

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 5월 25일 (25.05.2023)

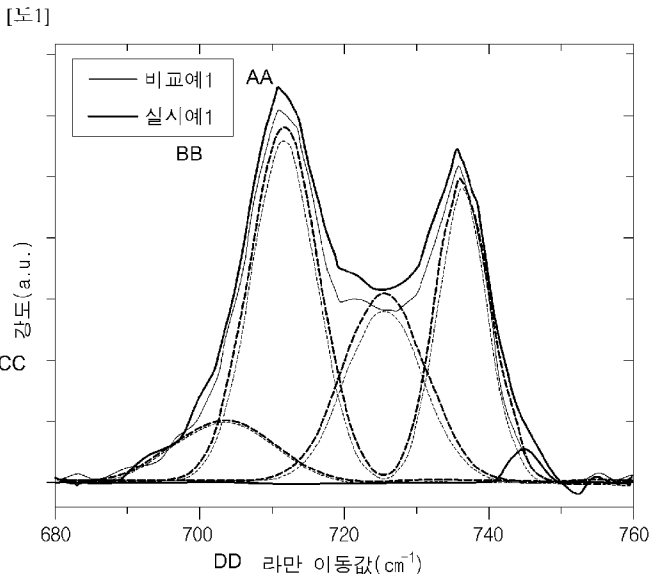


(10) 국제공개번호  
WO 2023/090664 A1

- (51) 국제특허분류:  
*H01M 10/0567* (2010.01)     *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)     *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)     *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01)     *H01M 4/58* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/016109
- (22) 국제출원일: 2022년 10월 21일 (21.10.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2021-0157225 2021년 11월 16일 (16.11.2021)KR  
10-2022-0131377 2022년 10월 13일 (13.10.2022)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정유경 (JEONG, You Kyeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한준혁 (HAN, Jun Hyeok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 신원경 (SHIN, Won Kyung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이원태 (LEE, Won Tae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 지수현 (JI, Su Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 오영호 (OH, Young Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(54) Title: NOVEL ADDITIVE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 비수계 전해액용 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Comparative example  
BB ... Example  
CC ... Intensity  
DD ... Raman shift value

(57) Abstract: The present invention relates to a novel additive for a nonaqueous electrolyte, and a lithium secondary battery comprising same, and the additive for a nonaqueous electrolyte contains an ionic compound represented by chemical formula 1 so as to form a film on the surface of electrodes during activation of a secondary battery, thereby preventing a large amount of gas from being generated in a high-temperature condition, and preventing a reduction in OCV of a cell and a decrease in voltage holding ratio, which are caused by metal ions being eluted from electrodes, and thus can effectively improve the durability, performance and high-temperature safety of a battery.

[다음 쪽 계속]



WO 2023/090664 A1

전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong Gyun); 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스태이트 B동 309호, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, 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))

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 비수계 전해액용 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 비수계 전해액용 첨가제는 화학식 1로 나타내는 이온성 화합물을 포함함으로써 이차전지의 활성화 시 전극 표면에 피막을 형성함으로써 고온 조건에서 다량의 가스가 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 전극으로부터 금속 이온이 용출되어 셀의 OCV 하락 및 용량 유지율 저감을 방지할 수 있으므로, 전지의 내구성, 성능 및 고온 안전성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 신규한 비수계 전해액용 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 비수계 전해액용 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2021. 11. 16일자 대한민국 특허 출원 제10-2021-0157225호 및 2022.10.13일자 대한민국 특허 출원 제10-2022-0131377호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개신된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

#### 배경기술

- [4] 최근에는 휴대형 전자기기와 같은 소형 장치뿐 아니라, 하이브리드 자동차나 전기 자동차의 배터리 팩 또는 전력저장장치와 같은 중대형 장치에도 이차전지가 널리 적용되고 있다. 이러한 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 전지, 리튬 이온 커패시터, 나트륨 이온 전지 등의 비수계 전해액 전지 등을 들 수 있다.
- [5] 이러한 비수계 전해액 전지 중 리튬 이온 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. 특히, 전해액은 리튬염이 용해된 유기 용매를 사용하고 있으며, 리튬 이차 전지의 안정성 및 성능을 결정하는데 중요하다.
- [6] 예를 들어, 일반적으로 전해액의 리튬염으로 가장 많이 사용되고 있는  $\text{LiPF}_6$ 는 전해액 용매와 반응하여 용매의 고갈을 촉진시키면서  $\text{HF}$ 를 발생시킨다. 이렇게 발생된  $\text{HF}$ 는 고온 조건에서 다량의 가스를 발생시킬 뿐만 아니라, 금속 이온을 용출시킬 수 있으며, 용출된 금속 이온이 음극 표면에서 석출된 형태로 발생하는 경우 음극 전위의 상승과 셀 OCV 하락 등을 초래하므로 전지의 성능은 물론 수명과 고온 안전성을 저하시키는 문제가 있다.

[7]

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [8] 이에, 본 발명의 목적은 전극 표면에 피막을 형성하여 양극과 전해질 간의 직접적인 접촉을 방지하고, 양극과  $\text{HF}$ ,  $\text{PF}_5$  등의 직접 접촉을 막으면서 전해질의 산화 분해를 저감시켜 가스 발생을 억제할 수 있으며, 양극으로부터의 금속 이온 석출 현상을 개선하여 용량 유지율을 개선하는 한편, 전지의 OCV 하락을 방지할 수 있는 기술의 개발을 제공하는데 있다.

[9]

**과제 해결 수단**

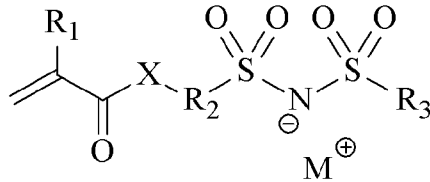
[10] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[11] 본 발명은 일실시예에서,

[12] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다:

[13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 화학식 1에서,

[16] R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[17] R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및  $\left[ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$  중 1종 이상을 포함하고,

[18] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는  $\left[ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_l\text{)}_m \text{-H} \right]$  이 되,

[19] 상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,  $\left[ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$  및  $\left[ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_l\text{)}_m \text{-H} \right]$  에 포함된 수소 중 하나

이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[20] X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[21] M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

[22] l은 1 내지 6의 정수이며,

[23] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

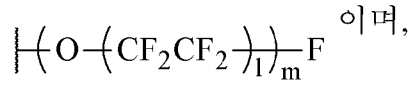
[24]

[25] 구체적으로, 상기 R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸기이고,

[26] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 사이클로펜닐렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기,

$\left[ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$  및  $\left[ \text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{)}_n \right]$  중 1종 이상을 포함하고,

[27] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기,



[28] X는 산소 원자(O), -NH 또는 -NCH<sub>3</sub>이고, M은 리튬이며, 1은 1 또는 2의 정수이고, m 및 n은 각각 2 내지 10의 정수일 수 있다.

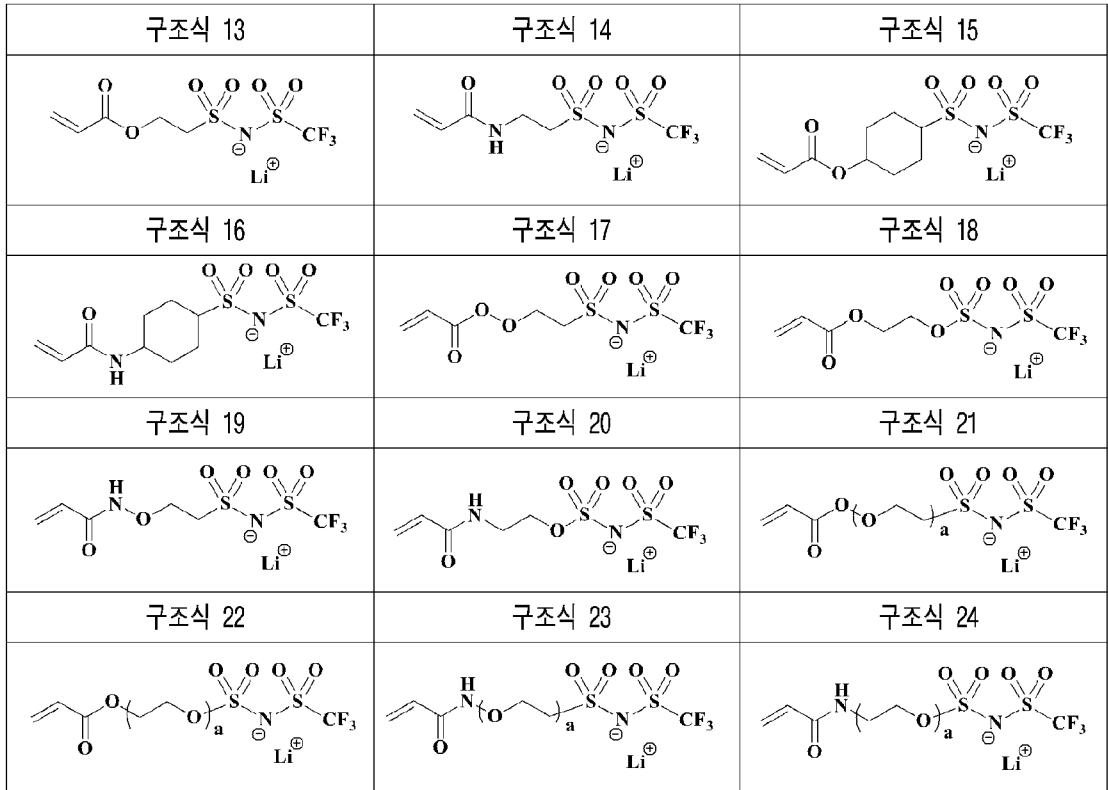
[29]

[30] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 120> 중 어느 하나 이상의 화합물일 수 있다:

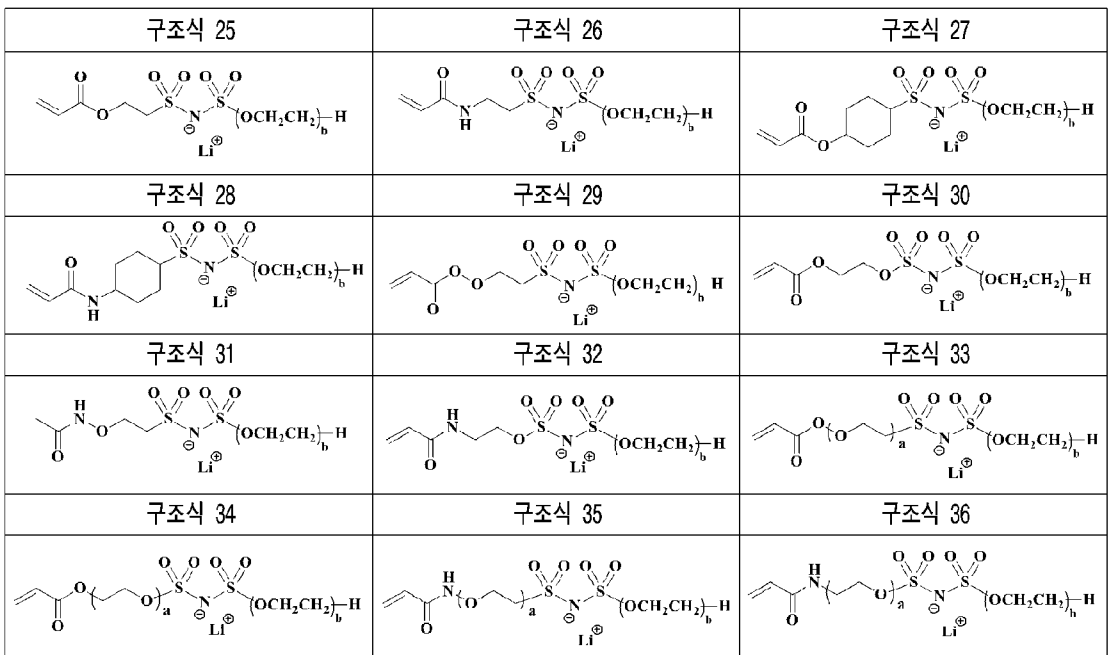
[31]

구조식 1	구조식 2	구조식 3
구조식 4	구조식 5	구조식 6
구조식 7	구조식 8	구조식 9
구조식 10	구조식 11	구조식 12

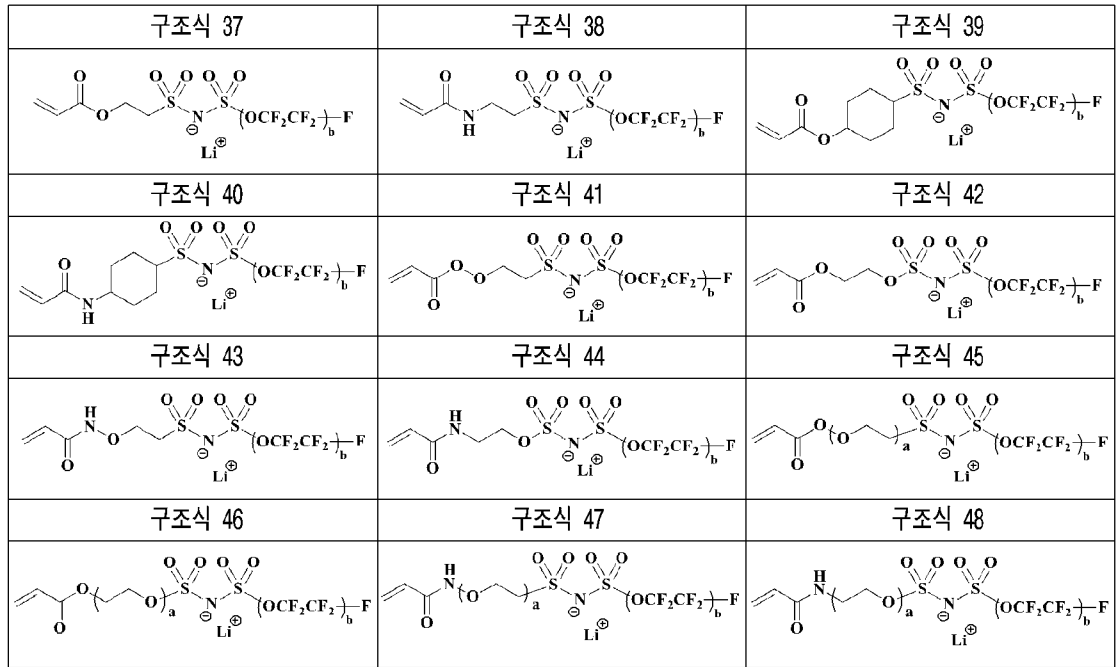
[32]



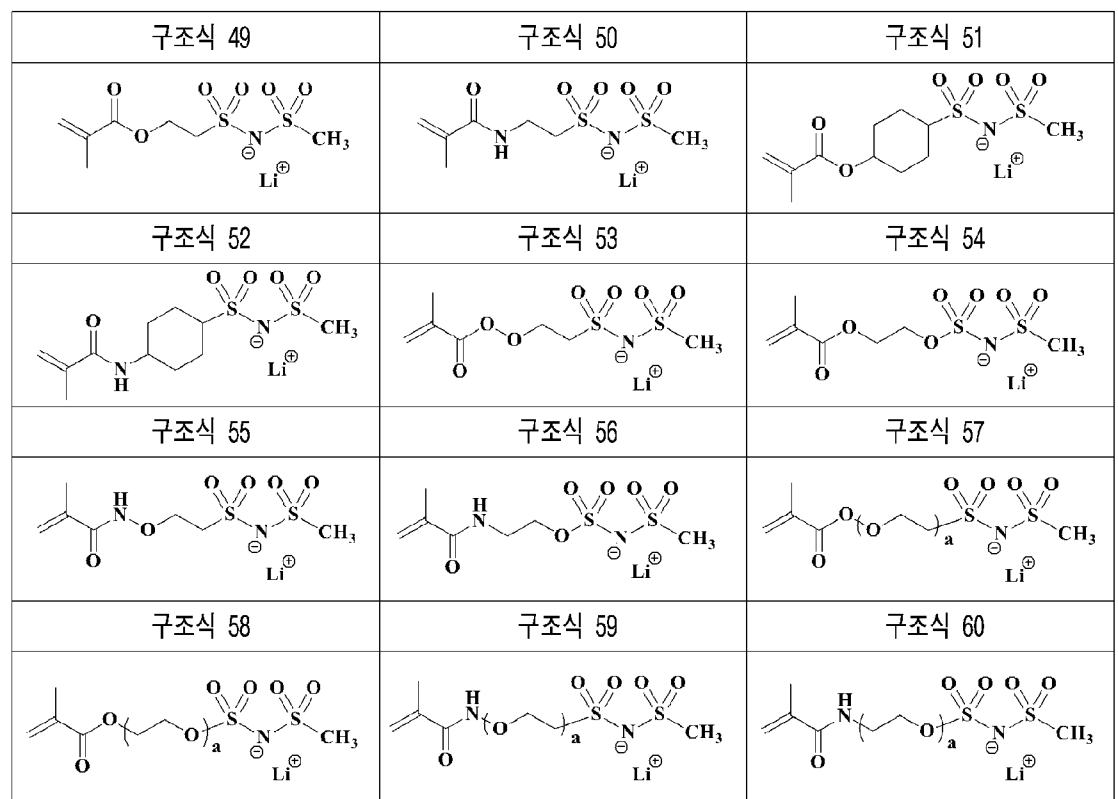
[33]



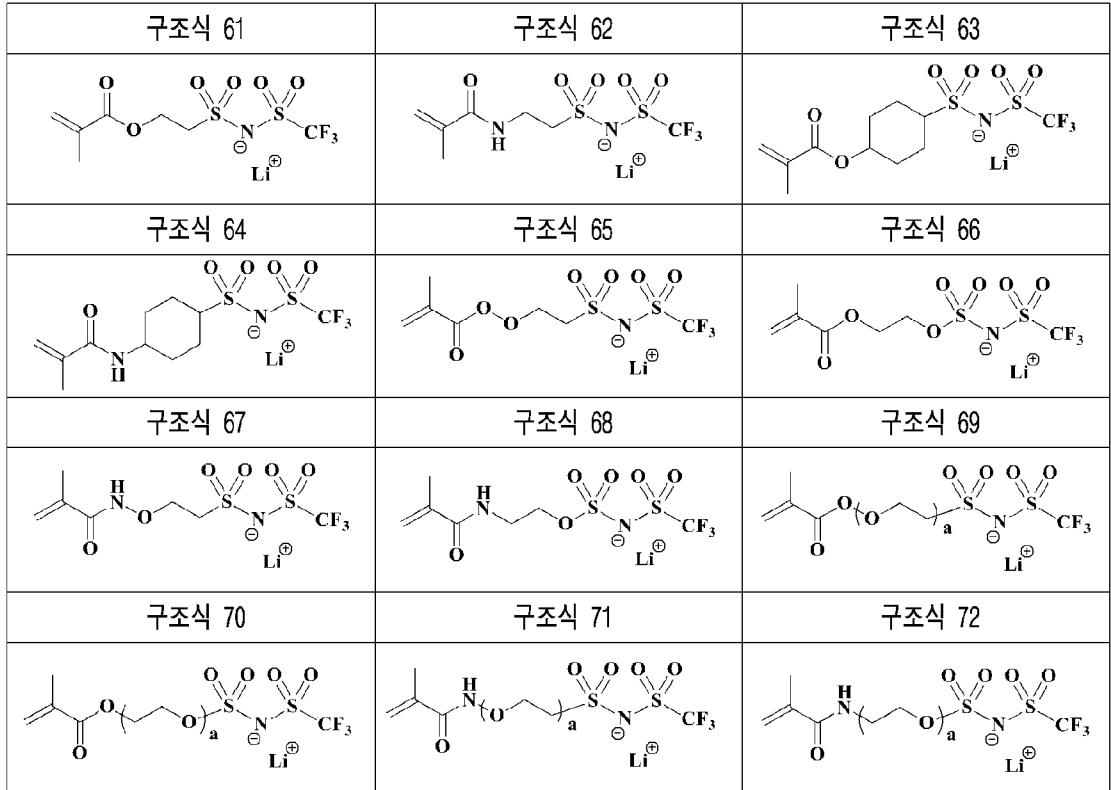
[34]



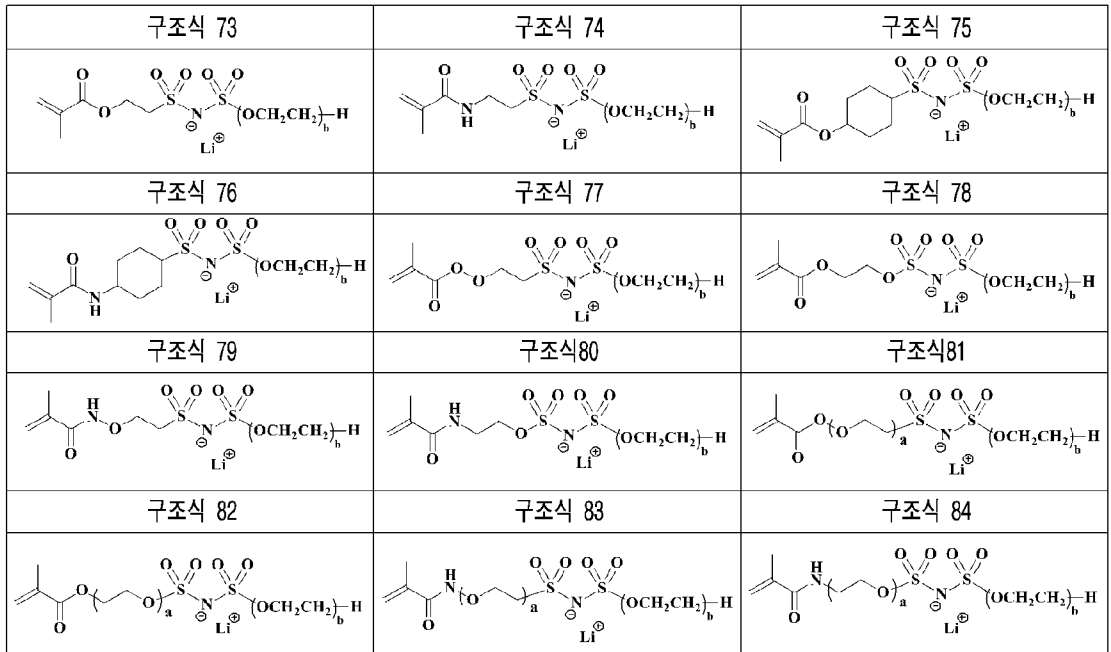
[35]



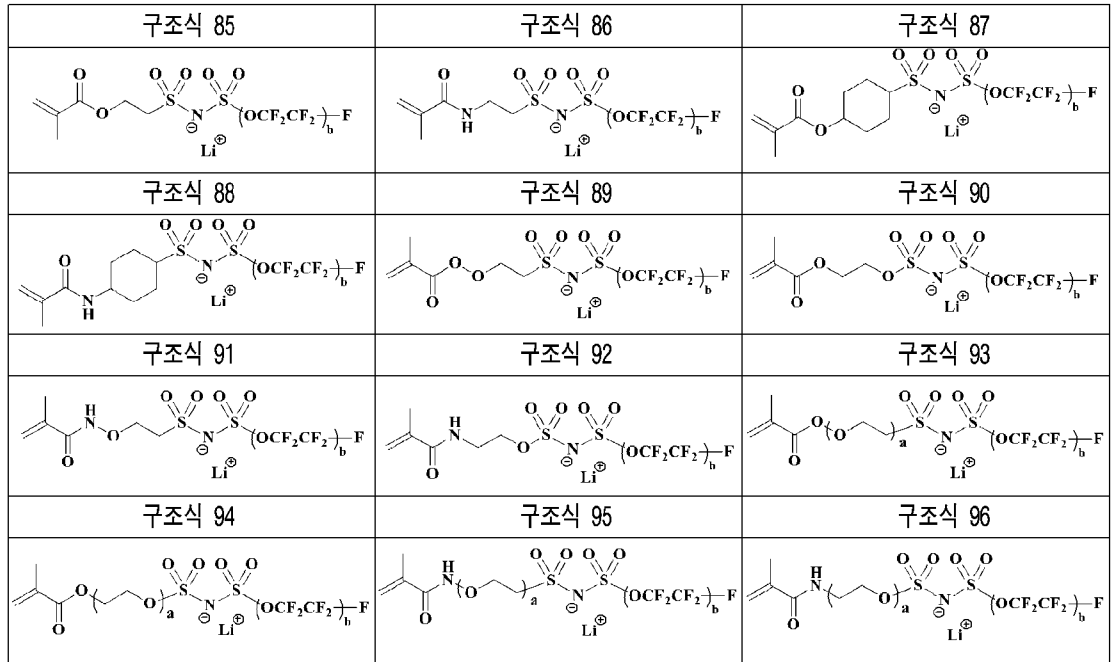
[36]



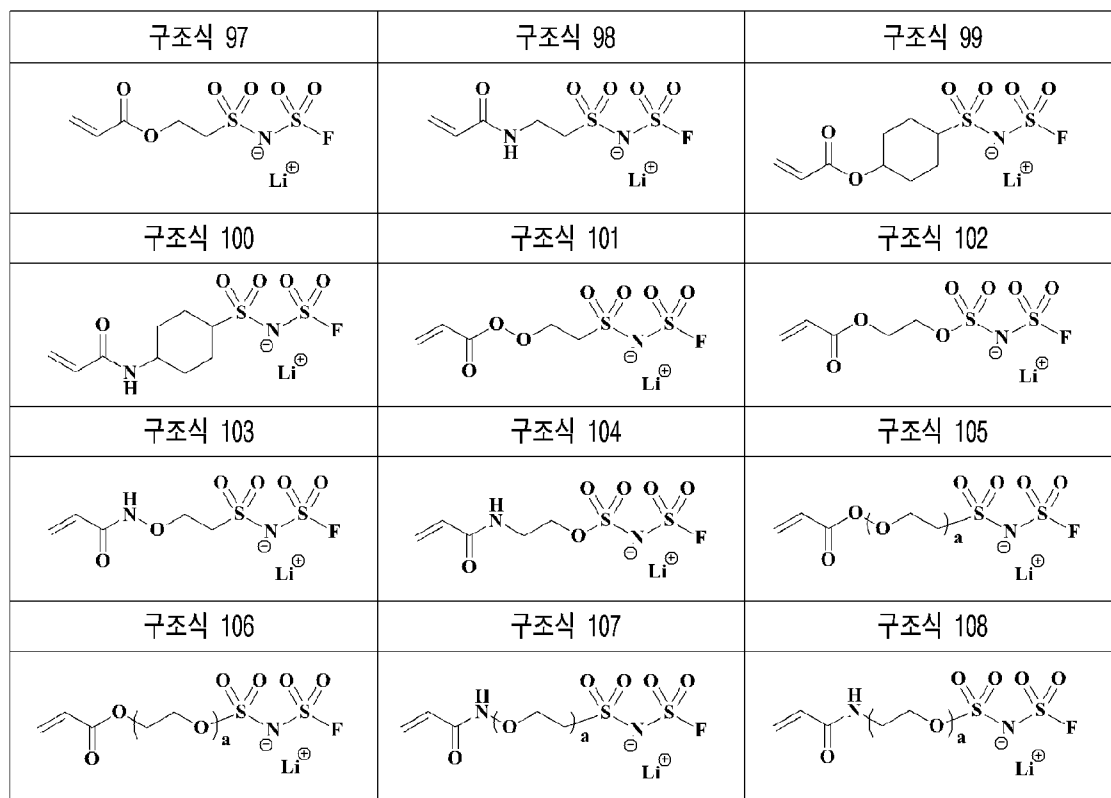
[37]



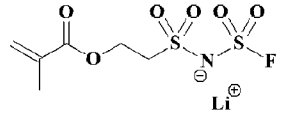
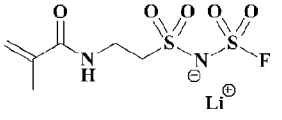
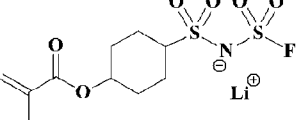
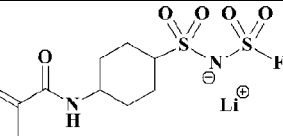
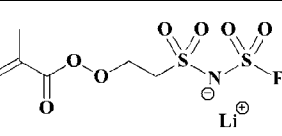
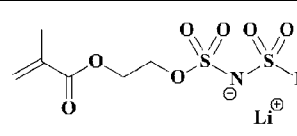
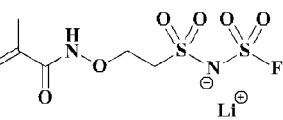
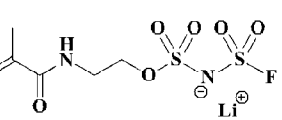
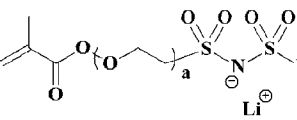
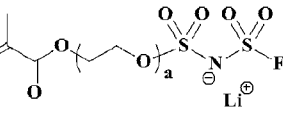
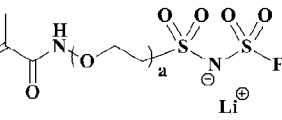
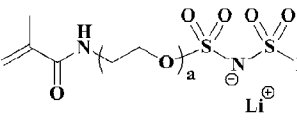
[38]



[39]



[40]

구조식 109	구조식 110	구조식 111
		
구조식 112	구조식 113	구조식 114
		
구조식 115	구조식 116	구조식 117
		
구조식 118	구조식 119	구조식 120
		

[41]

[42]

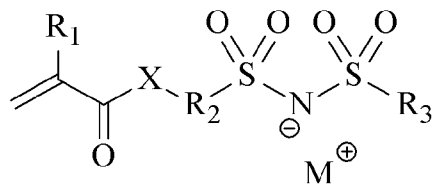
[43]

또한, 본 발명은 일실시예에서,  
비수계 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 조성물을 제공한다:

[44]

[45]

[화학식 1]

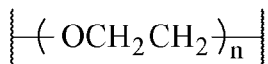


[46]

[47]

[48]

상기 화학식 1에서,  
R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,  
R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및 중 1종 이상을 포함하고,



[49]

R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는  $\left\{ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_l\text{)}_m \text{-H} \right\}$  이되,

[50]

상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,

$\left[ \left( \text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_l \right)_m \right] \text{H}$ 에 포함된 수소 중 하나 이상은 불소 원자로 치환될 수

있으며,

- [51] X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,
- [52] M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,
- [53] l은 1 내지 6의 정수이며,
- [54] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.
- [55]
- [56] 이때, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 전해액 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [57] 또한, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 및 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [58] 아울러, 상기 비수계 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 피로피온산 에틸을 포함할 수 있다.
- [59]
- [60] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [61] 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 양극활물질을 포함하는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및
- [62] 본 발명에 따른 전해액 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다:
- [63] [화학식 2]
- [64]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^1_v]\text{O}_2$
- [65] [화학식 3]
- [66]  $\text{LiM}^2_p\text{Mn}_{(2-p)}\text{O}_4$
- [67] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서,
- [68] M<sup>1</sup>은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [69] x, y, z, w 및 v는 각각 1.0 ≤ x ≤ 1.30, 0.5 ≤ y < 1, 0 < z ≤ 0.3, 0 < w ≤ 0.3, 0 ≤ v ≤ 0.1이 되, y+z+w+v=1이고,

- [70]  $M^2$ 는 Ni, Co 또는 Fe이며,  
 [71]  $p$ 는  $0.05 \leq p \leq 0.6$ 이다.  
 [72] 이때, 상기 양극활물질은  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  및  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.  
 [73] 또한, 상기 음극활물질은 탄소 물질 및 규소 물질로 구성되고, 상기 규소 물질은 규소(Si), 탄화규소(SiC) 및 산화규소( $\text{SiO}_q$ , 단,  $0.8 \leq q \leq 2.5$ ) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.  
 [74] 아울러, 상기 규소 물질은 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[75]

### 발명의 효과

- [76] 본 발명에 따른 전해액 첨가제는 이차전지의 활성화 시 전극 표면에 피막을 형성함으로써 고온 조건에서 다량의 가스가 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 전극으로부터 금속 이온이 용출되어 셀의 OCV 하락 및 용량 유지율 저감을 효과적으로 방지할 수 있으므로, 전지의 내구성, 성능 및 고온 안전성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[77]

### 도면의 간단한 설명

- [78] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 전해액 조성물의 라만 분광 분석 결과를 나타낸 그래프이다.  
 [79] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 전해액 조성물을 포함하는 반쪽 전지에 대한 미분 용량 곡선 분석 결과를 나타낸 그래프이다.  
 [80] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 전해액 조성물을 포함하는 삼전극 전지에 대한 선형주사전위법 분석 결과를 나타낸 그래프이다.  
 [81] 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 실시예 13, 비교예 13 및 비교예 16에서 각각 제조된 전해액 조성물을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전 후 각 전지의 양극과 음극 표면에 형성된 피막에 대한 X선 광전자 분광 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[82]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [83] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.  
 [84] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [85] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [86] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [87] 또한, 본 발명에서, "주성분으로 포함하다"란 전체 중량에 대하여 정의된 성분을 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상 포함하는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, "음극활물질로서 흑연을 주성분으로 포함하다"란 음극활물질 전체 중량에 대하여 흑연을 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 경우에 따라서는 음극활물질 전체가 흑연으로 이루어져 흑연이 100 중량%로 포함하는 것을 의미할 수도 있다.

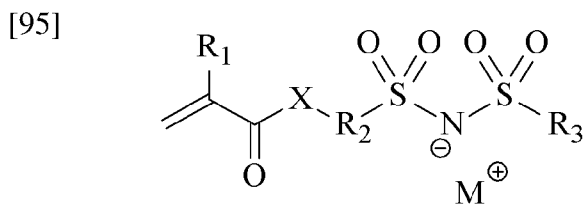
- [88]
- [89] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[90]

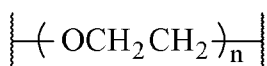
[91] 이차전지용 전해액 첨가제

- [92] 본 발명은 일실시예에서,
- [93] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다:

[94] [화학식 1]



- [96] 상기 화학식 1에서,
- [97] R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,
- [98] R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및



[99] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는  
 $\left[ \text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_l \right]_m \text{H}$  이 되,

[100] 상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,  
 $\left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$  및  $\left[ \text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_l \right]_m \text{H}$  에 포함된 수소 중 하나

이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[101] X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[102] M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의  
 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

[103] l은 1 내지 6의 정수이며,

[104] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[105]

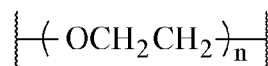
[106] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액 첨가제는 상기 화학식 1과 같이  
 술폰일이미드(sulfonylimide)기를 중심으로 일측에, 포화 탄화수소 사슬을  
 포함하거나 포화 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입된 구조의 작용기를 통해  
 (메트)아크릴레이트((meth)acrylate)기 또는 아크릴아마이드(acrylamide)기가  
 결합된 모핵을 갖는 이온성 화합물을 포함한다. 상기 화합물은 술폰일이미드의  
 일측에, 포화된 탄화수소 사슬의 알킬렌 구조 또는 포화된 탄화수소 사슬에 산소  
 원자가 도입되어 에테르(ether) 구조를 갖는 작용기를 링커(linker)로 사용하여  
 (메트)아크릴레이트기 또는 아크릴아마이드기가 결합되되, 이러한 분자 내부에  
 전하를 갖는 구조를 가짐으로써 이를 포함하는 이차전지의 활성화 시 양극  
 및/또는 음극의 표면에 유기성 및/또는 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있다.  
 즉, 상기 전해액 첨가제는 이차전지의 활성화 시 양극 및/또는 음극 표면에  
 형성되는 유기성 및/또는 무기성 피막에 단분자 형태로 직접적으로 포함될 수  
 있으며, 이를 통해 전지가 고온에 노출되는 경우 전해액이 분해되어 가스가  
 발생하는 것을 억제하는 한편 양극에서 발생하는 전지의 OCV 하락 현상 및 용량  
 유지율 감소를 개선할 수 있다.

[107]

[108] 이를 위하여, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물에 있어서,

[109] R<sub>1</sub>은 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이고,

[110] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기,  
 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 사이클로부틸렌기, 사이클로펜틸렌기,  
 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기, 및



$\left[ \text{OCF}_2\text{CF}_2 \right]_n$  중 1종 이상을 포함하고,

[111] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기,  $\left[ \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_1 \right]_m \text{H}$  또는  $\left[ \text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_1 \right]_m \text{F}$  이며,

[112] X는 산소 원자(O), -NH, -NCH<sub>3</sub> 또는 -NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이고,

[113] M은 리튬, 나트륨, 탄소수 1~4의 테트라메틸암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, l은 1 내지 6의 정수이며, m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[114]

[115] 구체적으로, R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸기이고,

[116] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 사이클로펜닐렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기,  $\left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$  및  $\left[ \text{OCF}_2\text{CF}_2 \right]_n$  중 1종 이상을 포함하고,

[117] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기,

$\left[ \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_1 \right]_m \text{H}$  또는  $\left[ \text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_1 \right]_m \text{F}$  이며,

[118] X는 산소 원자(O), -NH 또는 -NCH<sub>3</sub>이고,

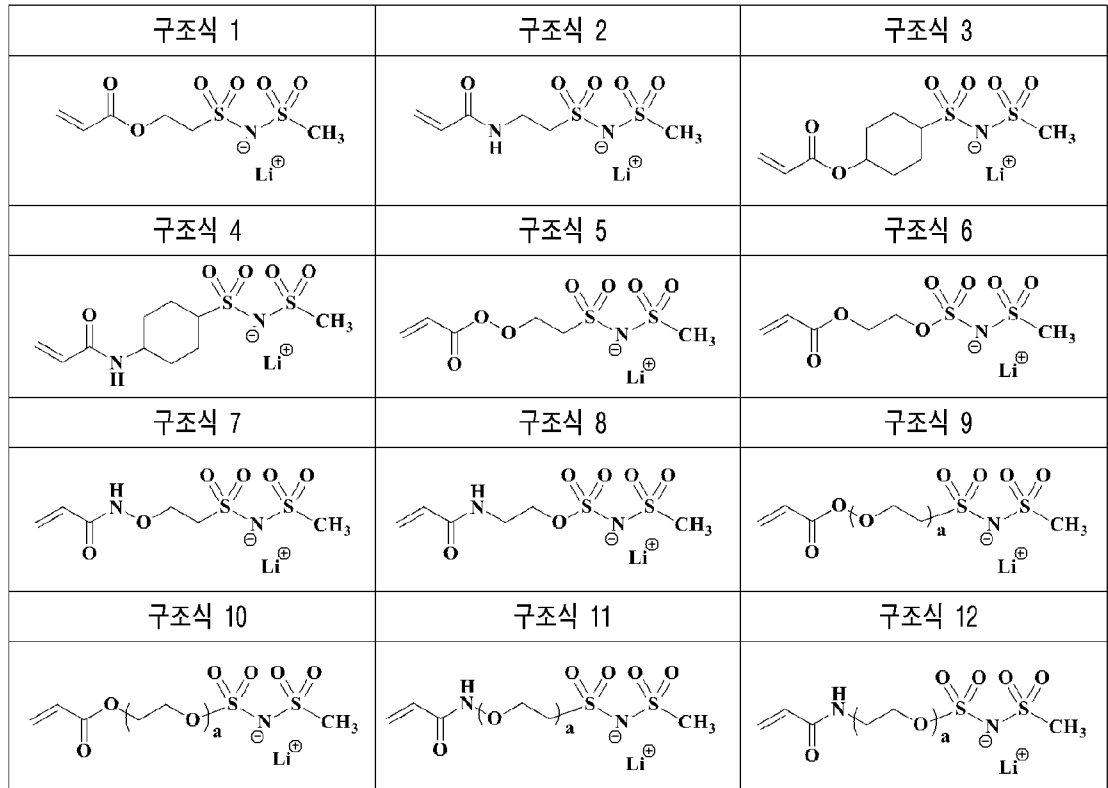
[119] M은 리튬이며, l은 1 또는 2의 정수이고, m 및 n은 각각 2 내지 10의 정수일 수 있다.

[120]

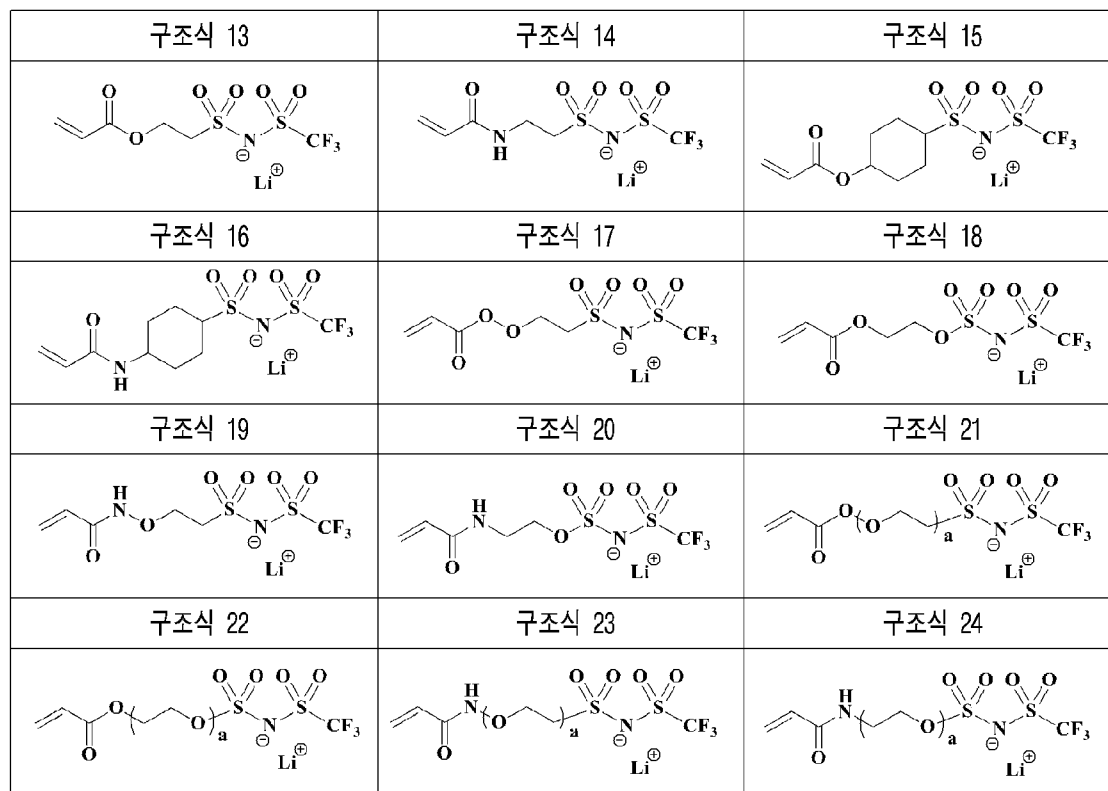
[121] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 120> 중 어느 하나 이상의 화합물일 수 있다:

[122]

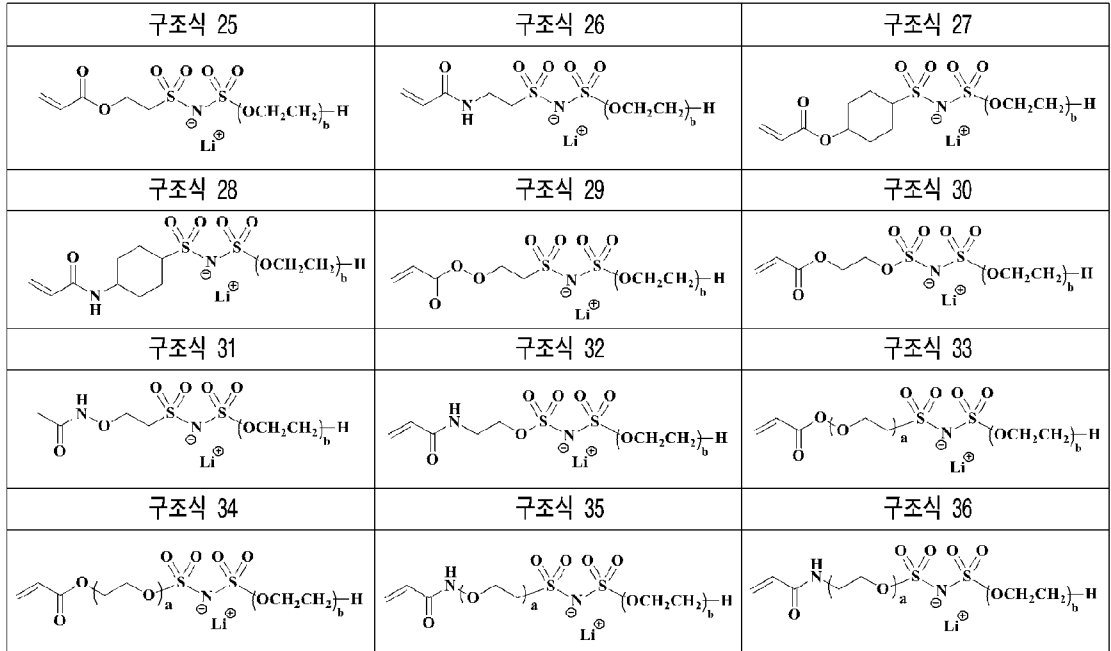
[123]



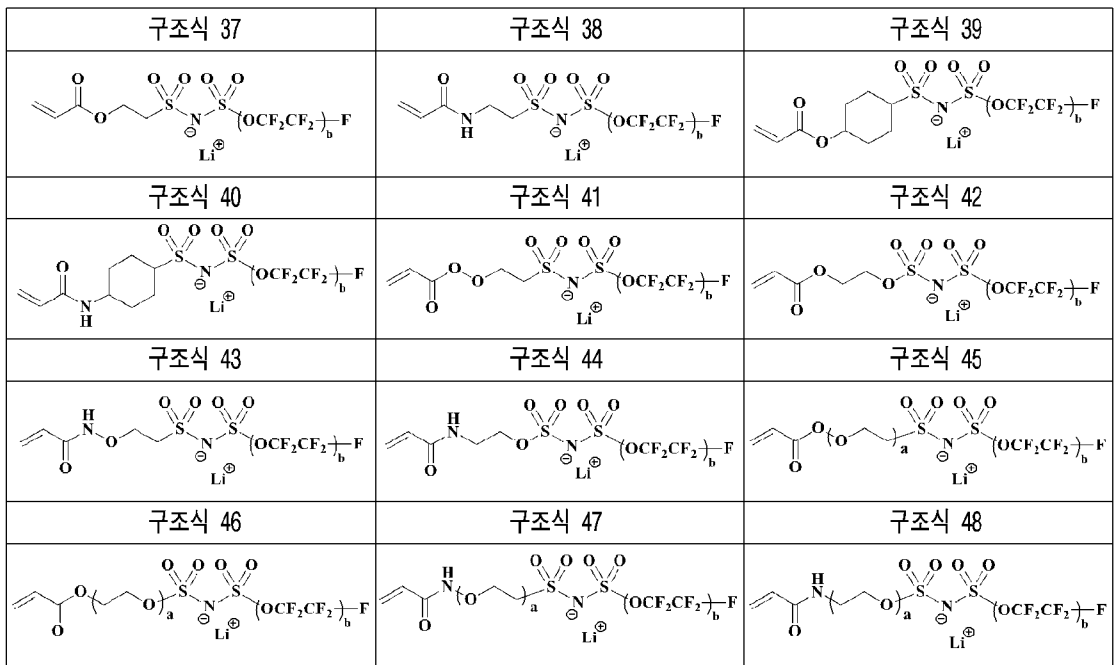
[124]



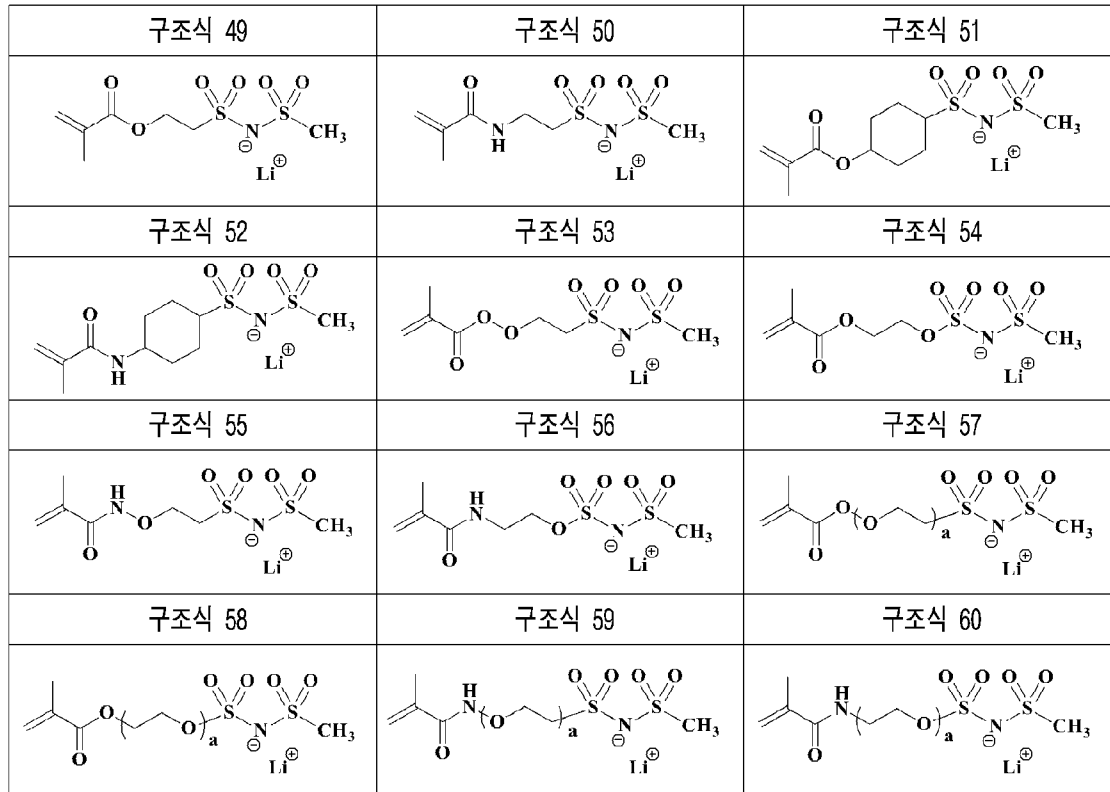
[125]



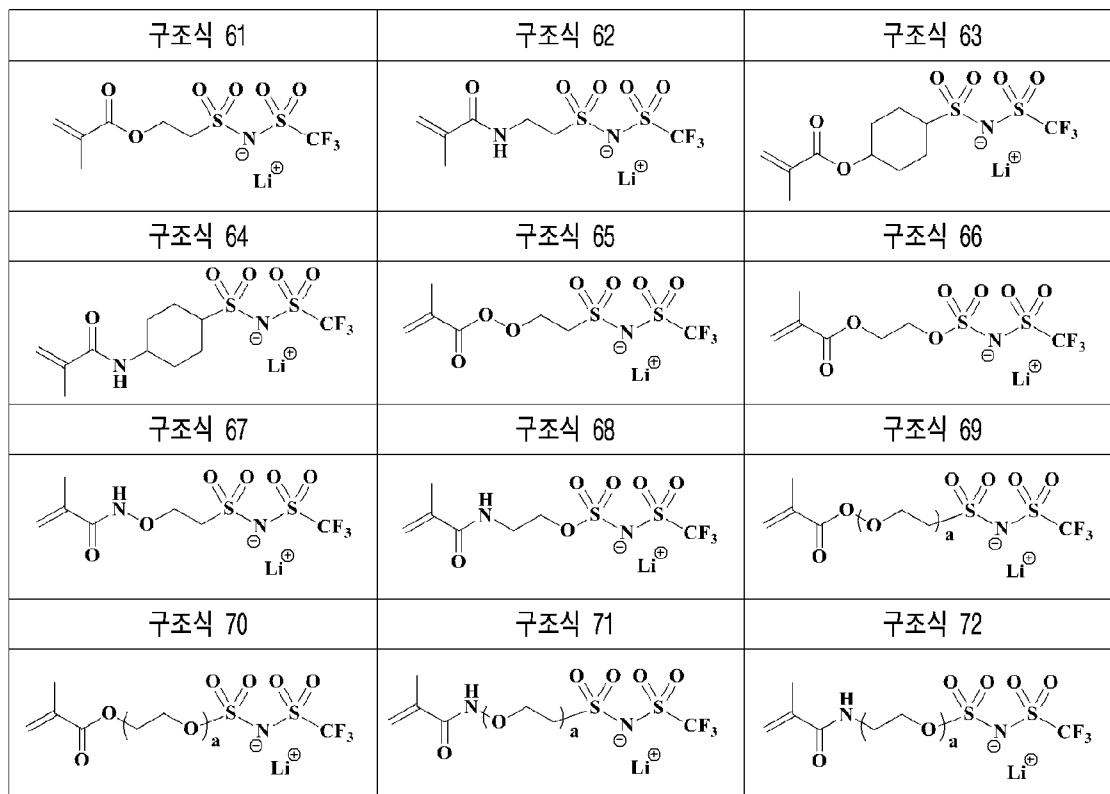
[126]



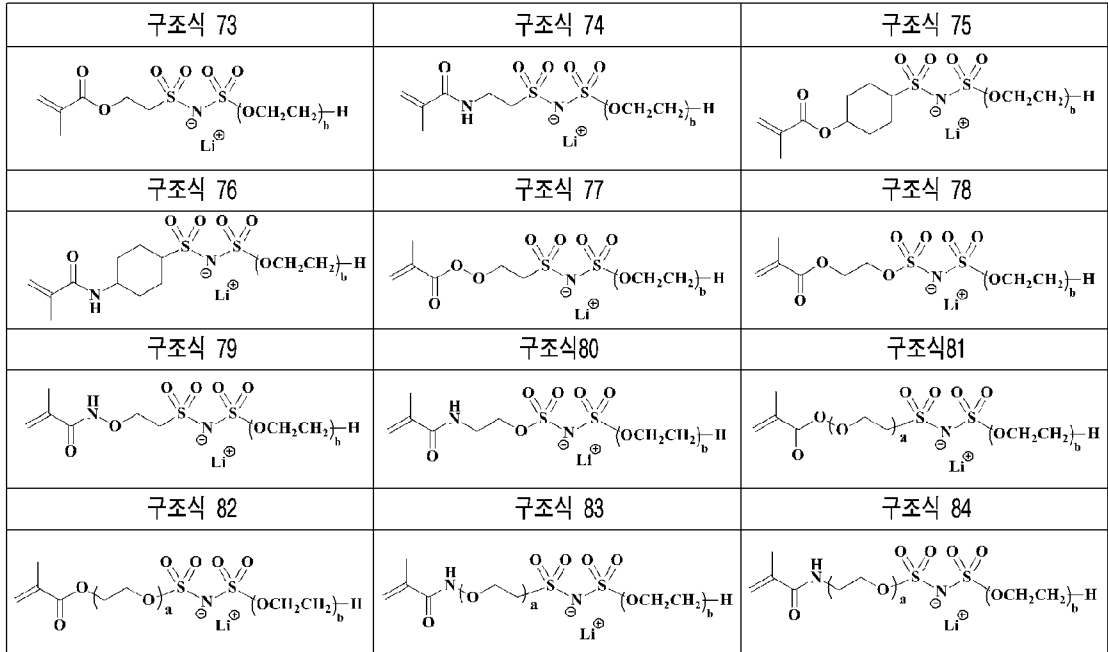
[127]



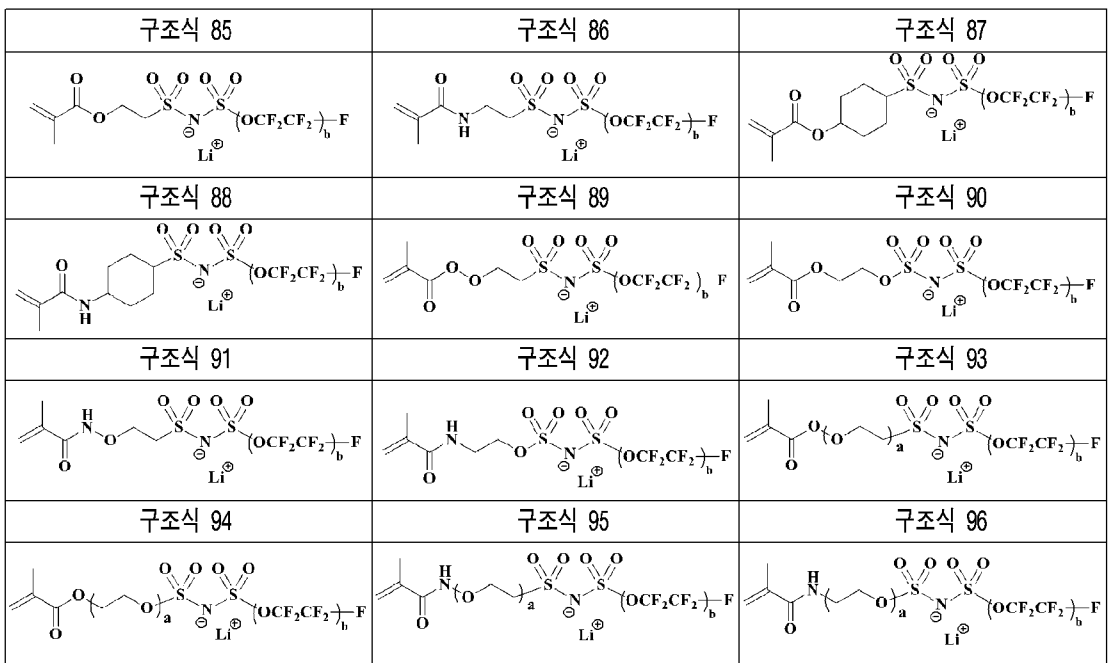
[128]



[129]



[130]



[131]

구조식 97	구조식 98	구조식 99
구조식 100	구조식 101	구조식 102
구조식 103	구조식 104	구조식 105
구조식 106	구조식 107	구조식 108

[132]

구조식 109	구조식 110	구조식 111
구조식 112	구조식 113	구조식 114
구조식 115	구조식 116	구조식 117
구조식 118	구조식 119	구조식 120

[133] 상기 구조식들에 있어서, a 및 b는 각각 1 내지 5의 정수이다.

[134]

[135] 본 발명에 따른 전해액 첨가제는 상술된 바와 같이

술폰일이미드(sulfonylimide)기를 중심으로 일측에, 포화된 탄화수소 사슬을 갖는 알킬렌 구조 또는 포화된 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입되어 에테르(ether) 구조의 작용기를 통하여 (메트)아크릴레이트((meth)acrylate)기 또는 아크릴아마이드(acrylamide)기가 결합되되, 이러한 분자 내부에 전하를 갖는 구조를 가짐으로써 전지의 활성화 시, 낮은 전위 상에서도 리튬 이온의 용매화 셀에 직접적으로 참여하여 음극 표면에서 환원 반응을 통한 음전하성 및/또는 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있으며, 동시에 양극 표면에서 산화 반응을 통한 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있다.

[136] 이를 통해, 상기 전해액 첨가제는 전지가 고온에 노출되는 경우 전해액이 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제하는 한편 양극에서 발생하는 전지의 OCV 감소 현상 및 용량 감소를 개선할 수 있으므로, 이차전지의 열화를 방지하는 한편, 고온 안전성을 보다 향상시킬 수 있다.

[137]

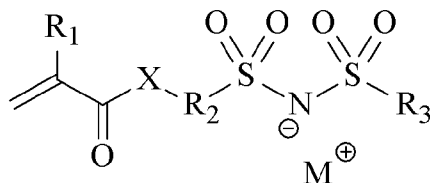
[138] 리튬 이차전지용 전해액 조성물

[139] 또한, 본 발명을 일실시예에서,

[140] 비수계 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 조성물을 제공한다:

[141] [화학식 1]

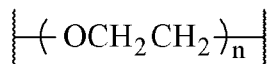
[142]



[143] 상기 화학식 1에서,

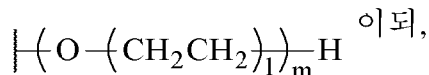
[144] R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[145] R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및



중 1종 이상을 포함하고,

[146] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



[147] 상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,



이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[148] X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[149] M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의

테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,  
 [150] 1은 1 내지 6의 정수이며,

[151] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[152]

[153] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 비수계 전해액 조성물로서, 비수계 유기 용매에 리튬염과 전해액 첨가제를 포함하는 구성을 갖는 액체 전해질일 수 있다. 여기서, 상기 전해액 조성물은 전해액 첨가제로서 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는, 상술된 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하여 이를 포함하는 전지의 활성화 시, 리튬 이온의 용매화 셀에 직접적으로 참여하여 음극 표면에서 환원 반응을 통한 음전하성 및/또는 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있다.

[154] 이를 위하여, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물에 있어서,

[155] R<sub>1</sub>은 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이고,

[156] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 사이클로부틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기, 및

$$\left[ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$$

$\left[ \text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{)}_n \right]$  중 1종 이상을 포함하고,

[157] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기,  $\left[ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{)}_m \text{-H}$  또는  $\left[ \text{-(O-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_1\text{)}_m \text{-F}$  이며,

[158] X는 산소 원자(O), -NH, -NCH<sub>3</sub> 또는 -NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이고,

[159] M은 리튬, 나트륨, 탄소수 1~4의 테트라메틸암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 1은 1 내지 6의 정수이며, m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[160]

[161] 구체적으로, R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸기이고,

[162] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기, 및  $\left[ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$  및  $\left[ \text{-(OCF}_2\text{CF}_2\text{)}_n \right]$  중 1종 이상을 포함하고,

[163] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기,

$\left[ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{)}_m \text{-H}$  또는  $\left[ \text{-(O-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_1\text{)}_m \text{-F}$  이며,

[164] X는 산소 원자(O), -NH 또는 -NCH<sub>3</sub>이고,

[165] M은 리튬이며, 1은 1 또는 2 의 정수이고, m 및 n은 각각 2 내지 10의 정수일 수 있다.

[166]

[167] 또한, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 전해액 조성물 내에 특정 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 전해액 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 전해액 조성물 전체 중량에 대하여 0.05 내지 3 중량% 또는 1.0 내지 2.5 중량%로 포함될 수 있다. 본 발명은 전해액 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 과량이 사용되어 전해액 조성물의 점도를 높여 전극과 분리막에 대한 젖음성이 저하되는 것을 방지하는 한편 활성화 시 전해액 조성물 내에서 자체 중합을 통한 고분자화(polymerization)가 유도되어 전해액 조성물의 이온 전도성이 저감되어 전지 성능이 떨어지는 것을 예방할 수 있다. 또한, 본 발명은 전해액 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 미량이 사용되어 첨가제의 효과가 미미하게 구현되는 것을 막을 수 있다.

[168]

[169] 한편, 상기 전해액 조성물에 사용되는 리튬염은 당업계에서 비수계 전해질에 사용하는 것이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 및 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[170]

이들 리튬염의 농도에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 적절 농도 범위의, 하한은 0.5mol/L 이상, 구체적으로는 0.7mol/L 이상, 보다 구체적으로는 0.9mol/L 이상이고, 상한은 2.5mol/L 이하, 구체적으로는 2.0mol/L 이하, 보다 구체적으로는 1.5mol/L 이하의 범위이다. 리튬염의 농도가 0.5mol/L를 하회하면 이온 전도도가 저하됨으로써 비수계 전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성이 저하될 우려가 있다. 또한, 리튬염의 농도가 2.5mol/L를 초과하면 비수계 전해액 전지용 전해액의 점도가 상승함으로써, 역시 이온 전도도를 저하시킬 우려가 있으며, 비수계 전해액 전지의 사이클 특성, 출력 특성을 저하시킬 우려가 있다.

[171]

또한, 한번에 다량의 리튬염을 비수계 유기 용매에 용해하면, 리튬염의 용해열 때문에 액온이 상승하는 경우가 있다. 이와 같이 리튬염의 용해열로 인해 비수계 유기 용매의 온도가 현저하게 상승하면, 불소를 함유한 리튬염의 경우, 분해가 촉진되어 불화 수소(HF)가 생성될 우려가 있다. 불화 수소(HF)는 전지 성능의 열화의 원인이 되기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 상기 리튬염을 비수계 유기 용매에 용해할 때의 온도는 특별히 한정되지 않지만, -20~80°C로 조절될 수 있고, 구체적으로는 0~60°C로 조절될 수 있다.

[172]

아울러, 상기 전해액 조성물에 사용되는 비수계 유기 용매는 당업계에서 비수계 전해질에 사용하는 것이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 비수계 유기 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논,

에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시에탄(DME), 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있다.

- [173] 또한, 본 발명에 이용되는 비수계 유기 용매는 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞추어 임의의 조합, 비율로 혼합하여 이용될 수 있다. 이들 중에서는 그 산화 환원에 대한 전기 화학적인 안정성과 열이나 용질과의 반응에 관한 화학적 안정성의 관점에서, 특히 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 바람직하다.
- [174] 한편, 상기 전해액 조성물은 상술된 기본 성분 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 요지를 손상하지 않는 한에 있어서, 본 발명의 비수계 전해액에 일반적으로 이용되는 첨가제를 임의의 비율로 첨가해도 된다. 구체적으로는, 시클로헥실벤젠, 비페닐, t-부틸벤젠, 카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 디플루오로아니솔, 플루오로에틸렌카보네이트, 프로판술포, 숙시노니트릴, 디메틸비닐렌카보네이트 등의 과충전 방지 효과, 부극 피막 형성 효과, 정극 보호 효과를 가지는 화합물을 들 수 있다. 또한, 리튬 폴리머 전지라고 불리는 비수계 전해액 전지에 사용되는 경우와 같이 비수계 전해액 전지용 전해액을 겔화제나 가교 폴리머에 의해 고체화하여 사용하는 것도 가능하다.

[175]

[176] 리튬 이차전지

[177] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[178] 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 양극활물질을 포함하는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및

[179] 본 발명에 따른 전해액 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다:

[180] [화학식 2]

[181]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^1_v]\text{O}_2$

[182] [화학식 3]

[183]  $\text{LiM}^2_p\text{Mn}_{(2-p)}\text{O}_4$

[184] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

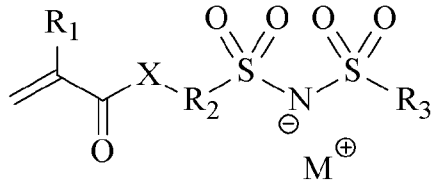
[185]  $\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

- [186]  $x, y, z, w$  및  $v$ 는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.5 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 0.3$ ,  $0 < w \leq 0.3$ ,  $0 \leq v \leq 0.1$ 이 되,  $y+z+w+v=1$ 이고,
- [187]  $M^2$ 는 Ni, Co 또는 Fe이며,
- [188]  $p$ 는  $0.05 \leq p \leq 0.6$ 이다.
- [189]
- [190] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극, 음극활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 상술된 본 발명의 리튬염 함유 비수계 전해질 조성물을 포함한다.
- [191] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질을 도포, 건조 및 프레스하여 제조되는 양극 합제층을 구비하며, 필요에 따라 도전제, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [192] 여기서, 상기 양극활물질은 양극 집전체 상에서 전기화학적으로 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 가역적으로 리튬 이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 가능한 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [193] 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물은 각각 니켈(Ni)과 망간(Mn)을 고함량으로 함유하는 물질로서, 양극활물질로 사용하는 경우, 고용량 및/또는 고전압의 전기를 안정적으로 공급할 수 있는 이점이 있다. 또한, 이차전지의 활성화 시 양극 및/또는 음극 표면에 피막을 형성하기 위해서는 약 4.0V 이상의 높은 충전전위가 요구되는데, 철 산화물 등과 같이 충전 전위가 4.0V 미만인 종래 양극활물질과 달리 상기 리튬 금속 산화물들은 약 4.0V 이상의 높은 충전 전위를 가지므로 전극 상 피막 형성이 용이할 수 있다.
- [194] 이때, 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 산화물로는  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  등을 포함할 수 있고, 상기 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물은  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ ;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ;  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$  등을 포함할 수 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나 병용하여 사용할 수 있다.
- [195] 또한, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 충전 두께를 고려하여 3~500  $\mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [196] 또한, 상기 음극은 양극과 마찬가지로, 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레스하여 제조되는 음극 합제층을 구비하며, 필요에 따라 도전제, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [197] 상기 음극활물질은 탄소 물질과 규소 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 물질은 탄소 원자를 주성분으로 하는 소재를 의미하며, 이러한 탄소

물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 규소 물질은 규소 원자를 주성분으로 하는 소재를 의미하며, 이러한 규소 물질로는 규소(Si), 탄화규소(SiC), 일산화규소(SiO) 또는 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)를 단독으로 포함하거나 또는 병용할 수 있다. 상기 규소(Si) 함유 물질로서 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)가 균일하게 혼합되거나 복합화되어 음극 합재층에 포함되는 경우 이들은 산화규소(SiO<sub>q</sub>, 단,  $0.8 \leq q \leq 2.5$ )로 표시될 수 있다.

- [198] 아울러, 상기 규소 물질은 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 3 내지 10 중량%; 8 내지 15 중량%; 13 내지 18 중량%; 또는 2 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 본 발명은 상기와 같은 함량 범위로 규소 물질의 함량을 조절함으로써 전지의 에너지 밀도를 극대화 할 수 있다.
- [199] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다. 이와 더불어, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여 1~500  $\mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [200] 한편, 각 단위셀의 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성 박막으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌; 폴리에틸렌; 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체 중 1종 이상의 중합체를 포함하는 것을 사용할 수 있다. 상기 분리막은 상술된 중합체를 포함하는 시트나 부직포 등의 다공성 고분자 기재 형태를 가질 수 있으며, 경우에 따라서는 상기 다공성 고분자 기재 상에 유기물 또는 무기물 입자가 유기 바인더에 의해 코팅된 복합 분리막의 형태를 가질 수도 있다. 아울러, 상기 분리막은 기공의 평균 직경이 0.01~10  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 평균 두께는 5~300  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [201] 나아가, 상기 이차전지는 전해액으로서, 상술된 본 발명에 따른 비수계 전해액 조성물을 포함한다.
- [202] 상기 전해액 조성물은 전해액 첨가제로서 술폰일리미드(sulfonylimide)기를 중심으로 일측에, 포화된 탄화수소 사슬의 알킬렌 구조 또는 포화된 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입되어 에테르(ether) 구조를 갖는 작용기를 통해 (메타)아크릴레이트((meth)acrylate)기 또는 아크릴아마이드(acrylamide)기가 결합된 모핵을 갖는 하기 화학식 1로 나타내는 이온성 화합물을 포함한다:
- [203] [화학식 1]

[204]



[205]

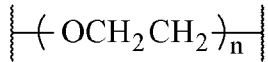
상기 화학식 1에서,

[206]

R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

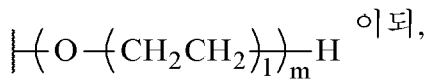
[207]

R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및 중 1종 이상을 포함하고,



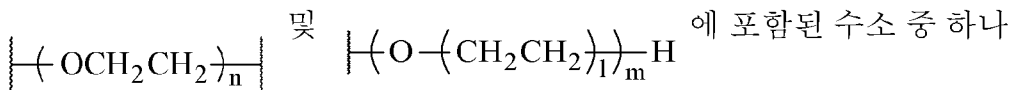
[208]

R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



[209]

상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,



이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[210]

X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

[211]

M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

[212]

l은 1 내지 6의 정수이며,

[213]

m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[214]

[215]

상기 화합물은 상기 화학식 1로 나타내는 구조를 가짐으로써 이를 포함하는 이차전지의 활성화 시 양극 및/또는 음극의 표면에 유기성 및/또는 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있다. 이를 통해, 상기 전해액 첨가제는 전지가 고온에 노출되는 경우 전해액이 분해되어 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있고 양극에서 발생하는 전지의 OCV 하락 현상 및 용량 저하를 개선할 수 있으므로, 전지의 성능과 고온 안전성을 보다 향상시킬 수 있다.

[216]

[217]

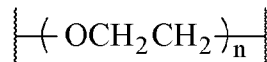
이를 위하여, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물에 있어서,

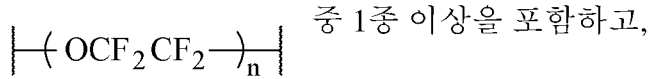
[218]

R<sub>1</sub>은 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기이고,

[219]

R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 사이클로부틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기, 및





[220] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기,  $\left| \left( \text{O} - \left( \text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_1 \right)_m \right| \text{H}$  또는  $\left| \left( \text{O} - \left( \text{CF}_2\text{CF}_2 \right)_1 \right)_m \right| \text{F}$ 이며, 프로폭시기,

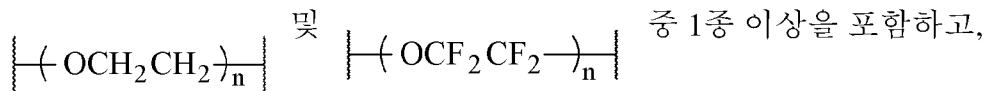
[221] X는 산소 원자(O), -NH, -NCH<sub>3</sub> 또는 -NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이고,

[222] M은 리튬, 나트륨, 탄소수 1~4의 테트라메틸암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, l은 1 내지 6의 정수이며, m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

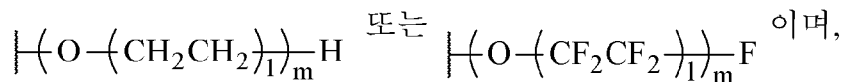
[223]

[224] 구체적으로, R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸기이고,

[225] R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 옥시메틸렌기, 옥시메틸렌기, 옥시프로필렌기, 사이클로펜닐렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헥틸렌기,



[226] R<sub>3</sub>은 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기,



[227] X는 산소 원자(O), -NH 또는 -NCH<sub>3</sub>이고,

[228] M은 리튬이며, l은 1 또는 2의 정수이고, m 및 n은 각각 2 내지 10의 정수일 수 있다.

[229]

[230] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 120> 중 어느 하나 이상의 화합물일 수 있다:

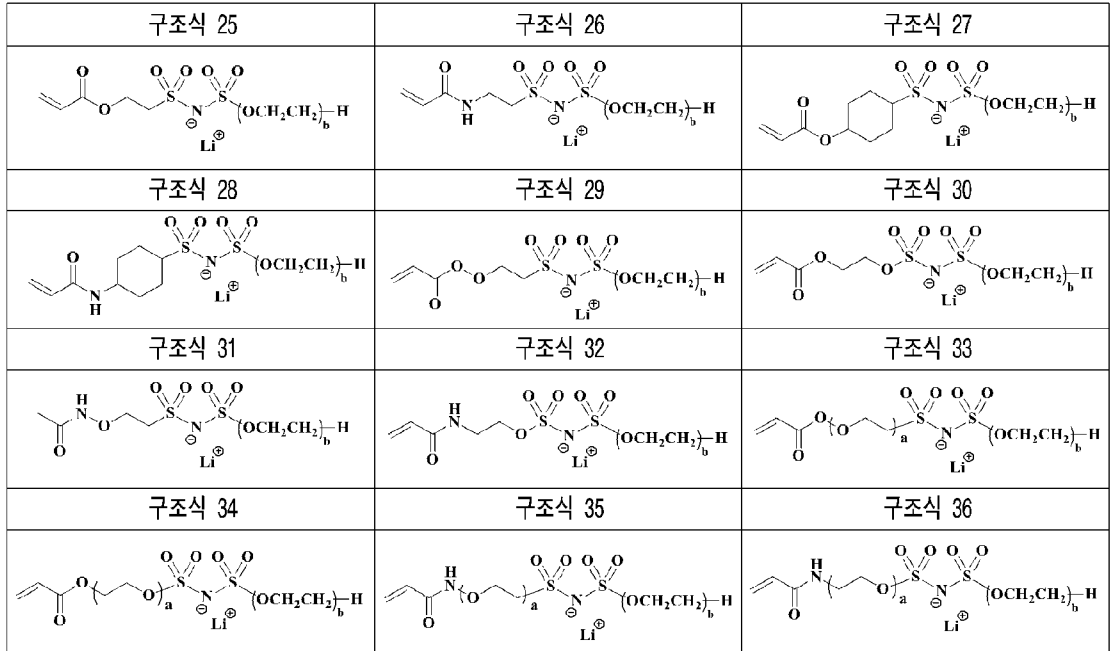
[231]

구조식 1	구조식 2	구조식 3
구조식 4	구조식 5	구조식 6
구조식 7	구조식 8	구조식 9
구조식 10	구조식 11	구조식 12

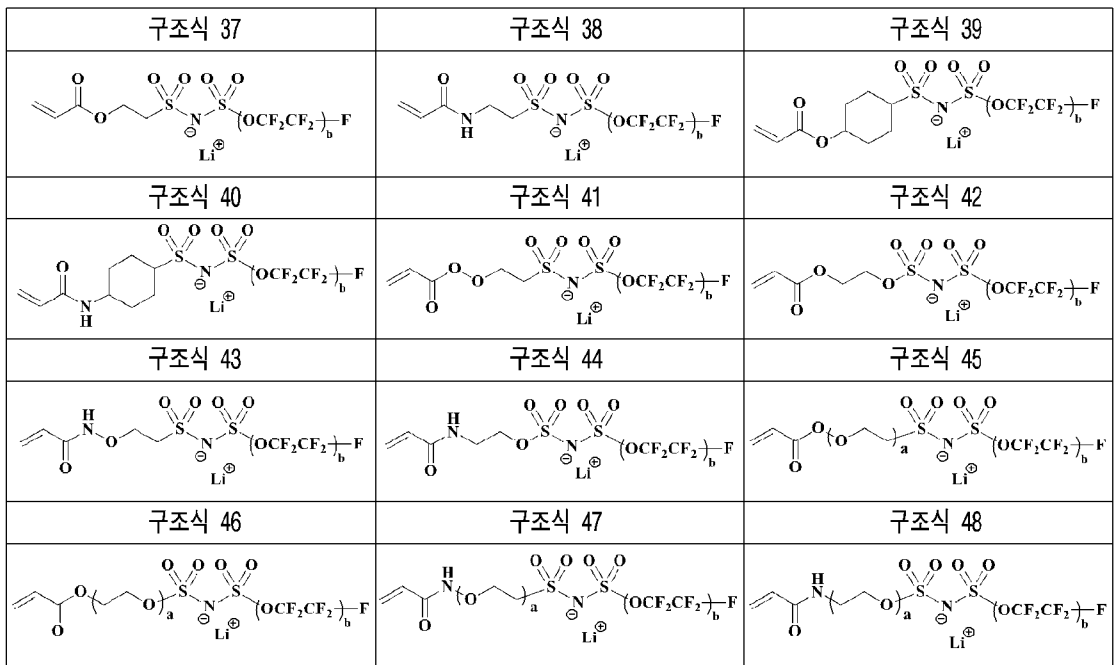
[232]

구조식 13	구조식 14	구조식 15
구조식 16	구조식 17	구조식 18
구조식 19	구조식 20	구조식 21
구조식 22	구조식 23	구조식 24

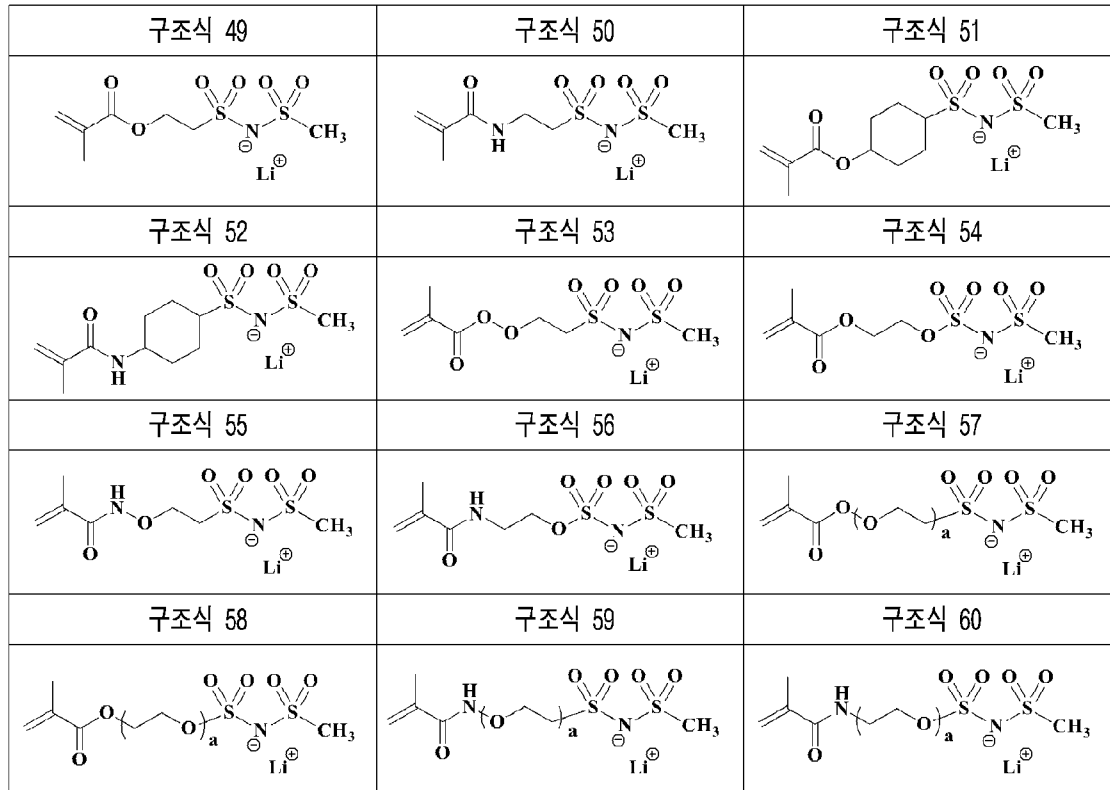
[233]



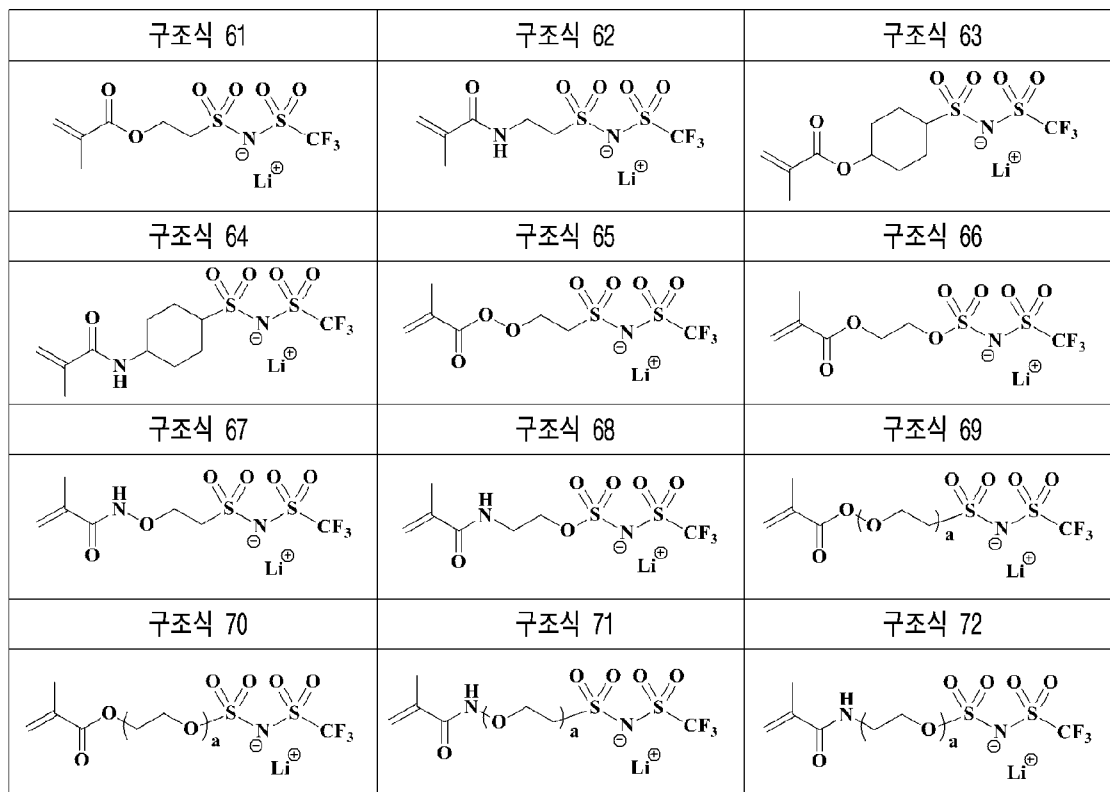
[234]



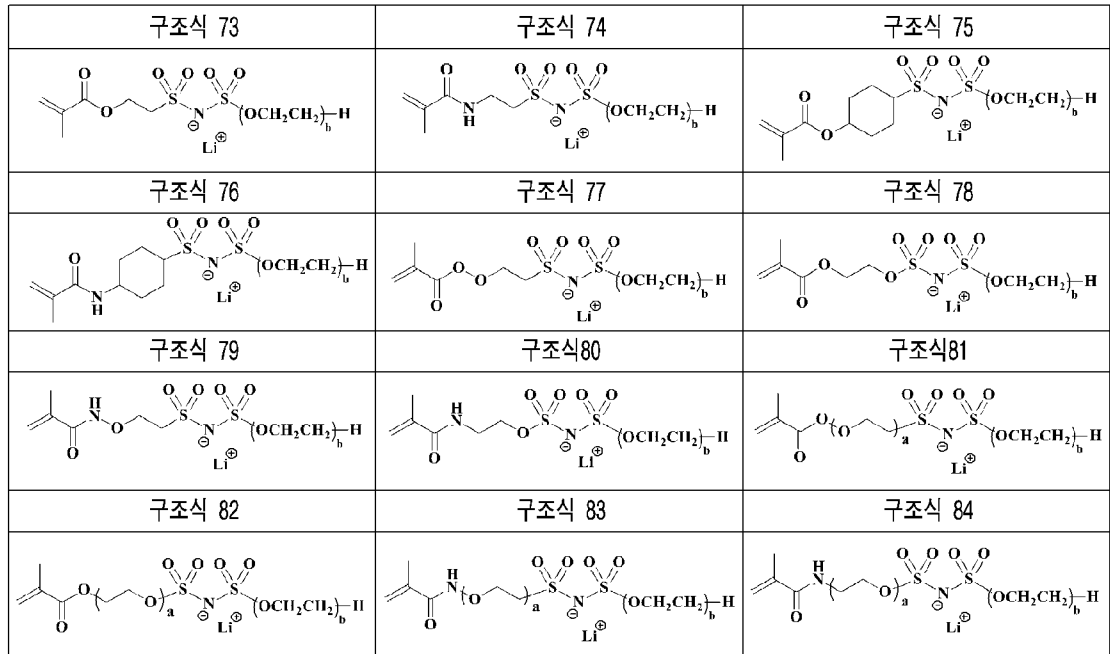
[235]



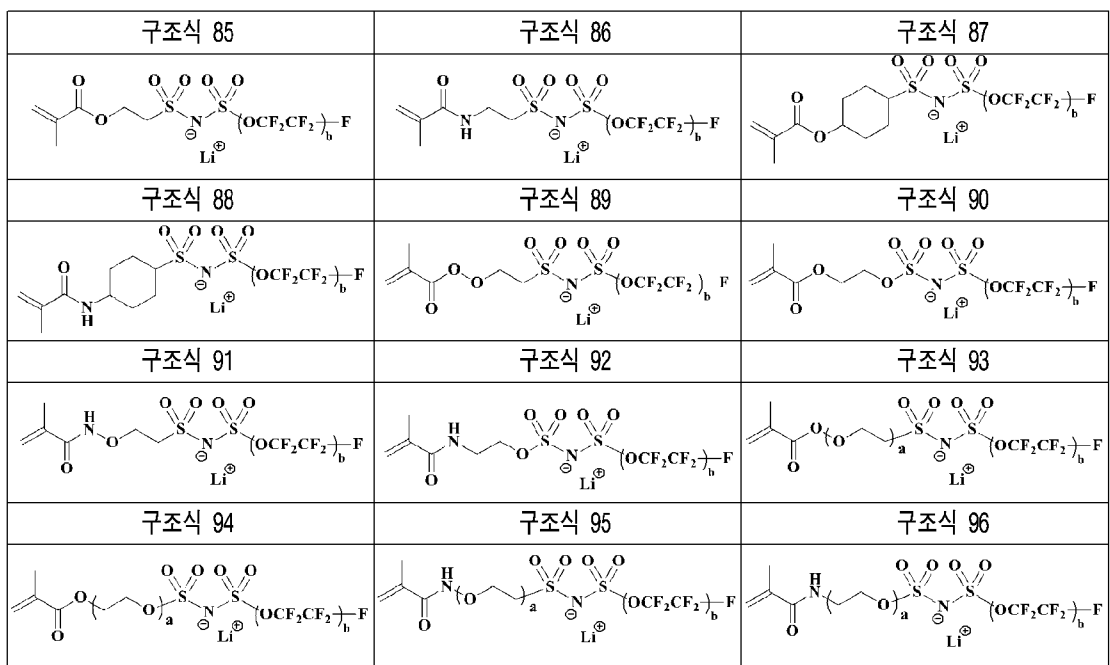
[236]



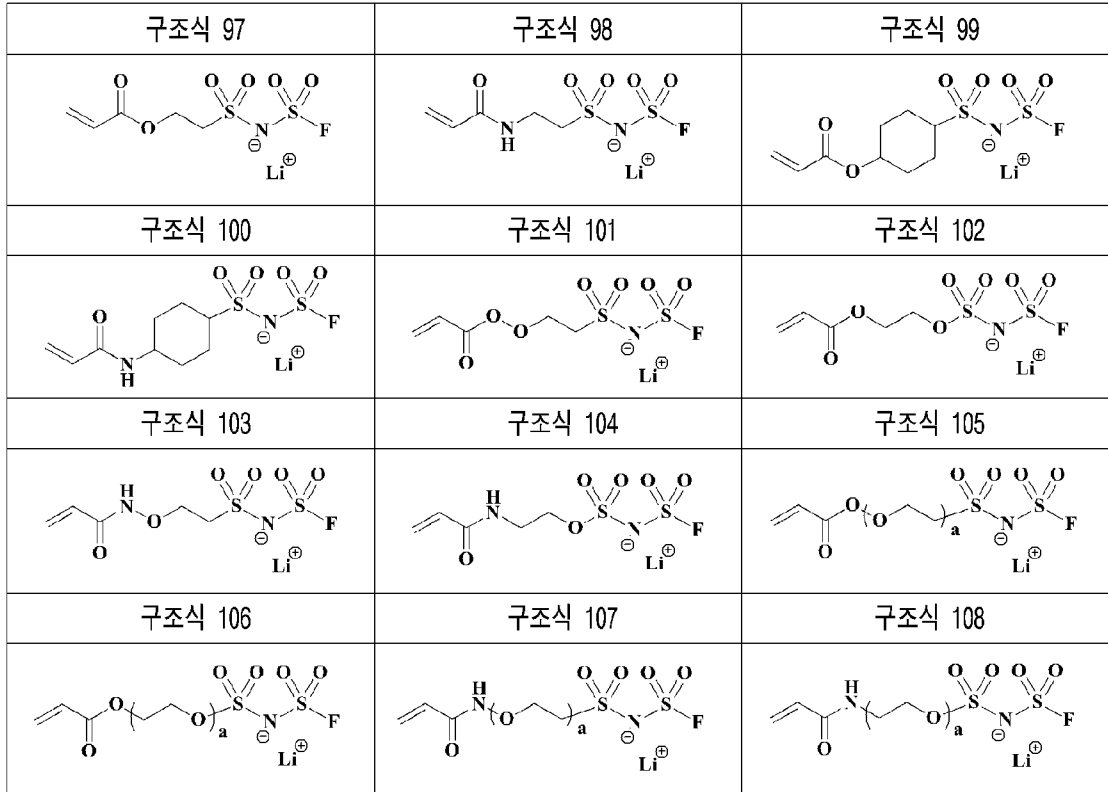
[237]



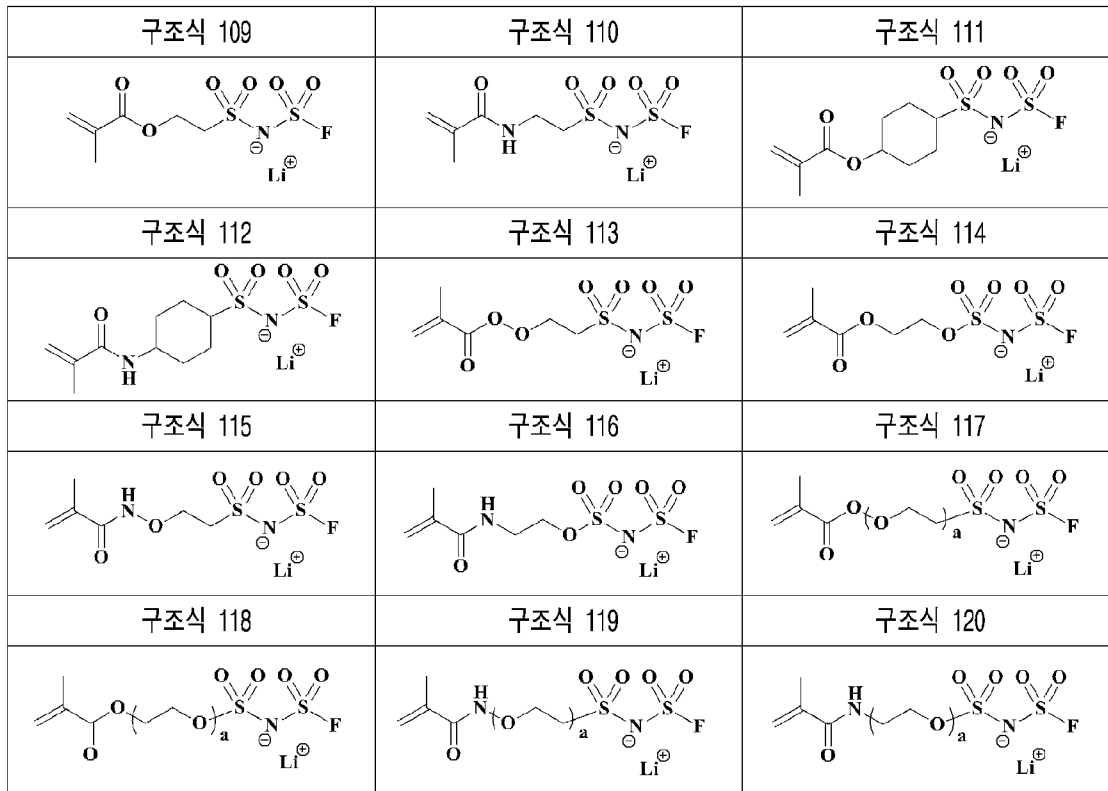
[238]



[239]



[240]



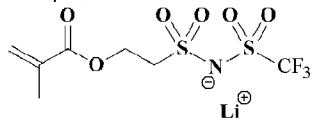
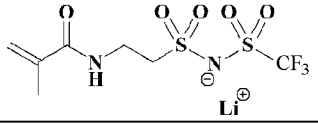
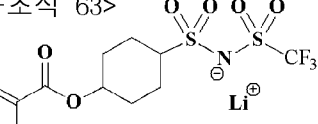
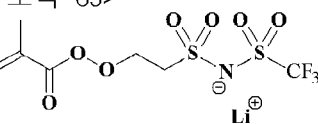
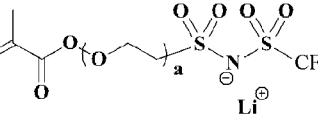
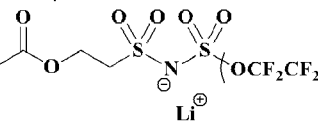
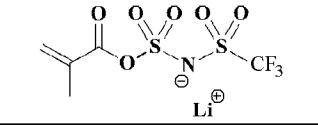
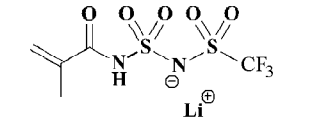
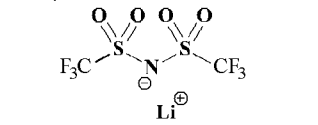
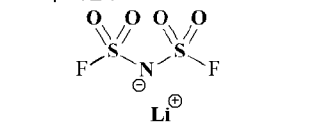
[241] 상기 구조식에 있어서, a 및 b는 각각 1 내지 5의 정수이다.

[242]

발명의 실시를 위한 형태

- [243] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [244] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [245]
- [246] 실시예 1~6 및 비교예 1~5. 리튬 이차전지용 전해액 조성물의 제조
- [247] 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7 부피 비율로 혼합한 용매에 리튬염으로써  $\text{LiPF}_6$  1M 농도로 용해시키고, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 첨가제를 전해액 전체 중량에 대하여 2중량%가 되도록 용해시켜 비수계 전해액 조성물을 제조하였다.

[248] [표1]

비수계 전해액 첨가제 종류	
실시예 1	<구조식 61> 
실시예 2	<구조식 62> 
실시예 3	<구조식 63> 
실시예 4	<구조식 65> 
실시예 5	<구조식 69> 
실시예 6	<구조식 85> 
비교예 1	무첨가
비교예 2	<구조식 121> 
비교예 3	<구조식 122> 
비교예 4	<구조식 123> 
비교예 5	<구조식 124> 

[249]

- [250] **비교예 6. 리튬 이차전지용 전해액 조성물의 제조**
- [251] 전해액 첨가제로서 구조식 61로 나타내는 화합물 대신에 하기 구조식 61로 나타내는 화합물을 중합한 올리고머(중량평균분자량: 2,500~5,000)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차전지용 비수계 전해액 조성물을 제조하였다.
- [252]
- [253] **실시예 7~12 및 비교예 7~12. 리튬 이차전지의 제조**
- [254] 양극활물질로서 입자크기 5 $\mu$ m인 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>를 준비하고, 카본계 도전제 및 바인더로서 폴리비닐리덴플로라이드와 94:3:3의 중량 비율로 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박판 상에 캐스팅하고 120°C 진공오븐에서 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다.
- [255] 이와 별도로, 인조 흑연과 산화규소(SiO<sub>2</sub>)가 9:1의 중량 비율로 혼합된 음극활물질을 준비하고, 음극활물질 97 중량부와 스티렌부타디엔 고무(SBR) 3 중량부를 물과 혼합하여 슬러리를 형성하고 구리 박판 상에 캐스팅하고 130°C 진공오븐에서 건조시킨 후 압연하여 음극을 제조하였다.
- [256] 상기 얻어진 양극 및 음극에 18 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 이루어진 세퍼레이터를 개재시키고, 케이스에 삽입한 다음, 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 상기 실시예 1~6과 비교예 1~5에서 제조된 전해액 조성물을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [257] [표2]

	전해액 조성물 종류
실시예 7	실시예 1의 전해액 조성물
실시예 8	실시예 2의 전해액 조성물
실시예 9	실시예 3의 전해액 조성물
실시예 10	실시예 4의 전해액 조성물
실시예 11	실시예 5의 전해액 조성물
실시예 12	실시예 6의 전해액 조성물
비교예 7	비교예 1의 전해액 조성물
비교예 8	비교예 2의 전해액 조성물
비교예 9	비교예 3의 전해액 조성물
비교예 10	비교예 4의 전해액 조성물
비교예 11	비교예 5의 전해액 조성물
비교예 12	비교예 6의 전해액 조성물

- [258] **실험예 1.**

[259] 본 발명에 따른 리튬 아치전지용 전해액 조성물이 이차전지에 존재하는 형태를 분석하기 위하여 실시예 1과 비교예 1에서 각각 제조된 전해액 조성물을 대상으로 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[260]

[261] 가) 라만 분광 분석

[262] 각 전해액 조성물(5 ml)을 대상으로 532 nm의 레이저를 사용하여 650~760  $\text{cm}^{-1}$  파장 범위에서의 라만 분광 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[263] 도 1을 살펴보면, 본 발명에 따라 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제를 포함하는 실시예의 전해액 조성물은 전해액 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1에서 제조된 전해액 조성물과 비교하여  $743 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  부근에서의 라만 스펙트럼의 밴드 강도가 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제의 술폰닐이미드(sulfonylimide)에 포함된 음전하의 질소 원자와 양전하의 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )이 이온성 물질간의 배위결합을 이룸으로써 나타내는 현상으로 실시예 1의 전해액 조성물에 이온성 화합물이 함유됨을 의미하는 것이다. 또한, 상기와 같은 밴드 강도 증가는 음극 표면에서 상기 이온성 화합물이 환원 반응을 일으킬 수 있음을 나타낸다.

[264]

[265] 나) 반쪽 전지의 미분 용량 곡선 분석

[266] 리튬 금속과 흑연(인조흑연:천연흑연=9:1 중량비율 혼합)을 이용하여 반쪽 전지를 제작하고, 상기 반쪽 전지에 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해액 조성물을 각각 주입하였다. 그 후 25°C에서  $3.5 \pm 0.5 \text{ V}$ 에서 0.005C의 속도로 0.05V까지 충전하고, 전위값(V)과 용량값(mAh)을 측정 후, 전위값 대비 용량값을 미분(dQ/dV)하여 환원 전위값을 결정하였다. 그 결과는 하기도 2에 나타내었다.

[267] 도 2를 참고하면, 본 발명에 따라 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제를 포함하는 실시예의 전해액 조성물은 전해액 첨가제를 포함하지 않는 비교예의 전해액 조성물과 달리, 리튬 대비 1.32V 부근 전압에서 하강 피크를 나타내는 것으로 확인되었다. 상기 하강 피크는 음극인 흑연 전극 표면에서 환원 반응이 발생되었음을 의미하는 것으로서, 전해액 조성물 내에 포함된 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제가 리튬 대비 1.32V 부근에서 음극 표면에서 환원 반응을 통해 피막 물질로 전환됨을 나타낸다.

[268]

[269] 다) 삼전극 전지의 선형주사전위법 평가

[270] 백금 전극, 백금 전극 및 리튬 금속 전극을 삼전극으로 포함하는 전지에 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해액 조성물을 각각 주입하여 삼전극 전지를 제작하고, 제작된 각 전지에 대한 선형 주사전위법(LSV) 분석을 수행하였다. 이때, 선형 주사전위법(LSV)은 관찰 범위 3.0~6.0V (리튬 기준), 단계 전압은 50mV 및 측정 속도 50 mV/s 조건 하에서 수행되었으며, 그 결과는 도 3에

나타내었다.

- [271] 도 3을 살펴보면, 본 발명에 따라 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제를 포함하는 실시예의 전해액 조성물은 리튬 대비 4.2V 부근에서 전류가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 4.2V 부근에서 리튬 금속 표면에서 산화 반응이 발생됨을 의미하는 것으로, 실시예 1의 전해액 조성물에 포함된 전해액 첨가제가 리튬 대비 4.2V 이상의 조건이 되면 양극 표면에서 산화 반응을 통한 피막을 형성함을 나타낸다. 더불어, 카본 전극 또는 양극 전극에서는 카본 또는 전이금속의 촉매적인 특성으로 인해 백금 전극 표면보다 낮은 전위에서 산화 반응을 유도됨을 나타낸다.
- [272] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 전해액 첨가제는 이온성 물질로서 전지의 충방전 시 양극과 음극에서 각각 산화 반응과 환원 반응을 수행하며, 이를 통해 각 전극 표면에 피막을 형성함을 알 수 있다.

[273]

[274] **실�험예 2.**

- [275] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 활성화 시 전극 표면에 형성되는 피막을 분석하고, 리튬 이차전지의 고온 안전성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다. 이때, 대상이 된 리튬 이차전지들은 각각  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  및 인조 흑연을 포함하는 것을 제외하고, 실시예 7~12 및 비교예 7~12와 동일한 방법을 수행하여 제조된 실시예 13~18 및 비교예 13~18의 이차전지를 사용하였다.

[276]

[277] **가) 전극 표면의 피막 분석**

- [278] 실시예 13, 비교예 13, 비교예 16 및 비교예 18의 이차전지를 대상으로 충방전 전류 밀도를 0.33C/0.33C로 하여 충전 중지 전압을 4.2V (NMC/그래파이트), 방전 중지 전압을 2.5V (NMC/그래파이트)로 한 충방전을 각 3회 수행하고, 만방 상태에서 각 전지의 양극과 음극의 표면을 X선 광전자 분광 분석(XPS)을 수행하였으며, 그 결과는 도 4 및 도 5에 나타내었다.

- [279] 도 4 및 도 5를 살펴보면, 실시예 1의 전해액 조성물을 포함하는 이차전지(실시예 13)는 전극 표면에 대한 X선 광전자 분광 분석(XPS) 시 양극 및 음극 모두, 탄소와 불소의 결합 에너지를 나타내는 280 내지 300 eV 범위에서 피크를 갖는 것으로 나타났다. 구체적으로, 상기 이차전지의 양극 및 음극은  $293 \pm 0.2$  eV에서  $\text{CF}_3$ 기의 결합 에너지를 나타내는 피크를 나타냈는데, 이는 전해액 조성물에 함유된 화학식 1로 나타내는 전해액 첨가제가 상기 양극과 음극 표면에 형성된 피막 형성에 참여함을 의미한다. 반면, 전해액 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1의 전해액 조성물을 사용한 이차전지(비교예 13); 술폰이미드를 포함하는 첨가제를 포함하는 비교예 4의 전해액 조성물을 사용한 이차전지(비교예 16); 및 올리고머 형태의 전해액 첨가제를 함유하는 비교예 6의 전해액 조성물을 사용한 이차전지(비교예 18)는 양극 및 음극 모두에서  $\text{CF}_3$ 기로부터 유래되는 결합 에너지 피크를 나타내지 않는 것으로

확인되었다.

[280] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 전해액 첨가제는 술폰닐이미드(sulfonylimide)기를 중심으로 일측에, 포화된 탄화수소 사슬을 갖는 알킬렌 구조 또는 포화된 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입되어 에테르(ether) 구조의 작용기를 통해 (메트)아크릴레이트((meth)acrylate)기 또는 아크릴아마이드(acrylamide)기가 결합된 모핵을 갖는 화학식 1로 나타내는 단분자 형태의 이온성 화합물을 포함함으로써 이차전지의 활성화 시 전극 표면에 이를 포함하는 피막을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

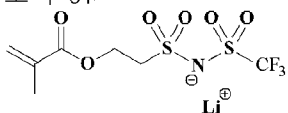
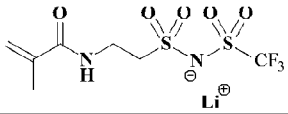
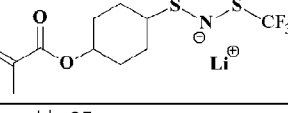
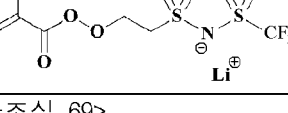
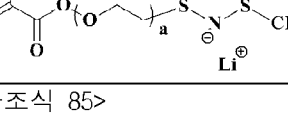
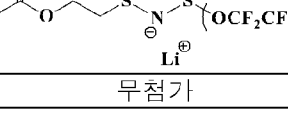
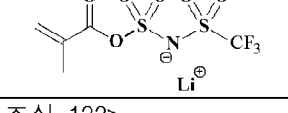
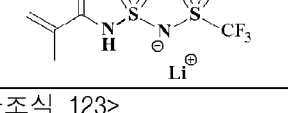
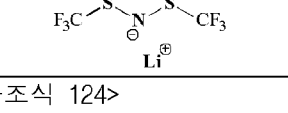
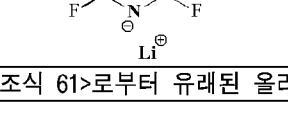
[281]

[282] 나) 이차전지의 고온 저장 안정성 평가

[283] 각 이차전지를 대상으로 60°C에서 56일간 저장하면서 ① 이차전지 내의 가스 발생량과 ② 이차전지의 OCV를 시간 별로 관찰하고, ③ 고온 저장 전후의 용량 유지율을 분석하였다.

[284] 구체적으로, 각 이차전지는 충방전 전류 밀도를 0.33C/0.33C로 하고, 충전 중지 전압을 4.2V (NMC/그래파이트), 방전 중지 전압을 2.5V (NMC/그래파이트)로 한 충방전을 각 3회 시행하여 전지 용량을 측정하고, 0.33C로 충전중지전압 4.2V로 CC/CV 모드로 만충한 다음 고온 저장을 시작하였다. 이때, 상기 고온 저장은 60°C 항온 챔버에 총 56일 동안 보관하였다. 56일이 경과한 후, 저장 전·후 OCV 편차(즉, OCV 하락 정도) 및 용량 유지율을 측정하였으며, 아르키메데스 원리를 이용하여 이차전지 내 고온 저장 후 발생된 가스의 부피를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[285] [표3]

	사용된 전해질 첨가제 종류	OCV 편차 [mV]	용량 유지율 [%]	가스 발생량 [ $\mu$ l]
실시예 13	<구조식 61> 	33.3	98.0	1302
실시예 14	<구조식 62> 	33.4	97.9	1360
실시예 15	<구조식 63> 	33.6	97.9	1418
실시예 16	<구조식 65> 	34.0	97.3	1441
실시예 17	<구조식 69> 	33.8	97.5	1380
실시예 18	<구조식 85> 	34.2	97.2	1402
비교예 13	무첨가	38.5	95.6	2023
비교예 14	<구조식 121> 	40.0	95.0	1710
비교예 15	<구조식 122> 	39.6	95.4	1943
비교예 16	<구조식 123> 	38.1	95.8	1943
비교예 17	<구조식 124> 	39.6	96.1	1928
비교예 18	<구조식 61>로부터 유래된 올리고머	39.2	95.7	1877

[286]

[287] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 나타난 화합물을 전해액 첨가제로 포함하는 실시예의 이차전지들은 고온 조건에 노출되어도

양극과 음극 표면에 형성된 피막으로 인해 전해액의 분해가 저감되어 발생하는 가스량이 현저히 감소하고, 양극에서 발생하는 OCV 하락 현상이 저감되는 것을 알 수 있다.

[288]

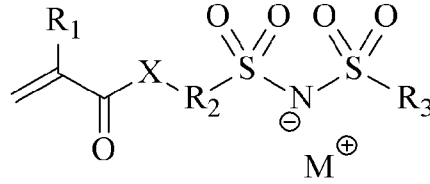
[289] 이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[290]

따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

### 청구범위

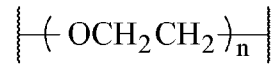
[청구항 1] 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제:  
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

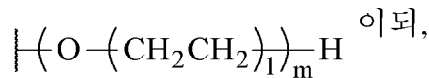
R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및



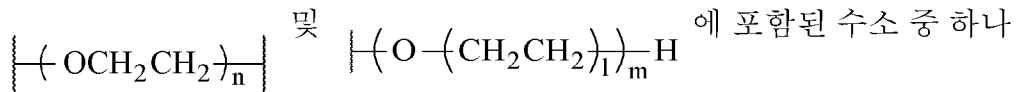
중 1종 이상을

포함하고,

R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,



이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

l은 1 내지 6의 정수이며,

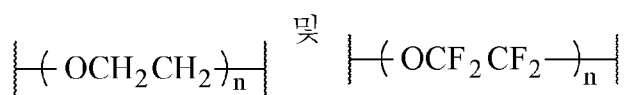
m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

R<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸기이고,

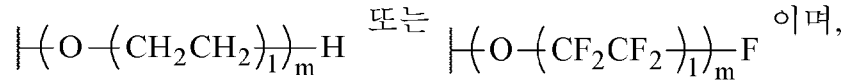
R<sub>2</sub>는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 옥시메틸렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 사이클로펜닐렌기, 사이클로헥실렌기,

사이클로헵틸렌기,



중 1종

이상을 포함하고,



X는 산소 원자(O), -NH 또는 -NCH<sub>3</sub>이고,

M은 리튬이며,

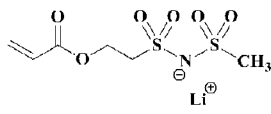
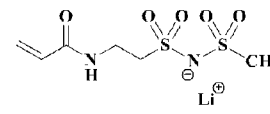
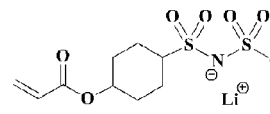
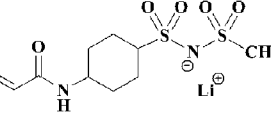
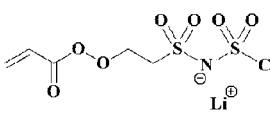
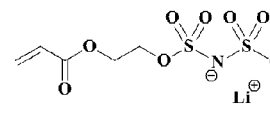
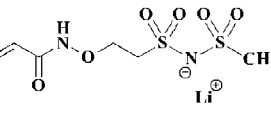
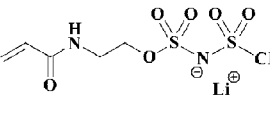
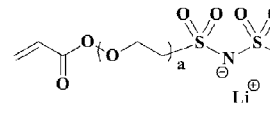
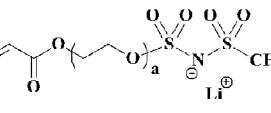
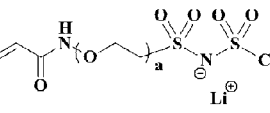
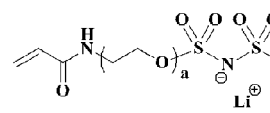
l은 1 또는 2의 정수이고,

m 및 n은 각각 2 내지 10의 정수인 이차전지용 전해액 첨가제.

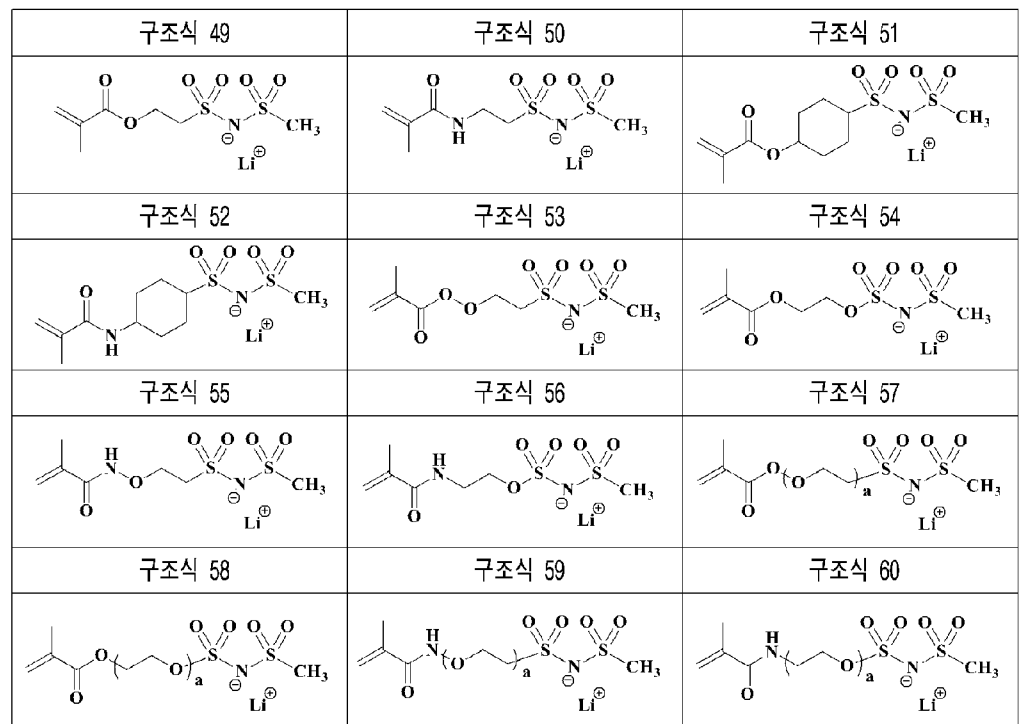
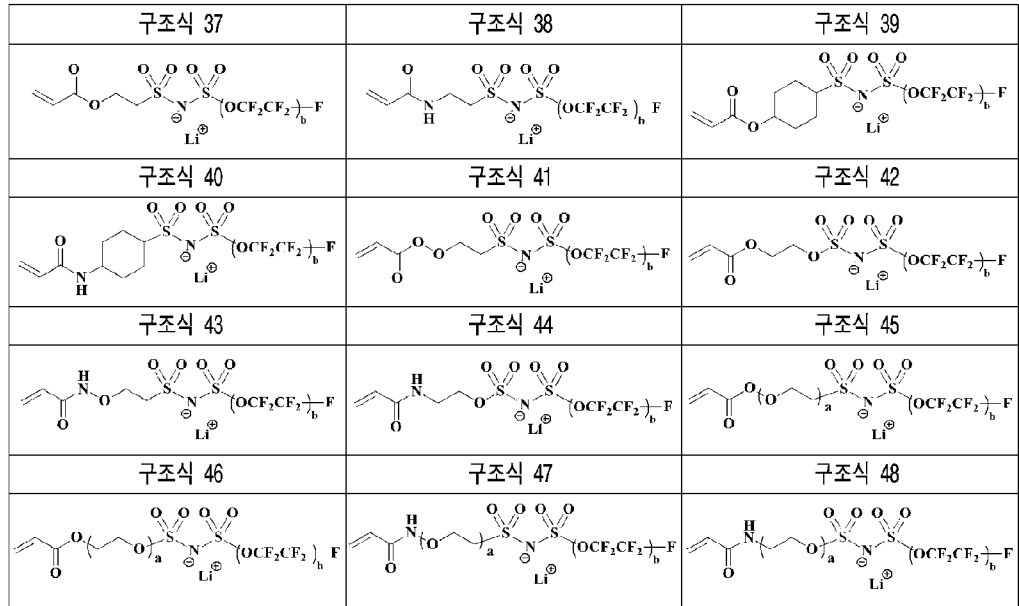
[청구항 3]

제1항에 있어서,

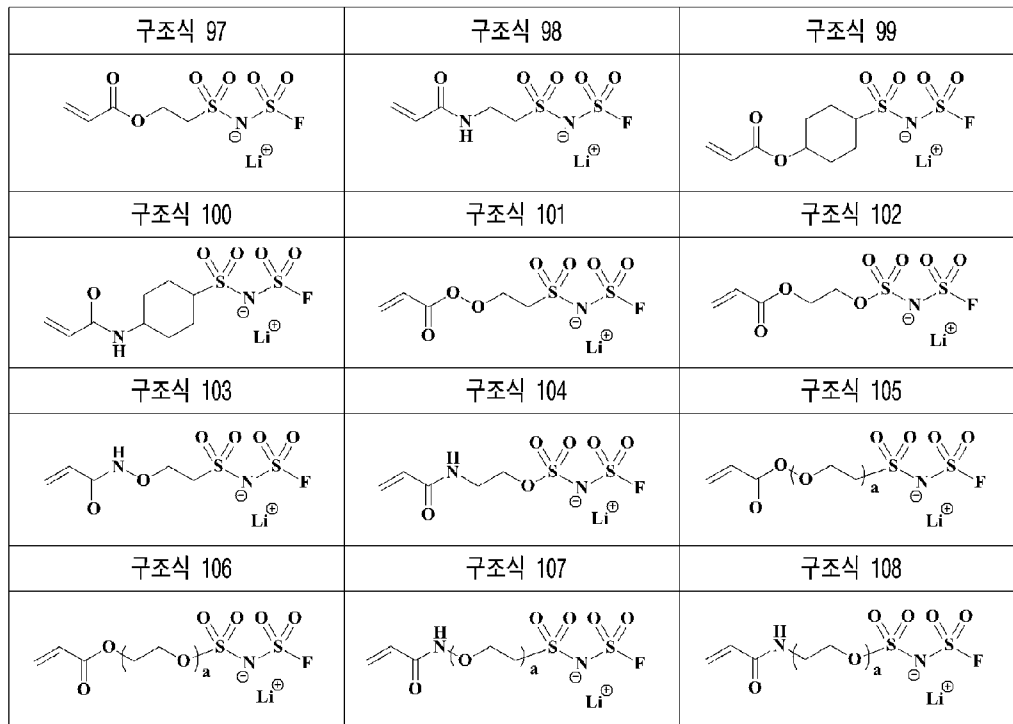
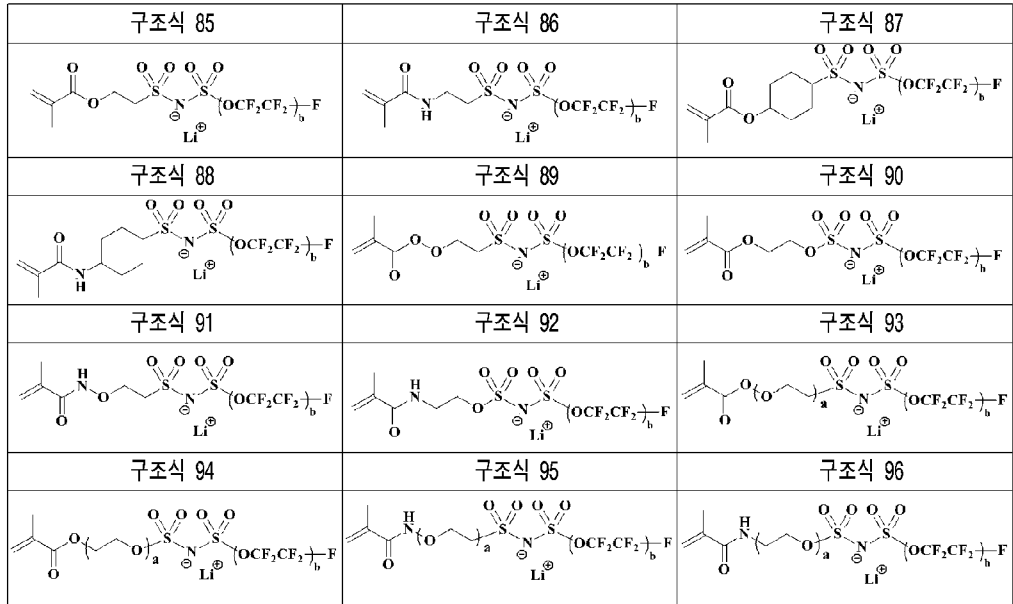
화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 120> 중 어느 하나 이상의 화합물인 이차전지용 전해액 첨가제:

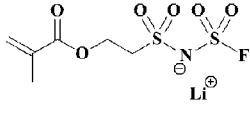
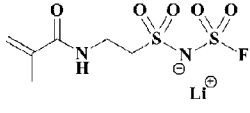
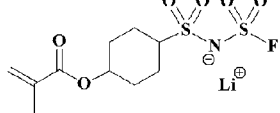
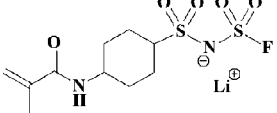
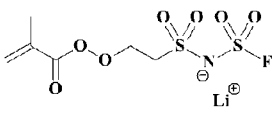
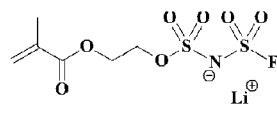
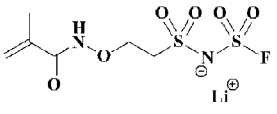
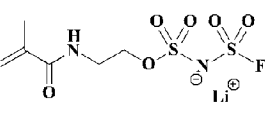
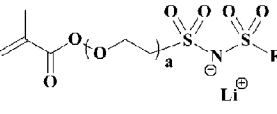
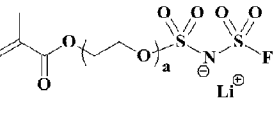
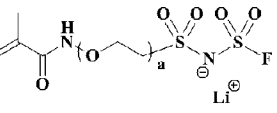
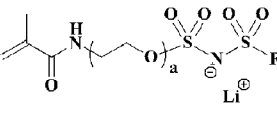
구조식 1	구조식 2	구조식 3
		
구조식 4	구조식 5	구조식 6
		
구조식 7	구조식 8	구조식 9
		
구조식 10	구조식 11	구조식 12
		

구조식 13	구조식 14	구조식 15
구조식 16	구조식 17	구조식 18
구조식 19	구조식 20	구조식 21
구조식 22	구조식 23	구조식 24
구조식 25	구조식 26	구조식 27
구조식 28	구조식 29	구조식 30
구조식 31	구조식 32	구조식 33
구조식 34	구조식 35	구조식 36



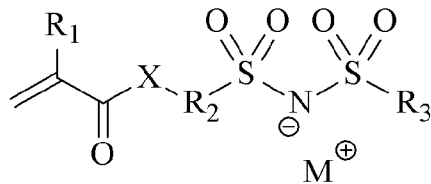
구조식 61	구조식 62	구조식 63
구조식 64	구조식 65	구조식 66
구조식 67	구조식 68	구조식 69
구조식 70	구조식 71	구조식 72
구조식 73	구조식 74	구조식 75
구조식 76	구조식 77	구조식 78
구조식 79	구조식 80	구조식 81
구조식 82	구조식 83	구조식 84



구조식 109	구조식 110	구조식 111
		
구조식 112	구조식 113	구조식 114
		
구조식 115	구조식 116	구조식 117
		
구조식 118	구조식 119	구조식 120
		

[청구항 4] 비수계 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 조성물:

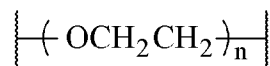
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

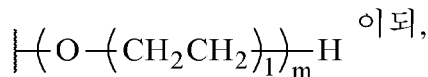
R<sub>1</sub>은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,

R<sub>2</sub>는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 옥시알킬렌기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기, 및

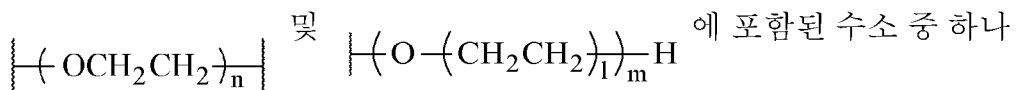


포함하고,

R<sub>3</sub>은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



상기 알킬기, 알킬렌기, 알콕시기, 옥시알킬렌기, 사이클로알킬렌기,



이상은 불소 원자로 치환될 수 있으며,

X는 산소 원자(O) 또는 -NR<sub>4</sub>이고, R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기이며,  
 M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 및 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,  
 l은 1 내지 6의 정수이며,  
 m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

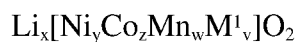
[청구항 5] 제4항에 있어서,  
 화학식 1로 나타내는 화합물은 전해액 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 3 중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 전해액 조성물.

[청구항 6] 제4항에 있어서,  
 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 및 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 조성물.

[청구항 7] 제4항에 있어서,  
 비수계 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 조성물.

[청구항 8] 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 양극활물질을 포함하는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및  
 제4항에 따른 전해액 조성물을 포함하는 리튬 이차전지:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

M<sup>1</sup>은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

x, y, z, w 및 v는 각각 1.0 ≤ x ≤ 1.30, 0.5 ≤ y < 1, 0 < z ≤ 0.3, 0 < w ≤ 0.3,

0 ≤ v ≤ 0.1이 되, y+z+w+v=1이고,

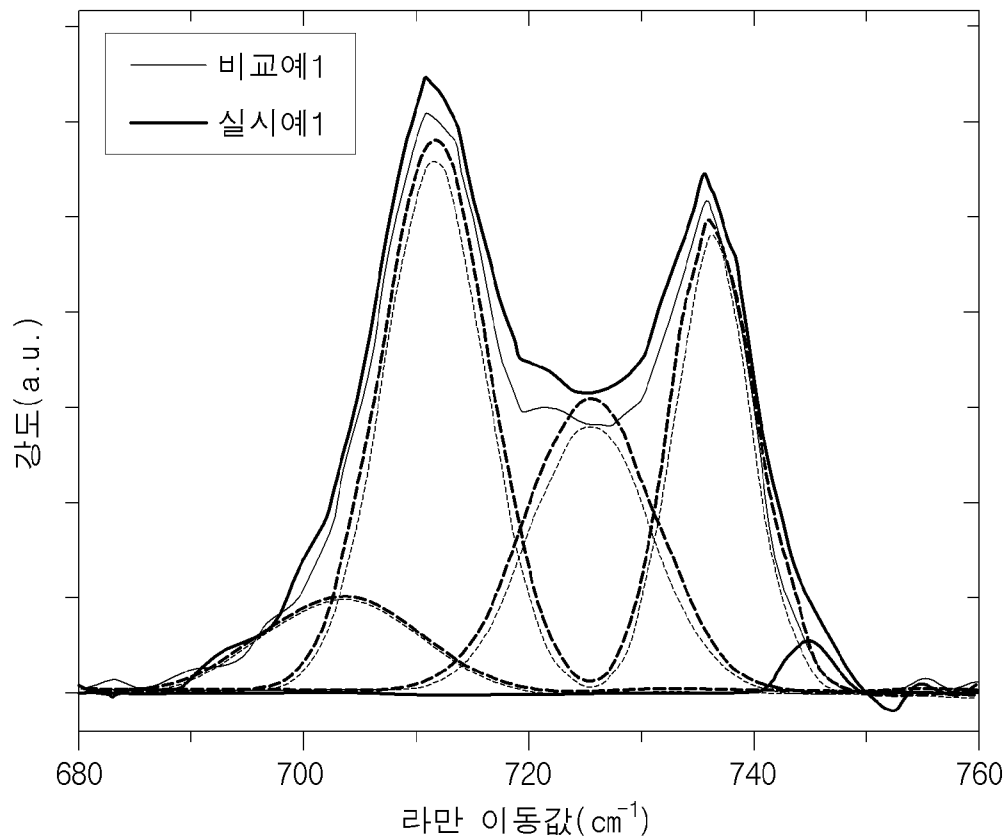
$M^2$ 는 Ni, Co 또는 Fe이며,  
 $p$ 는  $0.05 \leq p \leq 0.6$ 이다.

[청구항 9] 제8항에 있어서,  
양극활물질은  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  및  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 으로 이루어진 군으로부터  
선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

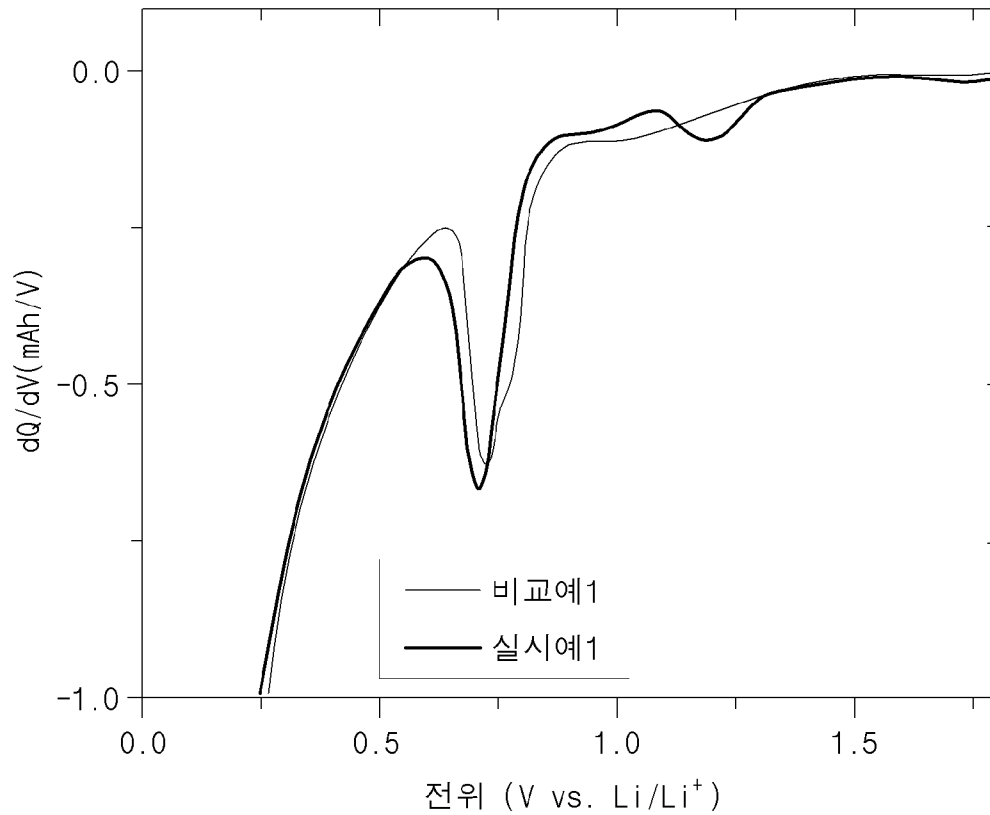
[청구항 10] 제8항에 있어서,  
음극활물질은 탄소 물질 및 규소 물질로 구성되고,  
상기 규소 물질은 규소(Si), 탄화규소(SiC) 및 산화규소( $\text{SiO}_q$ , 단,  
 $0.8 \leq q \leq 2.5$ ) 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 11] 제10항에 있어서,  
규소 물질은 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함되는  
리튬 이차전지.

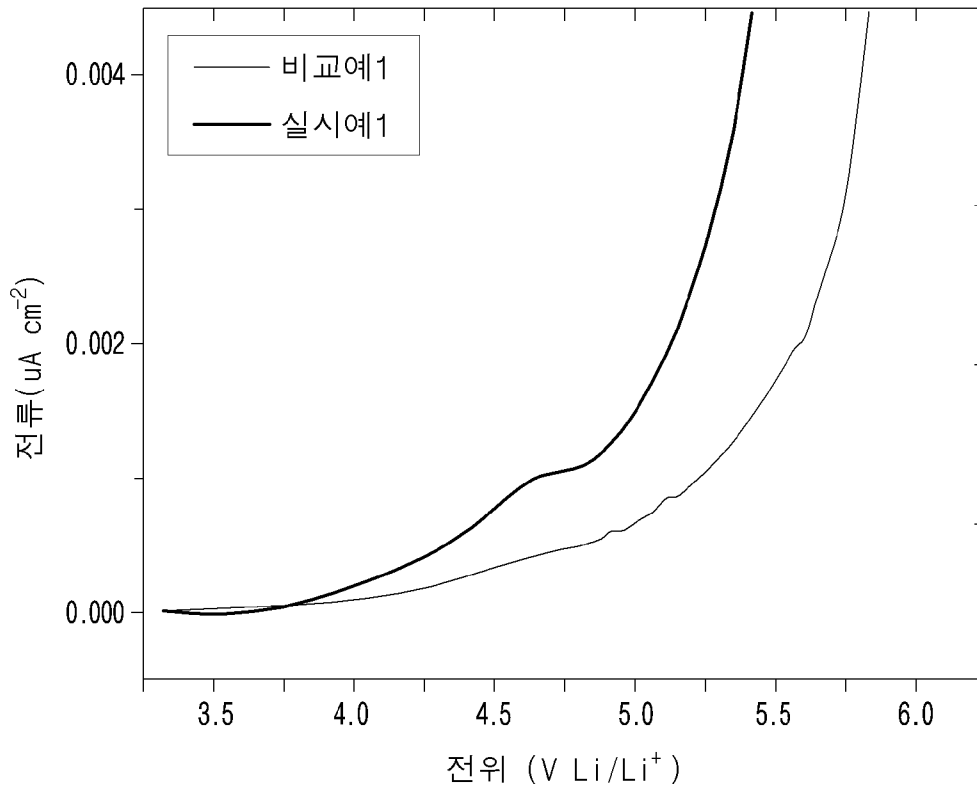
[도1]



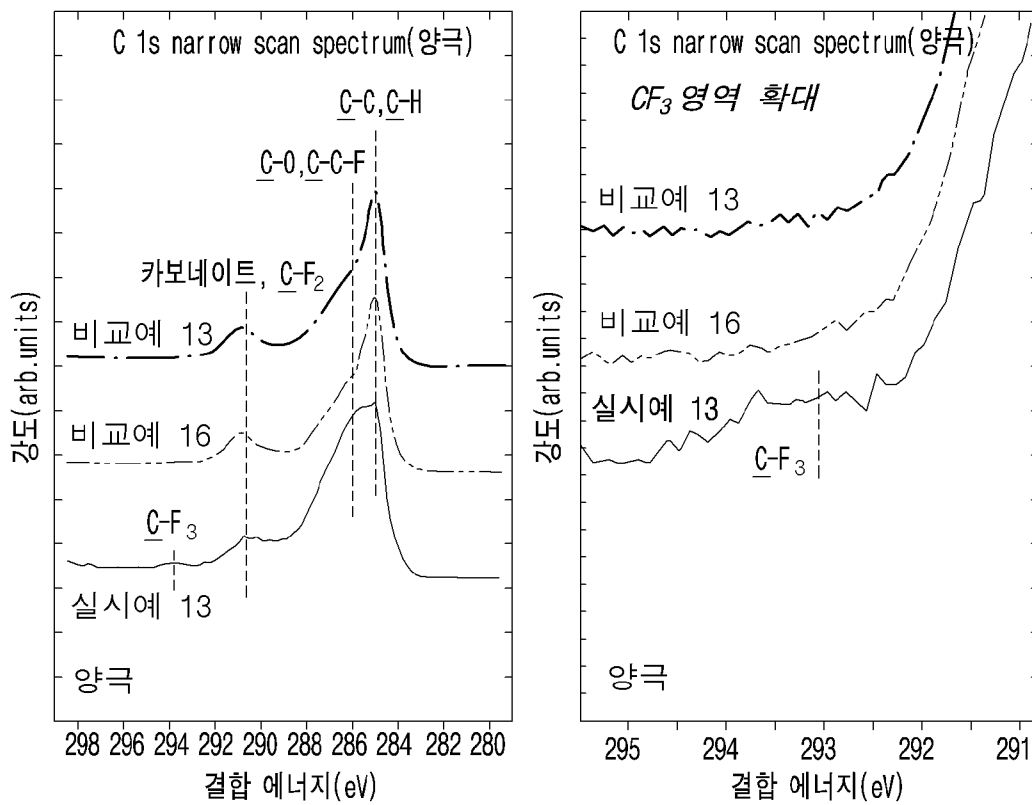
[도2]



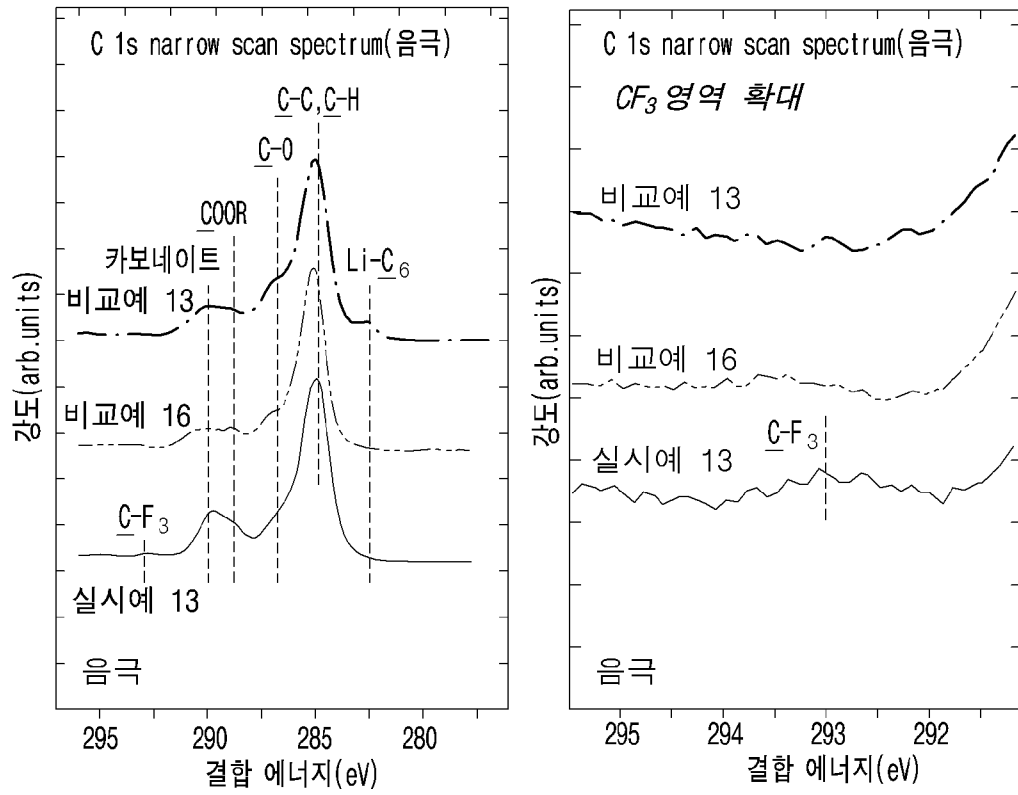
[도3]



[도4]



[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2022/016109**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); C08L 25/02(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/58(2010.01)		
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: 이차전지(secondary battery), 전해액(electrolyte solution), 첨가제(additive), 술폰닐이미드(sulfonylimide), (메트)아크릴레이트기((meth)acrylate group), 아크릴아미드기(acrylamide group)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-082494 A (SANYO CHEM IND LTD.) 21 March 2000 (2000-03-21) See claims 1 and 4-6; and paragraphs [0015], [0018], [0053], [0056] and [0057].	1-7
X	JP 2010-225510 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) See claims 1 and 11; and paragraphs [0028], [0029], [0032], [0033], [0041], [0063], [0066] and [0073].	1,4-11
A	US 2014-0272600 A1 (BOUCHET, R. et al.) 18 September 2014 (2014-09-18) See entire document.	1-11
A	WO 2012-042005 A1 (BASF SE et al.) 05 April 2012 (2012-04-05) See entire document.	1-11
A	KR 10-2017-0021335 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 27 February 2017 (2017-02-27) See entire document.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>10 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/016109**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2000-082494	A	21 March 2000	None			
JP	2010-225510	A	07 October 2010	None			
US	2014-0272600	A1	18 September 2014	CA	2846267	A1	14 March 2013
				CA	2846267	C	29 October 2019
				CN	103874724	A	18 June 2014
				CN	103874724	B	19 October 2016
				EP	2753656	A1	16 July 2014
				EP	2753656	B1	04 November 2015
				ES	2560406	T3	18 February 2016
				FR	2979630	A1	08 March 2013
				FR	2979630	B1	04 October 2013
				JP	2014-529863	A	13 November 2014
				JP	6243842	B2	06 December 2017
				KR	10-1927267	B1	10 December 2018
				KR	10-2014-0061501	A	21 May 2014
				US	9431677	B2	30 August 2016
				WO	2013-034848	A1	14 March 2013
WO	2012-042005	A1	05 April 2012	CN	103201891	A	10 July 2013
				EP	2622676	A1	07 August 2013
				JP	2013-542562	A	21 November 2013
				KR	10-2013-0119431	A	31 October 2013
				TW	201218480	A	01 May 2012
				US	2012-0082872	A1	05 April 2012
KR	10-2017-0021335	A	27 February 2017	CN	106471000	A	01 March 2017
				CN	106471000	B	19 April 2019
				EP	3165528	A1	10 May 2017
				EP	3165528	B1	18 August 2021
				JP	2016-027028	A	18 February 2016
				JP	2019-204789	A	28 November 2019
				JP	6770243	B2	14 October 2020
				KR	10-1947068	B1	12 February 2019
				US	10424794	B2	24 September 2019
				US	2017-0204124	A1	20 July 2017
				WO	2016-002774	A1	07 January 2016

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); C08L 25/02(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/58(2010.01) 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: 이차전지(secondary battery), 전해액(electrolyte solution), 첨가제(additive), 술폰닐이미드(sulfonylimide), (메트)아크릴레이트기((meth)acrylate group), 아크릴아미드기(acrylamide group)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2000-082494 A (SANYO CHEM IND LTD.) 2000.03.21 청구항 1, 4-6; 단락 [0015], [0018], [0053], [0056], [0057]	1-7
X	JP 2010-225510 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 2010.10.07 청구항 1, 11; 단락 [0028], [0029], [0032], [0033], [0041], [0063], [0066], [0073]	1,4-11
A	US 2014-0272600 A1 (BOUCHET, R. 등) 2014.09.18 전문	1-11
A	WO 2012-042005 A1 (BASF SE 등) 2012.04.05 전문	1-11
A	KR 10-2017-0021335 A (센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드) 2017.02.27 전문	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2023년01월10일(10.01.2023)	2023년01월11일(11.01.2023)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2000-082494 A	2000/03/21	없음	
JP 2010-225510 A	2010/10/07	없음	
US 2014-0272600 A1	2014/09/18	CA 2846267 A1	2013/03/14
		CA 2846267 C	2019/10/29
		CN 103874724 A	2014/06/18
		CN 103874724 B	2016/10/19
		EP 2753656 A1	2014/07/16
		EP 2753656 B1	2015/11/04
		ES 2560406 T3	2016/02/18
		FR 2979630 A1	2013/03/08
		FR 2979630 B1	2013/10/04
		JP 2014-529863 A	2014/11/13
		JP 6243842 B2	2017/12/06
		KR 10-1927267 B1	2018/12/10
		KR 10-2014-0061501 A	2014/05/21
		US 9431677 B2	2016/08/30
		WO 2013-034848 A1	2013/03/14
WO 2012-042005 A1	2012/04/05	CN 103201891 A	2013/07/10
		EP 2622676 A1	2013/08/07
		JP 2013-542562 A	2013/11/21
		KR 10-2013-0119431 A	2013/10/31
		TW 201218480 A	2012/05/01
		US 2012-0082872 A1	2012/04/05
KR 10-2017-0021335 A	2017/02/27	CN 106471000 A	2017/03/01
		CN 106471000 B	2019/04/19
		EP 3165528 A1	2017/05/10
		EP 3165528 B1	2021/08/18
		JP 2016-027028 A	2016/02/18
		JP 2019-204789 A	2019/11/28
		JP 6770243 B2	2020/10/14
		KR 10-1947068 B1	2019/02/12
		US 10424794 B2	2019/09/24
		US 2017-0204124 A1	2017/07/20
		WO 2016-002774 A1	2016/01/07