 이러한 멀티 덴테이트 리간드는 덴티시티(denticity)가 낮은 리간드에 비하여 금속 이온과의 결합력이 상당히 높아 전지 내에서의 부반응을 크게 개선할 것으로 기대된다. 즉, 상기 화합물과 결합된 금속 이온의 경우, 열역학적으로 환원되는 전위가 음의 방향으로 이동하고, 금속으로 환원될 때에, 추가적인 리간드의 탈리가 필요해지므로 반응이 동역학적으로도 느려지는 효과를 가지게 된다. 이는 곧, 음극 표면에서의 환원 반응이 어려워짐을 의미한다. 따라서, 전지의 내부 단락과 퇴화를 억제하고 방지할 수 있어 전지의 저전압 불량을 크게 개선할 수 있고, 나아가 안전성과 수명 특성을 비약적으로 개선할 수 있다.

[86]

이런 효과를 가장 잘 구현하기 위해서는 거대고리 리간드의 캐비티 크기가 리튬이온 전지에 사용되는 전이금속 이온의 크기와 유사할 필요성이 있으며, 구체적으로 상기 화합물 중에서도 화학식 1a로 표시되는 화합물이 가장 바람직하다.

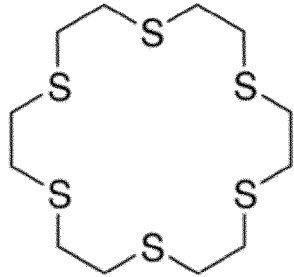
[87]

다만, 탄소수 및/또는 황 원자의 개수가 증가하여 하기 화학식 2의 화합물과 같이 본원발명의 화합물보다 고리(ring)의 크기가 거대해 지는 경우, 거대고리

리간드의 캐비티가 용출되는 전이금속이온 중, 예컨대 철, 니켈, 망간, 코발트, 구리 등의 금속이온 보다 크기 때문에, 이들과 강하게 결합하지 못하여 포획 특성이 상대적으로 낮다. 따라서, 상대적으로 저전압 개선 혹은 금속이온 용출에 의한 전지의 열화 억제 효과가 저하될 수 있다.

[88] (화학식 2)

[89]



[90]

[91] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[92] 리튬염;

[93] 유기용매; 및

[94] 본 발명의 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[95] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 3 중량%, 보다 구체적으로 0.1 중량% 내지 1 중량%의 범위로 포함될 수 있다.

[96] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 범위로 포함되는 경우, 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 첨가제의 함량이 0.05 중량% 이상이면 금속 이온을 포획할 수 있는 양이 증가하고, 첨가제의 함량이 5 중량% 이하이면 과량의 첨가제 사용에 따른 부반응, 예컨대 전해액 저항 증가를 억제할 수 있다.

[97] 따라서, 일반 비수전해액을 사용하면 양극으로부터 용출된 금속이온이 음극에서 석출되는 반면에, 본 발명과 같이 상기 환형 황 구조 기반의 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 사용하는 경우, 양극에서 용출된 금속이온과 화학식 1의 화합물이 결합하여 금속 이온을 포획함으로써, 음극에서 금속 이온이 석출되는 것을 경감시킬 수 있다. 이로써 리튬 이차전지의 충방전 효율을 향상시킬 수 있고 양호한 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 비수전해액을 구비한 리튬 이차전지는 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 용량 특성을 향상시킬 수 있다. 더 나아가 음극에서의 금속 석출에 의한 내부 단락을 억제할 수 있으므로, 저전압 불량을 개선할 수 있다.

[98] 한편, 본 명세서에서 사용되는 용어 "일반전압"은 리튬 이차전지의 충전 전압이 3.0V 내지 4.3V 미만의 범위의 영역인 경우를 의미하고, 용어 "고전압"은 충전 전압이 4.3V 내지 5.0V 범위의 영역인 경우를 의미한다.

[99]

[100] 한편, 본 발명의 비수전해액에 있어서, 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬염이 사용될 수 있다.

[101]

[102] 한편, 본 발명의 비수전해액에 있어서, 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 또는 아미드계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[103]

상기 유기용매 중 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[104]

또한, 상기 에스테르계 용매는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 선형 에스테르 화합물, 및 환형 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[105]

이중 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, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다.

[106]

또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[107]

상기 선형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수

있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[108] 상기 환형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤과 같은 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[109] 상기 에스테르계 용매 중에서 환형 카보네이트계 화합물은 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트계 화합물에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 화합물 및 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[110]

[111] 본 발명의 비수전해액은 필요에 따라서 SEI 막 형성을 첨가제를 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 SEI 막 형성을 첨가제로는 비닐기를 포함한 실리콘계 화합물 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[112] 이때, 상기 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐 설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.

[113]

[114] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는,

[115] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수전해액을 포함하되,

[116] 상기 양극은 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 및 리튬-망간계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 양극 활물질을 포함하고,

[117] 상기 비수전해액은 본 발명의 이차전지용 비수전해액인 이차전지를 제공한다.

[118]

[119] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[120]

[121] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[122] 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.

[123] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄 중에서 선택되는 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 전지의 용량 특성 및 안전성이 높은 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 리튬-망간계 산화물을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 리튬-망간계 산화물을 포함할 수 있다.

[124] 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 중 적어도 하나 이상일 수 있으며, 상기 리튬-망간계 산화물은 LiMn_2O_4 일 수 있다.

[125] 즉, 본 발명의 화학식 1의 화합물의 경우, 리튬 이온 전지의 양극재에 활용되는 전이금속인 Ni, Co, Mn, Cu, Fe 등과 캐비티 크기가 호환 가능한 황(S) 원자 기반 거대고리 구조를 가짐으로써, 황 원자의 개수가 5 이상인 거대 고리를 가지는 화합물 또는 황 원자의 개수가 3 이하인 작은 고리를 가지는 화합물, 또는 설통계 화합물 등에 비하여 양극에서의 용출 또는 양극 금속상 불순물의 산화로 인한 용출로 발생하는 전해액 내부 전이 금속 이온을 빠르게 포획할 수 있기 때문에, 전지의 큰 열화 원인인 전이 금속 이온이 음극에 전착되는 부반응을 억제할 수 있어, 전지의 열화를 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 전이금속의 용출이 과량 발생하는 리튬-망간계 산화물을 양극활물질에 사용하는 경우에, 이러한 전이금속 용출에 의한 열화거동을 억제하여 보다 우수한 전지 성능을 구현할 수 있다.

[126]

[127] 한편, 본 발명의 양극 활물질은 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 또는 리튬-망간계 산화물 외에도, 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 및 리튬-니켈-코발트-전이금속(M)

산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2, q2, r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1, 0 < q2 < 1, 0 < r3 < 1, 0 < s2 < 1, p2+q2+r3+s2=1$ 이다))로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리튬 전이금속 산화물을 더 포함할 수 있다.

[128] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[129] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[130] 상기 도전제는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[131] 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙(Ketjenblack), 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[132] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[133]

[134] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[135] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 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.

- [136] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [137] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [138] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.
- [139] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [140] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0 < x \leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [141] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [142] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [143] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서,

통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[144] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[145] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[146]

[147] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

[148] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 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.

[149] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 μm 이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로

5 내지 300 μ m 범위일 수 있다.

[150]

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

[152]

[153] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[154] 실시예

[155] 실시예 1

[156] (비수전해액 제조)

[157] 1.0 M LiPF₆가 용해된 유기용매 (에틸렌 카보네이트:에틸 메틸 카보네이트=30:70vol%) 4.975g에 화학식 1a의 화합물 0.025g을 첨가하여 본 발명의 비수전해액을 제조하였다.

[158]

[159] (양극 제조)

[160] 양극 활물질로 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 3성분계 양극활물질(Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂), 도전제로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 97.5:1:1.5 (wt%)의 비율로 두께가 20 μ m인 양극 집전체 (Al foil)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다. 이렇게 제조한 전극 표면 위에 0.5 mg/cm² 내지 0.6 mg/cm² 가량의 철 입자를 도포하여 저전압 불량의 모사 실험용 양극을 준비하였다.

[161]

[162] (이차전지 제조)

[163] 전술한 방법으로 제조한 불순물을 포함하는 양극과 Li 금속을 사용한 음극 및 다공성 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 코인 하프셀을 제조하였다.

[164]

[165] 실시예 2

[166] 비수전해액 제조 시에, 유기용매 4.95g에 화학식 1a의 화합물 0.05g을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인 하프셀을 각각 제조하였다.

[167]

[168] 실시예 3

[169] 비수전해액 제조 시에, 유기용매 4.985g에 화학식 1a의 화합물 0.015g을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인 하프셀을 각각 제조하였다.

[170]

[171] **비교예 1**

[172] 비수전해액 제조 시에 첨가제를 포함하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인 하프셀을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

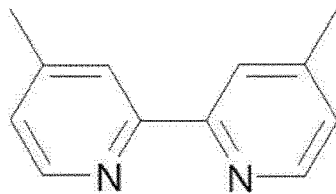
[173]

[174] **비교예 2**

[175] 비수전해액 제조 시에 첨가제로 하기 화학식 3의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인 하프셀을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[176] [화학식 3]

[177]



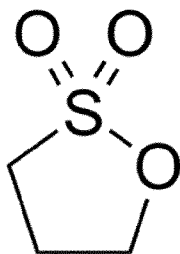
[178]

[179] **비교예 3**

[180] 비수전해액 제조 시에 첨가제로 하기 화학식 4의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인 하프셀을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[181] [화학식 4]

[182]



[183]

[184] [표1]

실시예	리튬염	유기용매 (g)		첨가제		
		구성	첨가량 (g)	화학식	첨가량	
					(g)	(wt%)
실시예 1		EC:EMC=	4.975	1a	0.025	0.5
실시예 2		30:70 (vol%)	4.95	1a	0.05	1
실시예 3	1.0 M LiPF ₆		4.985	1a	0.015	0.3
비교예 1			5	-	-	-
비교예 2			4.95	3	0.05	1
비교예 3			4.95	4	0.05	1

[185]

[186] 실험예[187] 실험예 1.

[188] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 코인 하프셀을 각각 드라이룸에서 제조한 다음, 25°C 항온조 내에 24시간 정치시킨 후, 0.1 C CC-CV 충방전을 3.0V 내지 4.25 V (vs. Li/Li⁺)의 전압 범주에서 진행하면서 시간에 따른 코인 하프셀의 전압의 변화를 측정하였다. 이때, CV 전류 종료 조건을 0.05 C로 설정하였다.

[189] 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 코인 하프셀의 경우 정상적으로 충방전이 발생하여, 충전시 4.25 V의 CCV에 도달하였다가 방전이 시작되어 방전되는 형태의 전압이 나타나는 반면, 비교예 1의 코인 하프셀의 경우 초기 충전 시 4.25 V의 전압에 이르지 못하고 내부 단락이 발생하여 전압이 양극에 산화 전류가 가해지는 중에도 하강하는 형태의 그래프가 나타나는 것을 알 수 있다.

[190] 즉, 상기 정전류 과정 중 양극에서 산화 반응이 발생하여 철 분말이 용출될 수 있는 전위 이상까지 코인 하프셀의 전압이 상승하게 되면, 양극으로부터 철 (Fe)이 용출되고, 이렇게 용출된 철(Fe)은 음극인 Li 금속 표면에 전착되면서 수지상 (dendrite)을 생성하여 내부 단락이 야기된다. 그 영향으로, 비교예 1의 코인 하프셀은 도 1에 나타낸 바와 같이 충전 중지 전압에 이르지 못하고 전위가 떨어지는 그래프가 나타난다.

[191] 반면에, 실시예 1의 코인 하프셀은 비수전해액 내에 S를 포함한 거대 고리 리간드를 첨가제로 포함하기 때문에 양극에서 용출되는 철 이온을 포획함으로써 음극 표면에서 철의 환원에 의한 수지상이 생성되는 것을 방지하기 때문에, 내부 단락이 거의 발생하지 않는다. 따라서, 도 1에 나타낸 바와 같이 정상적으로 충방전이 진행된다는 확인할 수 있는 그래프가 나타나는

것을 알 수 있다.

[192]

[193] **실험예 2.**

[194] 실시예 1 내지 3에서 제조된 코인 하프셀과 비교예 1 내지 3에서 제조된 코인 하프셀을 각각 6개씩 상기 실험예 1과 같은 조건으로 충방전을 진행하면서 코인 하프셀의 내부 단락 발생 여부를 확인하였다. 이렇게 얻어진 결과로부터 실시예 1 내지 3의 코인 하프셀과 비교예 1 내지 3의 코인 하프셀 각각의 내부 단락 발생 정도(불량률)를 측정한 후, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 표 2에서 내부 단락 발생률이 높은 경우, 이차전지의 저전압 발생률(불량률)이 높음을 의미한다.

[195]

[196] [표2]

	내부 단락이 발생한코인 하프셀 수 (발생/제조)	내부 단락 발생(불량률) %
실시예 1	0/6	0
실시예 2	0/6	0
실시예 3	0/6	0
비교예 1	4/6	66
비교예 2	2/6	33
비교예 3	6/9	66.7

[197]

[198] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 첨가제를 포함하지 않는 비수전해액을 이용한 비교예 1의 경우, 충전이 진행되면서 리튬염의 분해 산물과 양극에 포함된 금속 용출로 인하여 내부 단락 발생이 약 66% 가량 발생하는 것을 알 수 있다. 이로 인하여 양극 환원 반응이 일어나게 되면, 급격한 전압의 강하가 발생하여, 불량률(저전압 발생률)이 높아진다는 것을 예측할 수 있다.

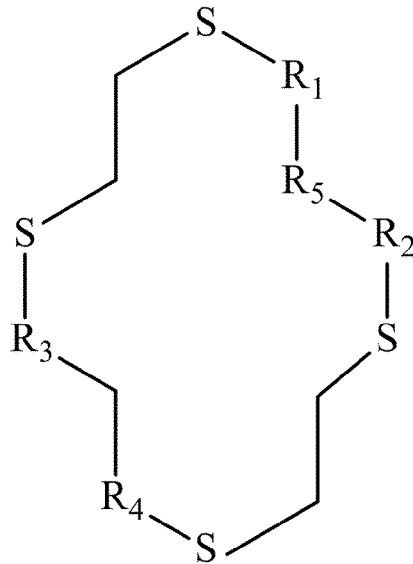
[199] 반면에, 실시예 1 내지 3의 코인 하프셀의 경우, 비수전해액 내에 황 원자를 포함한 거대 고리 리간드를 첨가제로 포함하기 때문에 전해액에 용출되어 나오는 금속 불순물을 포획함으로써, 음극 표면에서 수지상이 생성되는 것을 방지하기 때문에, 내부 단락이 비교예 1과 비교하여 거의 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[200] 한편, 질소 원자를 포함하는 덴티시티가 낮은 바이-덴테이트계 화합물인 화학식 3의 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 이용한 비교예 2의 코인 하프셀의 경우, 저전압 발생률(불량률)이 약 33%로 실시예 1 내지 3과 비교해 상대적으로 열화되는 것을 확인할 수 있다.

- [201] 또한, 화학식 4의 설튼계 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 이용한 비교예 3의 코인 하프셀의 경우, 저전압 발생률(불량률)이 약 66.7%로 실시예 1 내지 3과 비교해 크게 열화된 것을 확인할 수 있다.
- [202]
- [203] **실험예 3. 금속(Mn) 용출 억제 평가 실험**
- [204] 양극 활물질로 리튬-망간계 활물질 (LiMn_2O_4), 도전재로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 90:7.5:2.5 (wt%)의 비율로 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 다음, 이를 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (Al foil)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [205] 이어서, 상기 양극을 실시예 2에서 제조한 비수전해액과 비교예 1에서 제조한 비수전해액 5 mL에 각각 투입하고, 60°C 조건하에서 SOC 0%로 2 주간 전극을 저장한 다음, 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-OES, inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer)를 이용하여 전해액에 용출된 금속(Mn)의 농도를 측정하였다. ICP분석을 이용하여 측정된 금속의 양을 하기 도 2에 나타내었다.
- [206] 도 2를 참고하면, 본 발명의 실시예 2의 비수전해액을 이용하는 경우, 첨가제로 포함된 첨가제로 포함된 황 원자 기반의 거대 고리 리간드를 함유하는 화합물이 Mn 이온과 착물을 형성하여 전해액으로의 용출되어 녹아 나오는 금속 이온을 포획하기 때문에, 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1의 비수전해액에 비하여 리튬-망간계 산화물을 포함하는 양극으로부터 금속 용출 억제 효과가 현저히 향상되어, Mn 이온이 적게 검출되는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 비수전해액 첨가제:
(화학식 1)

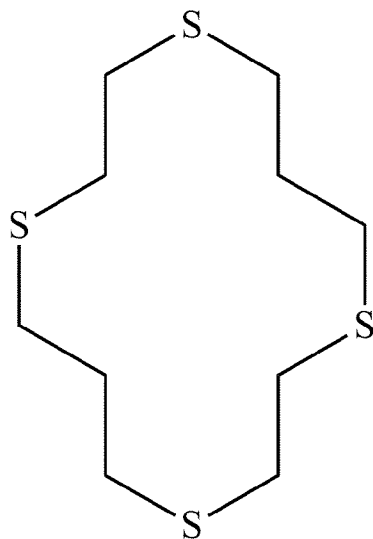


상기 화학식 1에서,

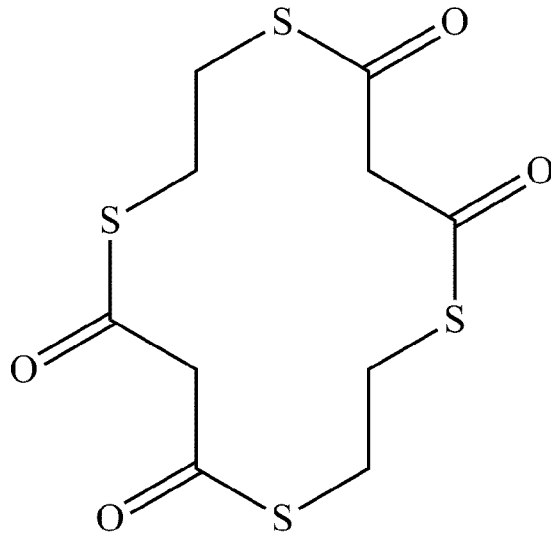
R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 $C-(R)_2$ 또는 $C=O$ 이고, 이때 R 은 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 것인 비수전해액 첨가제:

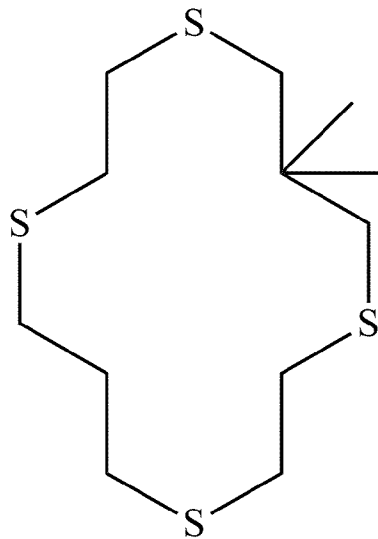
(화학식 1a)



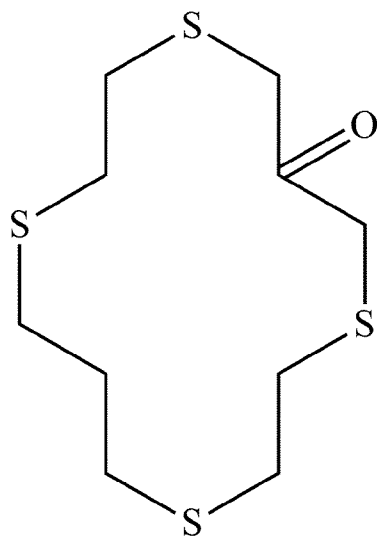
(화학식 1b)



(화학식 1c)

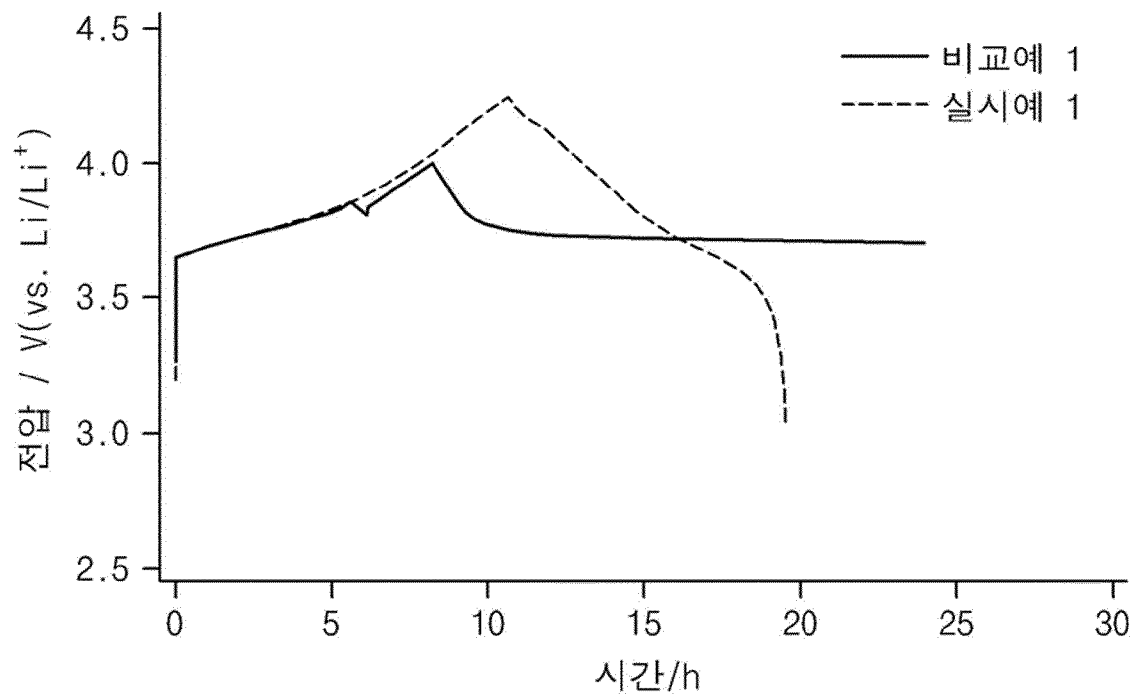


(화학식 1d)

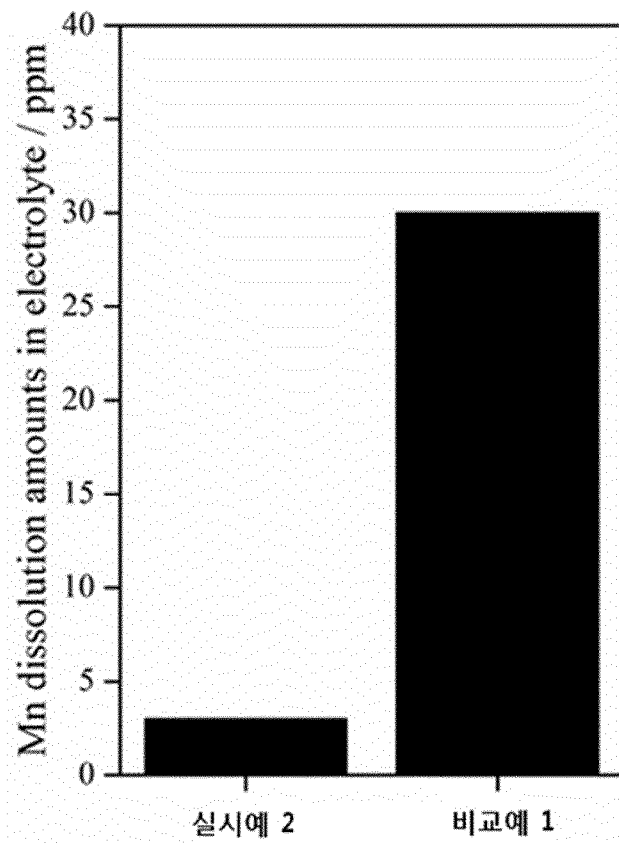


- [청구항 3] 리튬염;
유기용매; 및
비수전해액 첨가제를 포함하며,
상기 비수전해액 첨가제는 청구항 1의 비수전해액 첨가제인 것인 리튬
이차전지용 비수전해액.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.05 중량%
내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.5 중량%
내지 3 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 6] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수전해액을
포함하되,
상기 양극은 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 및 리튬-망간계 산화물로
이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 양극 활물질을
포함하고,
상기 비수전해액은 청구항 3의 리튬 이차전지용 비수전해액인 것인 리튬
이차전지.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 양극활물질은 리튬-망간계 산화물인 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 리튬-망간계 산화물은 LiMn_2O_4 인 것인 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i,
H01M 10/0569(2010.01)i, C07D 341/00(2006.01)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; G02F 1/17; G02F 1/19; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 8/18; H01M 10/42; H01M 10/0568; H01M 10/0569;
C07D 341/00

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), Google & Keywords: thiocrown ether, 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane,
non-aqueous electrolyte, additive, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-117635 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 27 May 2010 See claim 1; paragraphs [0036], [0082].	1,2
Y		3-8
Y	KR 10-2017-0052493 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2017 See claims 5, 8, 12; paragraph [0102].	3-8
A	SARUKAWA, T. et al., "Electrochemical Activity of Sulfur-Linked Tetrathionaphthalene Polymer", Journal of The Electrochemical Society, 2010, vol. 157, no. 2, pages F23-F29 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2012-0078391 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 10 July 2012 See the entire document.	1-8
A	KATANO, H. et al., "Voltammetric Study of the Facilitated Transfer of Lead (II) Ion by Macrocyclic Polythiaether 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecane across the Polarizable Nitrobenzene/Water Interface", Analytical Sciences, 1996, vol. 12, no. 5, pages 683-689 See the entire document.	1-8



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

"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

08 OCTOBER 2018 (08.10.2018)

Date of mailing of the international search report

08 OCTOBER 2018 (08.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/007730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-117635 A	27/05/2010	NONE	
KR 10-2017-0052493 A	12/05/2017	US 2017-0125847 A1	04/05/2017
KR 10-2012-0078391 A	10/07/2012	KR 10-1819036 B1	17/01/2018
		US 2012-0171531 A1	05/07/2012
		US 8986862 B2	24/03/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, C07D 341/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; G02F 1/17; G02F 1/19; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 8/18; H01M 10/42; H01M 10/0568; H01M 10/0569; C07D 341/00

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), 구글 & 키워드: thiacycrown ether, 1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane, 비수 전해액, 첨가제, 리튬 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2010-117635 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 2010.05.27 청구항 1; 단락 [0036], [0082] 참조.	1,2
Y		3-8
Y	KR 10-2017-0052493 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.12 청구항 5, 8, 12; 단락 [0102] 참조.	3-8
A	SARUKAWA, T. 등, "Electrochemical Activity of Sulfur-Linked Tetrathionaphthalene Polymer", Journal of The Electrochemical Society, 2010, 제157권, 제2호, 페이지 F23-F29 전체 문헌 참조.	1-8
A	KR 10-2012-0078391 A (삼성전자주식회사 등) 2012.07.10 전체 문헌 참조.	1-8
A	KATANO, H. 등, "Voltammetric Study of the Facilitated Transfer of Lead (II) Ion by Macrocyclic Polythiaether 1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexathiacyclooctadecane across the Polarizable Nitrobenzene/Water Interface", Analytical sciences, 1996, 제12권, 제5호, 페이지 683-689 전체 문헌 참조.	1-8

☐ 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

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 10월 08일 (08.10.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 10월 08일 (08.10.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



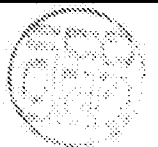
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-117635 A	2010/05/27	없음	
KR 10-2017-0052493 A	2017/05/12	US 2017-0125847 A1	2017/05/04
KR 10-2012-0078391 A	2012/07/10	KR 10-1819036 B1	2018/01/17
		US 2012-0171531 A1	2012/07/05
		US 8986862 B2	2015/03/24