

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 2월 29일 (29.02.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/043482 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/008998

(22) 국제출원일: 2023년 6월 28일 (28.06.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0107593 2022년 8월 26일 (26.08.2022) 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).

(74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong Gyun); 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 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, MU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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).

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE COMPOSITION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 비수계 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte composition for a lithium secondary battery. The electrolyte composition comprises an electrolyte represented by chemical formula 1 and has an oxidation potential window at 4.5V or higher, and thus oxidative degradation of the electrolyte composition can be suppressed when a battery is charged/discharged under high voltage conditions.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 조성물에 관한 것으로, 상기 전해질 조성물은 화학식 1로 나타내는 전해질을 포함하고 4.5V 이상에서 산화 전위창을 가짐으로써 고전압 조건에서의 전지 충방전 시 전해질 조성물의 산화 분해를 억제할 수 있는 이점이 있다.



WO 2024/043482 A1

명세서

발명의 명칭: 비수계 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 비수계 전해질 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 산화 전위창이 향상되어 산화 안정성이 우수하고 에너지 밀도가 높은 전지의 제조가 가능한 비수계 액체 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022. 08. 26일자 대한민국 특허 출원 제10-2022-0107593호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 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.
- [5] 이러한 이차전지는 전극활물질을 포함하는 조성물을 적당한 두께와 길이로 집전체 상에 도포 및 건조하거나 전극활물질 자체를 필름 형상으로 성형하여 양극과 음극을 제작하고 이를 절연체인 분리막을 사이에 두고 함께 감거나 적층하여 전극 조립체를 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해질을 주입함으로써 제조된다.
- [6] 여기서, 상기 전해질은 전위창(potential window)이 양극활물질과 음극활물질 간의 전위차보다 넓어야 전극활물질 계면에서 유도되는 전해액의 부반응을 억제할 수 있다.
- [7] 그러나, 이차전지의 적용 범위가 넓어지면서 보다 높은 에너지 밀도를 갖고 4V 이상의 고전압을 구현하는 전지에 대한 요구가 증가하였다. 이를 충족시키기 위해, 종래 양극은 고전압용 양극활물질을 사용함에 따라 전해질의 전위창이 전극활물질의 전위창보다 좁아지게 되었다.
- [8] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 전해질과 전극활물질의 직접적인 접촉을 방지하는 보호막을 형성함으로써 전해질의 분해를 억제할 수 있다. 이를 통해 장시간 사이클 동안 용량을 유지하는 방안이 제시되었다.
- [9] 하나의 예로서, 양극 보호를 위한 전해질 첨가제로 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 글루타로니트릴 등이 사용되고 있다. 이들은 우수한 열 특성 및 고온 성능을 구현하고 활성화 공정 중의 전압 강하 현상을 개선하는 것으로 알려져 있다. 또한, 이온전도도와 극성도를 증가시키고, 니트릴기가 양극 표면의 코발트와 같은 전이금속과 강한 결합을 이루어 메탈-리간드 간의 결합이 다양한 계면 부반응을 억제시켜 가스 생성이나 미세 단락 경로를 차단하는 것으로 알려져 있다. 그러

나, 상기 전해질 첨가제들은 상술된 바와 같이 양극활물질 표면을 보호하는 효과는 우수하나, 음극활물질에 보호 피막을 형성하지 않으므로 음극활물질과 전해액과의 부반응을 억제시키지는 못한다. 이에 따라, 음극과의 반응성을 제어하기 위해 비닐렌 카보네이트와 같은 전해질 첨가제를 별도로 첨가함으로써 셀 성능을 구현할 수 있다.

[10] 반면, 비닐렌 카보네이트와 같은 전해질 첨가제는 음극과 전해액의 반응성을 낮춰 음극에서 전해액의 부반응을 억제할 수 있으나, 낮은 내산화성으로 인해 고온 및 고전압에서 장시간 구동되는 경우 양극에서는 오히려 가스를 발생시키는 문제가 있다.

[11] 따라서, 음극에서의 전해액 부반응이 억제될 뿐만 아니라, 높은 산화 전위차를 가져 양극에서의 부반응이 개선된 전해질에 대한 연구가 필요한 실정이다

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 높은 산화 전위차를 가져 양극에서의 부반응이 개선될 뿐만 아니라, 고전압 조건에서도 이용 가능한 리튬 이차전지용 전해질 조성물을 제공하는데 있다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

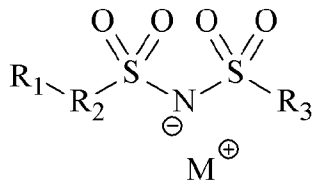
[16] 본 발명은 일실시예에서,

[17] 비수계 유기용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함하고,

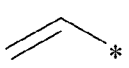
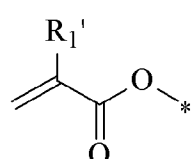
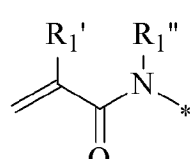
[18] 산화 전위차가 4.5V 이상에서 존재하는 전해질 조성물을 제공한다:

[19] [화학식 1]

[20]



[21] 상기 화학식 1에서,

[22] R_1 은 ,  또는  이고,

[23] R_1' 및 R_1'' 는 각각 수소 또는 메틸기이며,

[24] R_2 는 산소 원자; 질소 원자; 황 원자; 탄소수 6~20의 아릴렌기; 탄소수 6~20의 아릴렌옥시기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의 헤테로

테로아틸렌기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의 헤테로아틸렌옥시기; 탄소수 1~10의 알킬기; 탄소수 1~10의 알콕시기; 탄소수 5~10의 사이클로알킬기; 또는 $\left\{ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right\}$ 중 1종 이상을 포함하며,

[25] R_3 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,

[26] 상기 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, $\left\{ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right\}$ 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,

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

[28] l은 1 내지 6의 정수이며,

[29] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[30] 이때, 상기 전해질 조성물의 산화 전위차는 5.0 내지 6.0V에 존재할 수 있다.

[31] 또한, 상기 화학식 1에 있어서,

[32] R_2 는 에틸렌기, 프로필렌기, 사이클로헥실렌기, 페닐렌기, 옥시메틸렌기, 피롤기, 옥시페닐렌기, 옥시나프탈레닐기, 옥시피롤기, 옥시티오펜렌기, 옥시푸라닐기 또는 $\left\{ \text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right\}$ 이고,

[33] R_3 은 플루오로기, 메틸기, 불화메틸기, 메톡시기, 불화메톡시기 또는 $\left\{ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_l\text{)}_m \text{-H} \right\}$ 이되, 상기 $\left\{ \text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_l\text{)}_m \text{-H} \right\}$ 에 포함된 수소 중

하나 이상은 선택적으로 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[34] M은 리튬일 수 있다.

[35]

[36] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제는 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 17> 중 어느 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

[37]

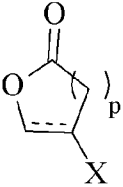
<구조식 1>	<구조식 2>	<구조식 3>
<구조식 4>	<구조식 5>	<구조식 6>
<구조식 7>	<구조식 8>	<구조식 9>
<구조식 10>	<구조식 11>	<구조식 12>

[38]

<구조식 13>	<구조식 14>	<구조식 15>
<구조식 16>	<구조식 17>	

[39]

[40]

- [41] 아울러, 상기 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제는 전해질 조성물 전체 중량 기준 10 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [42] 또한, 상기 비수계 유기용매는 하기 화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매를 포함할 수 있다:
- [43] [화학식 2]
- [44] 
- [45] 상기 화학식 2에서,
- [46] ----- 는 단일결합 또는 이중결합이며,
- [47] X_1 및 X_2 는 각각 수소, 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 불화메틸기, 불화에틸기, 또는 비닐기이고,
- [48] p 는 1 내지 3의 정수이다.
- [49] 구체적으로, 상기 화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매는 디하이드로퓨란온, 비닐디하이드로퓨란온, 플루오로디하이드로퓨란온, 퓨란온 또는 테트라하이드로피란온 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [50] 이와 더불어, 상기 비수계 유기용매는 불소 함유 에테르계 용매; 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매; 선형 카보네이트계 용매; 포스페이트계 용매 또는 설폰계 용매 중 1종 이상의 보조 용매를 더 포함할 수 있다.
- [51] 이 경우, 상기 보조 용매는 비수계 유기용매 전체 부피 기준 50 부피% 미만으로 포함될 수 있다.
- [52]
- [53] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [54] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및
- [55] 상술된 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [56] 이때, 상기 양극은 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 양극활물질을 포함할 수 있다:
- [57] [화학식 3]
- [58] $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^1_v]O_2$
- [59] [화학식 4]
- [60] $LiM^2_pMn_qP_rO_4$
- [61] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서,
- [62] 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,

- [63] 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,
- [64] M^2 는 Ni, Co 또는 Fe이며,
- [65] p 는 $0.05 \leq p \leq 1.0$ 이고,
- [66] q 는 $1-p$ 또는 $2-p$ 이며,
- [67] r 는 0 또는 1이다.
- [68] 구체적으로, 상기 양극활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [69] 또한, 상기 음극은 탄소 물질을 함유하는 제1 음극활물질과 규소 물질을 함유하는 제2 음극활물질을 포함하고, 상기 탄소 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 또는 케첸 블랙 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [70] 아울러, 상기 규소 물질은 규소(Si), 탄화규소(SiC) 또는 산화규소(SiO_q , 단, $0.8 \leq q \leq 2.5$) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [71] 또한, 상기 제2 음극활물질은 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[72]

발명의 효과

- [73] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질 조성물은 화학식 1로 나타내는 전해질을 포함하고 4.5V 이상에서 산화 전위창을 가짐으로써 전해질 조성물의 산화 안정성이 향상되어 고전압에서의 전해질 조성물의 분해를 억제할 수 있는 이점이 있다.

[74]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [75] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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 부

분이 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.

[79] 또한, 본 발명에서, "주성분으로 포함하다"란 전체 중량(또는 전체 부피)에 대하여 정의된 성분을 50 중량% 이상(또는 50 부피% 이상), 60 중량% 이상(또는 60 부피% 이상), 70 중량% 이상(또는 70 부피% 이상), 80 중량% 이상(또는 80 부피% 이상), 90 중량% 이상(또는 90 부피% 이상) 또는 95 중량% 이상(또는 95 부피% 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.

[80]

[81] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[82]

[83] 리튬 이차전지용 전해질 조성물

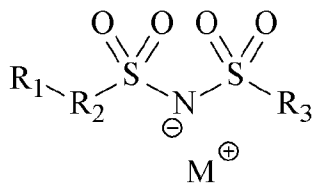
[84] 본 발명은 일실시예에서,

[85] 비수계 유기용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함하고,

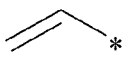
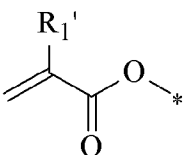
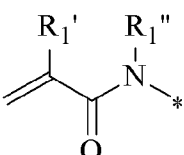
[86] 산화 전위창이 4.5V 이상에서 존재하는 전해질 조성물을 제공한다:

[87] [화학식 1]

[88]



[89] 상기 화학식 1에서,

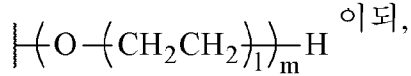
[90] R_1 은 , , 또는  이고,

[91] R_1' 및 R_1'' 는 각각 수소 또는 메틸기이며,

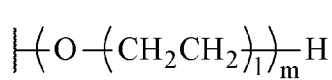
[92] R_2 는 산소 원자; 질소 원자; 황 원자; 탄소수 6~20의 아릴렌기; 탄소수 6~20의 아릴렌옥시기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의 헤테로아릴렌기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의

헤테로아릴렌옥시기; 탄소수 1~10의 알킬기; 탄소수 1~10의 알콕시기; 탄소수 5~10의 사이클로알킬기; 또는 $\left\{ \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \right\}$ 중 1종 이상을 포함하며,

[93] R_3 은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



[94] 상기 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, $\left\{ \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \right\}$ 및



치환될 수 있으며,

[95] M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 또는 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄 중 1종 이상을 포함하고,

[96] l은 1 내지 6의 정수이며,

[97] m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[98]

[99] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질 조성물은 비수계 유기용매 및 리튬염과 함께 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함한다. 상기 전해질 첨가제는 상기 화학식 1에 나타낸 바와 같이 술폰닐이미드(sulfonylimide)기를 중심으로 일측에, i) 포화 탄화수소 사슬을 포함하거나 포화 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입된 구조 또는 ii) 술폰닐 이미드기의 컨주게이션(conjugation)을 연장하거나 폴리글리콜 단위를 갖는 구조(즉, " R_2 " 해당)를 통하여, 비닐(vinyl)기, (메트)아크릴레이트((meth)acrylate)기 또는 아크릴아마이드(acrylamide)기가 결합(즉, " R_1 " 해당)된 모핵을 갖는 이온성 화합물을 포함한다.

[100] 상기 전해질 첨가제는 술폰닐이미드의 일측에 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 또는 아크릴아마이드기가 결합되되, 이들 사이에 i) 포화 탄화수소 사슬을 포함하거나 포화 탄화수소 사슬에 산소 원자가 도입된 구조 또는 ii) 술폰닐 이미드기의 컨주게이션(conjugation)을 연장하거나 폴리글리콜 단위를 갖는 구조를 갖는 링커(linker, R_2)를 도입함으로써 이차전지의 활성화 시 양극 및 음극 표면에 유기성 및/또는 무기성 피막을 균일하게 형성할 수 있다. 즉, 상기 전해질 첨가제는 이차전지의 활성화 시 양극 및/또는 음극 표면에 형성되는 유기성 및/또는 무기성 피막에 단분자 형태로 직접적으로 포함될 수 있다. 또한, 상기 전해질 첨가제는 전해질의 산화 전위창을 증가시킬 수 있고 이를 통해 양극 및/또는 음극과 전해질 조성물 사이의 부반응을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 전해질 첨가제는 전해질 조성물의 산화 전위창을 확대시킬 수 있으며, 동시에 이를 포함하는 이차전지의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다.

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

[102] R₂는 에틸렌기, 프로필렌기, 사이클로헥실렌기, 페닐렌기, 옥시메틸렌기, 피롤기, 옥시페닐렌기, 옥시나프탈레닐기, 옥시피롤기, 옥시티오펜렌기, 옥시푸라닐기 또는 $\left\{ \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \right\}$ 이고,

[103] R₃는 플루오로기, 메틸기, 불화메틸기, 메톡시기, 불화메톡시기 또는 $\left\{ \left(\text{O} \left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_1 \right)_m \right\} \text{H}$ 이되, 상기 $\left\{ \left(\text{O} \left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_1 \right)_m \right\}$ 에 포함된 수소 중

하나 이상은 선택적으로 불소 원자로 치환될 수 있으며,

[104] M은 리튬이고, l은 1 또는 2의 정수이고, m은 2 내지 10의 정수일 수 있다.

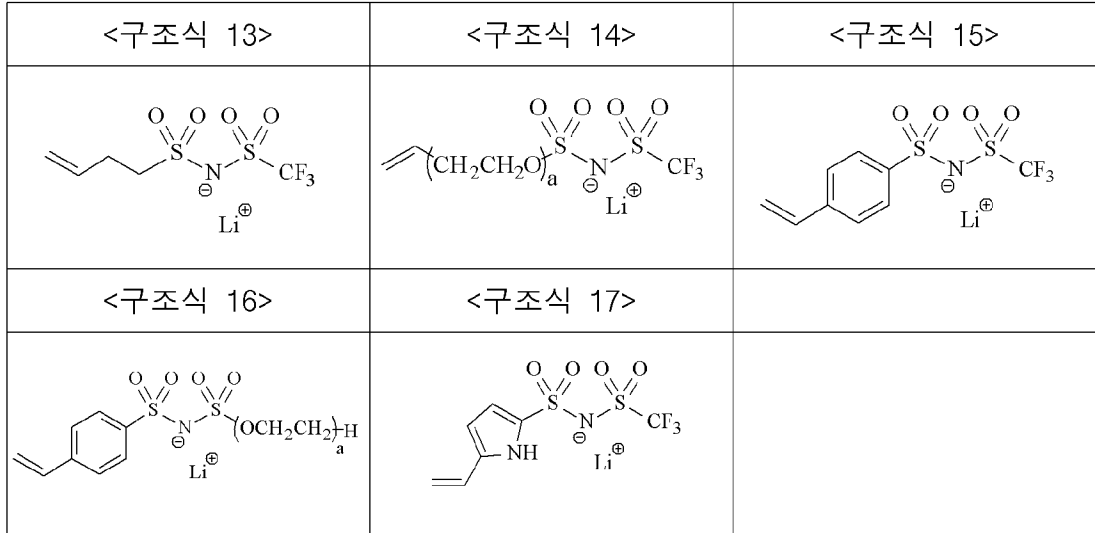
[105]

[106] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 17> 중 어느 하나 이상 화합물일 수 있다:

[107]

<구조식 1>	<구조식 2>	<구조식 3>
<구조식 4>	<구조식 5>	<구조식 6>
	a = 2~4	b = 2~4
<구조식 7>	<구조식 8>	<구조식 9>
<구조식 10>	<구조식 11>	<구조식 12>

[108]



[109]

[110]

[111] 상기 <구조식 1> 내지 <구조식 17>로 나타내는 전해질 첨가제는 이차전지의 활성화 시 양극은 물론 음극의 표면에 유·무기성 코팅층을 균일하게 형성할 수 있다. 또한, 상기 전해질 첨가제는 전해질 조성물의 산화 전위창을 용이하게 증가시킬 수 있으며, 이를 통해 이차전지의 충방전 시 전극과 전해질의 부반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

[112] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 산화 전위창이 4.5V 이상에 존재할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 전해질 조성물의 산화 전위창은 4.5V 내지 7.0V, 5.0V 내지 6.5V, 5.0V 내지 6.0V, 5.3V 내지 6.5V 또는 5.5V 내지 6.0V의 범위 내에 존재할 수 있다.

[113] 상기 산화 전위창은 양극과 음극 사이에서 발생하는 전기화학적 산화환원 이외에 이차전지 내부에서 부가적인 전기화학반응이 일어나지 않는 전압의 범위를 말한다. 또한, 상기 산화 전위창은 기준전극(reference electrode)으로 리튬 전극을 사용하였을 때 측정된 값일 수 있으며, 이에 따라 Li/Li+ 대비 상대값을 의미할 수 있다. 본 발명은 전해질의 산화 전위창을 상기 범위로 벗어나는 경우 전위창이 좁아지므로 전지의 충전·방전에 따라 비수계 전해질 자체가 전기분해를 일으켜 리튬 이차전지의 수명이 짧아지며, 발생하는 가스에 의한 안전성 문제가 발생하는 문제가 있다. 또한, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 상술된 산화 전위창의 범위 이상을 만족할 경우 이차전지의 충방전 시 인가되는 전위에 대해 안정성이 향상될 수 있다. 이에 따라, 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지는 전지의 수명이 향상될 뿐만 아니라 폭발 등의 위험성이 저감될 수 있다.

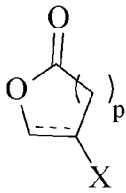
[114] 또한, 상기 전해질 첨가제는 전해질 조성물 내에 특정 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 전해질 첨가제는 전해질 조성물 전체 중량에 대하여 10 중량% 이하일 수 있고, 구체적으로는 0.01 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 전해질 조성물 전체 중량에

대하여 0.05 내지 3 중량% 또는 1.0 내지 2.5 중량%로 포함될 수 있다. 본 발명은 전해질 첨가제가 과량으로 사용되는 경우 전해질 조성물의 점도 상승으로 인해 전극과 분리막에 대한 젖음성이 저하되는 것을 방지하는 한편, 전해질 조성물의 이온 전도성이 저감되어 전지 성능이 떨어지는 것을 예방할 수 있다. 또한, 본 발명은 전해질 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 미량이 사용되어 첨가제의 효과가 미미하게 구현되는 것을 막을 수 있다.

[115] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 액체 전해질로서, 리튬염과 함께 비수계 유기 용매를 포함한다. 이때, 상기 비수계 유기용매는 전해질 첨가제와의 상승효과 (synergy effect)를 위하여 하기 화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매를 주성분으로 포함할 수 있다:

[116] [화학식 2]

[117]



[118] 상기 화학식 2에서,

[119] $---$ 는 단일결합 또는 이중결합이며,

[120] X_1 및 X_2 는 각각 수소, 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 불화메틸기, 불화에틸기, 또는 비닐기이고,

[121] p 는 1 내지 3의 정수이다.

[122]

[123] 하나의 예로서, 상기 화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매는 하기에 나타낸 에스테르계 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다:

[124]

<p>디하이드로퓨란온:</p>	<p>비닐디하이드로퓨란온:</p>
<p>플루오로디하이드로퓨란온:</p>	<p>퓨란온:</p>
<p>테트라하이드로피란온:</p>	

[125]

[126] 상기 에스테르계 화합물은 카보네이트계 용매와 비교하여 그 자체로는 전해질 조성물의 낮은 산화 전위차를 구현한다. 그러나, 상기 에스테르계 화합물은 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제와 병용되는 경우 산화 전위차의 확장성이 우수할 뿐만 아니라 전해질의 안정성이 보다 향상되어 고온 및/또는 고전압에서의 가스 발생량이 저감될 수 있다.

[127] 아울러, 상기 비수계 유기용매는 상술된 에스테르계 용매와 함께, 불소 함유 에테르계 용매; 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매; 선형 카보네이트계 용매; 포스페이트계 용매, 또는 설펜계 용매 중 1종 이상의 보조 용매를 더 포함할 수 있다.

[128] 구체적으로, 상기 불소 함유 에테르계 용매는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(TTE) 등을 적용할 수 있고, 상기 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등을 적용할 수 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트계 용매는 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC) 등을 적용할 수 있으며, 상기 포스페이트계 용매는 트리메틸 포스페이트(TMP), 트리스(2-에틸헥실)포스페이트 등을 적용할 수 있다. 아울러, 상기 설펜계 용매는 설펜란(sulfolane), 메틸 설펜란, 디메틸설펜사이드, 설펜아마이드 등을 적용할 수 있다.

[129] 상기 보조 용매는 산화 환원에 대한 전기 화학적인 안정성과 열이나 용질과의 반응에 관한 화학적 안정성의 관점에서 1종류를 단독으로 에스테르계 용매와 혼합해도 되고, 2종류 이상을 용도에 맞추어 임의의 조합으로 에스테르계 용매와 혼합하여 이용될 수 있다.

[130] 또한, 상기 보조 용매는 에스테르계 용매와 혼합 시 일정한 부피 비율로 만족하도록 혼합될 수 있다. 구체적으로, 상기 보조 용매는 비수계 유기용매 전체 부피 기준 50 부피% 미만으로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 비수계 유기 용매 전체 부피 기준 40 부피% 이하, 30 부피% 이하, 20 부피% 이하, 1~30 부피%, 1~20 부피%, 5~20 부피%, 10~20 부피% 또는 20~30 부피%로 포함될 수 있다.

[131] 본 발명은 전체 비수계 유기용매 내 보조 용매의 함량을 상기 비율로 조절함으로써 에스테르계 용매와 보조 용매의 상용성을 높게 유지할 수 있으며, 동시에 전지의 전하 이동도 및/또는 이온 이동도 등을 높여 전지의 성능이 개선될 수 있다.

[132] 이와 더불어, 상기 비수계 유기 용매는 당업계에서 비수계 전해질에 사용하는 용매를 추가적으로 더 혼합될 수 있으며, 이때 혼합량은 비수계 유기용매 전체 중량에 대하여 10 중량% 미만일 수 있다. 혼합 가능한 비수계 유기 용매로는 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 1,2-디메톡시 에탄(DME), 테트라히드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄,

디옥소런 유도체, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있다.

[133]

[134] 한편, 상기 리튬염은 당업계에서 비수계 전해질에 사용하는 것이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, LiBF₂(C₂O₄) (LiODFB), LiTDI, C₄F₂LiO₈P (LiDFOP) 또는 LiF₂NO₄S₂ (LiFSI) 중에서 1종 이상을 포함할 수 있다.

[135] 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.

[136] 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.

[137] 아울러, 상기 전해질 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, 프로판술폰, 숙시노니트릴, 디메틸비닐렌카보네이트 등의 첨가제를 들 수 있다. 상기 첨가제들은 과충전 방지 효과, 부극 피막 형성 효과, 정극 보호 효과를 가질 수 있다. 또한, 리튬 폴리머 전지라고 불리는 비수계 전해액 전지에 사용되는 경우와 같이 비수계 전해액 전지용 전해액을 겔화제나 가교 폴리머에 의해 의고체화하여 사용하는 것도 가능하다.

[138]

[139] 리튬 이차전지

[140] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

- [141] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및
- [142] 상술된 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [143]
- [144] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 배치된 전극 조립체와; 리튬염 및 전해질 첨가제가 비수계 유기용매에 용해된 형태를 갖는 전해질 조성물을 포함한다. 이때, 상기 리튬 이차전지는 산화 전위창이 확장된 상술된 본 발명의 전해질 조성물을 포함하여 고전압 조건에서의 구동 시 전해질의 분해 등의 부반응이 개선될 수 있으므로 고전압 구동 조건에 요구되는 분야에 유용하게 적용될 수 있다.
- [145]
- [146] 이하, 상기 리튬 이차전지의 각 성분을 보다 상세히 설명한다.
- [147] 상기 전극 조립체는 양극, 분리막 및 음극을 포함한다. 여기서, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질을 포함하는 슬러리를 도포, 건조 및 프레스하여 제조되는 양극 합제층을 구비하며, 필요에 따라 도전제, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [148] 상기 양극활물질은 양극 집전체 상에서 전기화학적으로 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 가역적으로 리튬 이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 3 및 화학식 4로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상을 포함할 수 있다:
- [149] [화학식 3]
- [150] $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^1_v]\text{O}_2$
- [151] [화학식 4]
- [152] $\text{LiM}^2_p\text{Mn}_q\text{P}_r\text{O}_4$
- [153] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서,
- [154] 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,
- [155] 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,
- [156] M^2 는 Ni, Co 또는 Fe이며,
- [157] p 는 $0.05 \leq p \leq 1.0$ 이고,
- [158] q 는 $1-p$ 또는 $2-p$ 이며,
- [159] r 는 0 또는 1이다.
- [160]
- [161] 상기 화학식 3 및 화학식 4로 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.

- [162] 이때, 상기 화학식 3으로 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 4로 나타내는 리튬 금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 등을 포함할 수 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나 병용하여 사용할 수 있다.
- [163] 리튬 철 인산화물(LiFePO_4)과 같은 양극활물질은 전지의 활성화 공정 시 양극 합재층 표면에 유·무기 피막을 형성하는데 필요한 전압 조건까지 도달하기 어려우므로 상기 유·무기 피막을 안정적으로 형성하기 어렵다. 그러나, 화학식 3 및 화학식 4로 나타내는 리튬 금속 산화물은 양극활물질로서 사용하는 경우, 전지의 활성화 공정 시 유·무기 피막을 형성하는데 필요한 전압 조건을 용이하게 만족시킬 수 있으므로 양극 표면에 안정적으로 균일하게 유·무기 피막을 형성할 수 있다. 또한, 이렇게 형성된 유·무기 피막은 양극 표면에서 유도되는 전해질 조성물의 산화를 억제할 수 있다.
- [164] 또한, 상기 양극활물질은 양극 합재층 중량 기준 85 중량부 이상으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 90 중량부 이상, 93 중량부 이상, 또는 95 중량부 이상으로 포함될 수 있다.
- [165] 아울러, 상기 양극 합재층은 양극활물질과 함께, 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.
- [166] 이때, 상기 도전재는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 적용할 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 슈퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 또는 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [167] 아울러, 상기 도전재는 각 양극 합재층 중량 기준 0.1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~4 중량부; 2~4 중량부; 1.5~5 중량부; 1~3 중량부; 0.1~2 중량부; 또는 0.1~1 중량부로 포함할 수 있다.
- [168] 또한, 상기 바인더는 양극활물질, 양극 첨가제 및 도전재가 서로 결합되게 하는 역할을 수행하며, 이러한 기능을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 또는 이들의 공중합체 중에서 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 포함할 수 있다.
- [169] 이와 더불어, 상기 바인더는 각 양극 합재층 중량 기준 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 1~5 중량부로 포함할 수 있다.

- [170] 상기 양극 합재층의 총 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 50 μm 내지 300 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 μm 내지 200 μm ; 80 μm 내지 150 μm ; 120 μm 내지 170 μm ; 150 μm 내지 300 μm ; 200 μm 내지 300 μm ; 또는 150 μm 내지 190 μm 일 수 있다.
- [171] 또한, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 집전체는 알루미늄이나 스테인리스 스틸인 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 총 두께를 고려하여 3~500 μm 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [172] 나아가, 상기 음극은 양극과 마찬가지로, 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되는 음극 합재층을 구비하며, 필요에 따라 도전제, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [173] 상기 음극활물질은 탄소 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 또는 케첸 블랙 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [174] 또한, 상기 음극활물질은 탄소 물질과 함께 규소 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 규소 물질은 규소 원자를 주성분으로 하는 소재를 의미한다. 이러한 규소 물질로는 규소(Si), 탄화규소(SiC), 일산화규소(SiO) 또는 이산화규소(SiO₂)를 단독으로 포함하거나 또는 병용할 수 있다. 상기 음극활물질은 규소(Si) 함유 물질로서 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO₂)가 균일하게 혼합되거나 복합화되어 음극 합재층에 포함되는 경우 이들은 산화규소(SiO_q, 단, 0.8 ≤ q ≤ 2.5)로 표시될 수 있다.
- [175] 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.
- [176] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체는 구리나 스테인리스 스틸인 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 μm 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [177] 한편, 각 단위셀의 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성 박막을 의미한다. 상기 분리막으로는 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 μm 일 수 있고, 평균 두께는 5~300 μm 일 수 있다.

[178] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 특별히 제한되는 것은 아니나, 수행 목적에 따라 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양하게 적용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 파우치형 이차전지일 수 있다.

[179]

[180] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

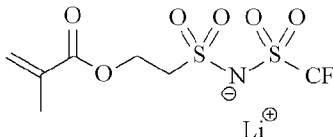
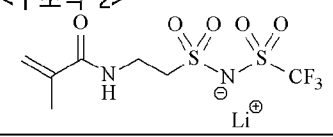
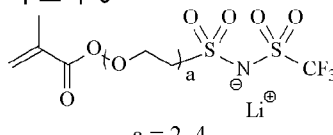
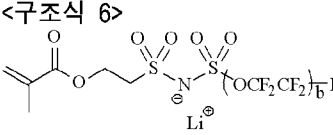
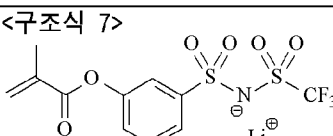
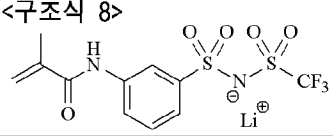
[181] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[182]

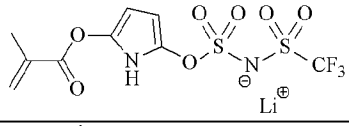
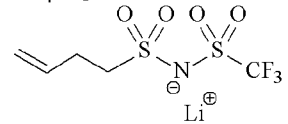
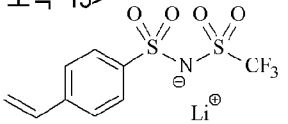
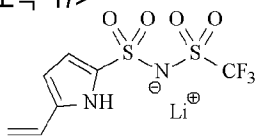
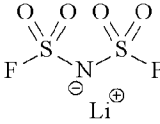
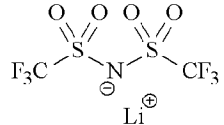
[183] 실시예 1~25 및 비교예 1~4. 리튬 이차전지용 전해질 조성물의 제조

[184] 전해질 첨가제를 LiPF_6 이 1M로 용해된 비수계 용매에 전해질 첨가제를 전해질 조성물 전체 중량을 기준으로 칭량하여 혼합함으로써 리튬 이차전지용 비수계 전해질 조성물을 제조하였다. 이때, 리튬염의 종류, 비수계 용매의 조성, 전해질 첨가제의 종류 및 함량은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[185] [표1]

	전해질 첨가제		에스테르계 용매		보조 용매	
	종류	함량 [wt.%]	종류	함량 비율 [vol.%]	종류	함량 비율 [vol.%]
실시예 1	<구조식 1> 	2	DHF	100	-	-
실시예 2		FDHF	100	-	-	
실시예 3		DHF	70	EMC	30	
실시예 4		DHF	80	FEC	20	
실시예 5		DHF	70	TMP	30	
실시예 6		DHF	70	설포란	30	
실시예 7		DHF	50	EMC	50	
실시예 8		DHF	50	FEC	50	
실시예 9		DHF	50	TMP	50	
실시예 10		DHF	50	설포란	50	
실시예 11		-	-	EC:EMC (3:7 vol./vol.)	100	
실시예 12	-	-	FEC	100		
실시예 13	-	-	TMP	100		
실시예 14	-	-	설포란	100		
실시예 15		0.001	DHF	100		
실시예 16		10	DHF	100		
실시예 17	<구조식 2> 					
실시예 18	<구조식 5>  a = 2-4					
실시예 19	<구조식 6>  b = 2-4	2	DHF	100	-	-
실시예 20	<구조식 7> 					
실시예 21	<구조식 8> 					

[186]

	전해질 첨가제		에스테르계 용매		보조 용매	
	종류	함량 [wt.%]	종류	함량 비율 [vol.%]	종류	함량 비율 [vol.%]
실시예 22	<구조식 10> 	2	DHF	100	-	-
실시예 23	<구조식 13> 					
실시예 24	<구조식 15> 					
실시예 25	<구조식 17> 					
비교예 1	무첨가	-	DHF	100	-	-
비교예 2	무첨가	-	-	-	EC:EMC (3:7 vol./vol.)	100
비교예 3	<구조식 18> 	2	DHF	100	-	-
비교예 4	<구조식 19> 	2	DHF	100	-	-

DHF: 디하이드로퓨란온(Dihydrofuranone)
 FDHF: 플루오로 디하이드로 퓨란온(Fluorodihydrofuranone)
 EMC: 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate)
 FEC: 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoro ethylene carbonate)
 TMP: 트리메틸 포스페이트(Trimethyl phosphate)

[187]

[188] 비교예 5. 리튬 이차전지용 전해질 조성물의 제조

[189] 전해질 첨가제로서 구조식 1로 나타내는 화합물 대신에 하기 구조식 1로 나타내는 화합물을 중합한 올리고머(중량평균분자량: 2,500~5,000)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차전지용 비수계 전해질 조성물을 제조하였다.

[190]

[191] 실시예 26~50 및 비교예 6~10. 리튬 이차전지의 제조

- [192] 양극활물질로서 입자크기 $5\mu\text{m}$ 인 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 를 준비하고, 카본계 도전체 및 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드와 94:3:3의 중량 비율로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박판 상에 캐스팅하고 120°C 진공오븐에서 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다.
- [193] 이와 별도로, 천연 흑연 및 인조 흑연이 1:1의 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.
- [194] 상기 얻어진 양극 및 음극에 $18\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌으로 이루어진 세퍼레이터를 개재시키고, 케이스에 삽입한 다음, 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 상기 실시예와 비교예에서 제조된 전해질 조성물을 주입하여 리튬 이차전지를 조립하였다.
- [195] 조립된 각 리튬 이차전지를 초기 충전을 수행하였다. 구체적으로, 리튬 이차전지를 하기 표 2에 나타낸 조건으로 $55\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 4.2V의 충전 종지 전압이 되도록 초기 충전하여 활성화된 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [196] [표2]

	전해질 조성물 종류		전해질 조성물 종류
실시예 26	실시예 1의 조성물	실시예 41	실시예 16의 조성물
실시예 27	실시예 2의 조성물	실시예 42	실시예 17의 조성물
실시예 28	실시예 3의 조성물	실시예 43	실시예 18의 조성물
실시예 29	실시예 4의 조성물	실시예 44	실시예 19의 조성물
실시예 30	실시예 5의 조성물	실시예 45	실시예 20의 조성물
실시예 31	실시예 6의 조성물	실시예 46	실시예 21의 조성물
실시예 32	실시예 7의 조성물	실시예 47	실시예 22의 조성물
실시예 33	실시예 8의 조성물	실시예 48	실시예 23의 조성물
실시예 34	실시예 9의 조성물	실시예 49	실시예 24의 조성물
실시예 35	실시예 10의 조성물	실시예 50	실시예 25의 조성물
실시예 36	실시예 11의 조성물	비교예 6	비교예 1의 조성물
실시예 37	실시예 12의 조성물	비교예 7	비교예 2의 조성물
실시예 38	실시예 13의 조성물	비교예 8	비교예 3의 조성물
실시예 39	실시예 14의 조성물	비교예 9	비교예 4의 조성물
실시예 40	실시예 15의 조성물	비교예 10	비교예 5의 조성물

- [197]
- [198] **실험예 1.**
- [199] 본 발명에 따른 전해질 조성물의 성능을 평가하기 위하여 제조예와 비교예에서 사용된 전해질 조성물을 대상으로 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [200]
- [201] **가) 삼전극 전지의 순환전압주사법(CV) 평가**
- [202] 먼저, 코팅층이 양극 표면에 형성되는지를 확인하기 위하여, 백금 전극, 백금 전극 및 리튬 금속 전극을 삼전극으로 포함하는 전지에 실시예 1~25와 비교예 1~5에서 사용된 전해질 조성물을 각각 주입하여 삼전극 전지를 제작하고, 제작된

각 전지에 대한 순환전압주사법(CV) 분석을 수행하였다. 이때, 순환전압주사법(CV)은 60°C에서 관찰 범위 3.0~6.0V (리튬 기준) 및 측정 속도 10 mV/s 조건 하에서 수행되었다. 또한, 리튬(Li/Li+) 대비 전해질 조성물이 산화분해되는 전위를 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[203] [표3]

	산화 전위창		산화 전위창
실시에 1	약 5.65±0.05V	실시에 16	약 4.80±0.05V
실시에 2	약 5.35±0.05V	실시에 17	약 5.65±0.05V
실시에 3	약 5.75±0.05V	실시에 18	약 5.55±0.05V
실시에 4	약 5.60±0.05V	실시에 19	약 5.75±0.05V
실시에 5	약 5.40±0.05V	실시에 20	약 5.45±0.05V
실시에 6	약 5.25±0.05V	실시에 21	약 5.50±0.05V
실시에 7	약 5.15±0.05V	실시에 22	약 5.40±0.05V
실시에 8	약 5.20±0.05V	실시에 23	약 5.35±0.05V
실시에 9	약 5.20±0.05V	실시에 24	약 5.45±0.05V
실시에 10	약 5.25±0.05V	실시에 25	약 5.50±0.05V
실시에 11	약 4.95±0.05V	비교예 1	약 4.85±0.05V
실시에 12	약 5.00±0.05V	비교예 2	약 4.85±0.05V
실시에 13	약 4.90±0.05V	비교예 3	약 4.70±0.05V
실시에 14	약 4.85±0.05V	비교예 4	약 4.75±0.05V
실시에 15	약 5.00±0.05V	비교예 5	약 4.90±0.05V

[204]

[205] 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함하여 산화 전위창이 확장되는 것으로 확인되었다. 구체적으로 실시예의 전해질 조성물은 전해질 첨가제가 함유되어 약 5.15±0.05V 이상에서 전류가 증가하였다. 이에 반해, 전해질 첨가제를 포함하지 않거나 본 발명과 상이한 전해질 첨가제를 포함하는 비교예의 전해질 조성물은 4.90±0.05V 이하에서 전류가 증가하는 것으로 나타났다.

[206] 이러한 전류 증가는 전해질의 산화분해가 발생되어 양극 표면에서 유무기성 코팅층을 형성함을 나타내는 것이다. 즉, 상기 실시예의 전해질 조성물은 비교예의 전해질 조성물과 비교하여 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 함유함으로써 산화 전위창이 약 0.25V 이상 확장됨을 의미한다. 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 산화 안정성이 향상됨을 알 수 있다.

[207]

[208] 나) 반쪽 전지의 미분 용량 곡선 분석

[209] 본 발명에 따른 전해질 조성물의 음극 표면에서의 작용을 확인하기 위하여, 리튬 금속과 흑연(인조흑연:천연흑연=9:1 중량비율 혼합)을 이용하여 반쪽 전지를 제작하고, 상기 반쪽 전지에 실시예 1~25와 비교예 1~5에서 제조된 전해질 조성물을 각각 주입하였다. 그 후 25°C에서 3.5±0.5 V에서 0.005C의 속도로 0.05V까지 충전하고, 전위값(V)과 용량값(mAh)을 측정 후, 전위값 대비 용량값을 미분(dQ/dV)하여 환원 전위값을 산출하였다.

- [210] 그 결과, 본 발명에 따라 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함하는 실시예의 전해질 조성물은 전해질 첨가제를 포함하지 않는 비교예의 전해질 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, 전해질 조성물 내에 포함된 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제가 리튬 대비 1.32V 부근에서 음극 표면에서 환원 반응을 통해 피막 물질로 전환됨을 나타낸다.
- [211] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 활성화 공정 시 음극 표면에서 환원 반응이 유도되어 유·무기성 코팅층이 형성됨을 알 수 있다.
- [212]
- [213] **실례 2.**
- [214] 본 발명에 따른 전해질 조성물의 고온 고전압 조건에서의 산화 안정성을 평가하기 위하여, 실시예 26~50 및 비교예 6~10에서 제조된 리튬 이차전지들을 대상으로 고율 방전 용량 및 가스 발생량을 측정하였다.
- [215] 구체적으로, 실시예 26~50 및 비교예 6~10의 리튬 이차전지를 각각 25°C에서 0.33C 속도로 4.2V까지 CC-CV 조건으로 충전하고, 0.33C 속도로 2.5V까지 CC 조건으로 방전하여 활성화시켰다. 그 후, 활성화된 각 리튬 이차전지를 각각 0.33C 속도로 4.5V까지 CC-CV 조건으로 충전하고, 0.33C 속도로 2.5V까지 CC 조건으로 방전하였다. 상기 충전 및 방전을 1 사이클로 하여 3 사이클의 충방전을 실시하였다.
- [216] 이후, 아르키메데스 원리를 이용하여 이차전지의 부피를 측정하였다. 그런 다음, 60°C에서 0.33C 속도로 4.5V까지 CC-CV 조건으로 만충전하고 2.5C의 속도로 2.5V까지 CC조건으로 방전하여 고온에서의 고율 방전 용량을 측정하였다. 또한, 고율 방전 용량 측정이 완료되면, 앞서 부피를 측정된 방식과 동일하게 이차전지의 부피를 측정하고 부피 변화량을 산출하였다. 이때, 부피 변화량은 고온/고율 충방전 시 발생된 가스량을 의미하는 것으로 판단하였다. 수득된 결과는 하기 표 4에 나타내었다.
- [217] [표4]

	고율 방전 용량 [mAh]	부피 변화량 [μ l]		고율 방전 용량 [mAh]	부피 변화량 [μ l]
실시예 26	679.8	1315	실시예 41	670.9	1914
실시예 27	681.3	1321	실시예 42	682.1	1329
실시예 28	683.5	1465	실시예 43	676.8	1338
실시예 29	682.9	1354	실시예 44	675.2	1351
실시예 30	677.2	1367	실시예 45	685.2	1323
실시예 31	687.4	1343	실시예 46	686.7	1317
실시예 32	671.8	1762	실시예 47	678.0	1329
실시예 33	673.8	1783	실시예 48	673.1	1335
실시예 34	669.0	1774	실시예 49	674.9	1339
실시예 35	668.1	1723	실시예 50	674.8	1348
실시예 36	670.7	2036	비교예 6	661.4	2009
실시예 37	672.4	1988	비교예 7	652.2	2023
실시예 38	660.3	1847	비교예 8	658.7	1947
실시예 39	672.2	1799	비교예 9	659.3	1929
실시예 40	671.8	1876	비교예 10	649.3	2183

[218]

[219] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 산화 전위창이 확장된 본 발명의 전해질 조성물을 포함하여 산화 안정성이 우수하므로, 고온 및 고전압 조건에서 우수한 전지 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[220] 구체적으로, 실시예에서 제조된 리튬 이차전지는 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 함유하는 전해질 조성물을 포함하여 고온 및 고전압 조건에서 665 mAh 이상의 높은 방전 용량을 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 실시예의 리튬 이차전지 중 전해질 조성물에 에스테르계 유기용매를 함유하는 경우 충방전 시 전해질 조성물이 분해되어 발생하는 가스량이 1900 μ l 미만으로 낮게 나타났다.

[221] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 화학식 1로 나타내는 전해질을 포함하고 4.5V 이상에서 산화 전위창을 갖는 전해질 조성물을 포함하여 고온 및/또는 고전압 조건에서도 우수한 전기적 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[222]

[223] 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.

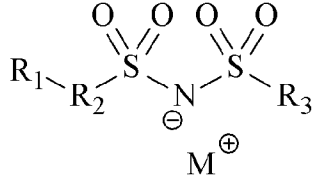
[224] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

청구범위

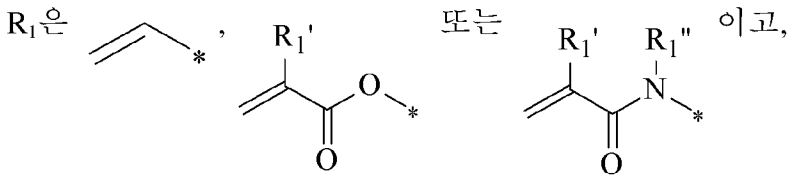
[청구항 1] 비수계 유기용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제를 포함하고,

산화 전위창이 4.5V 이상에서 존재하는 전해질 조성물:

[화학식 1]

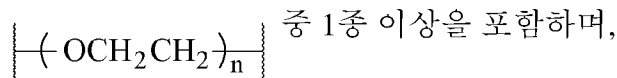


상기 화학식 1에서,

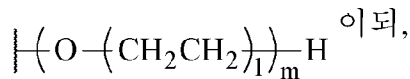


R_1' 및 R_1'' 는 각각 수소 또는 메틸기이며,

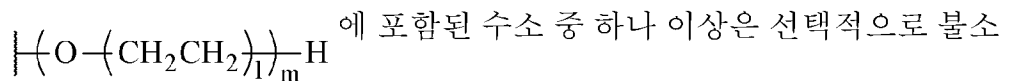
R_2 는 산소 원자; 질소 원자; 황 원자; 탄소수 6~20의 아릴렌기; 탄소수 6~20의 아릴렌옥시기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의 헤테로아릴렌기; N, S 및 O 중 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 5~10의 헤테로아릴렌옥시기; 탄소수 1~10의 알킬기; 탄소수 1~10의 알콕시기; 탄소수 5~10의 사이클로알킬기; 및



R_3 은 플루오로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는



상기 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, $\left\{ \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \right\}$ 및



원자로 치환되며,

M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 탄소수 1~4의 테트라알킬암모늄 또는 탄소수 1~4의 테트라알킬포스포늄 중 1종 이상을 포함하고,

l은 1 내지 6의 정수이며,

m 및 n은 각각 2 내지 20의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

산화 전위창은 5.0 내지 6.0V에 존재하는 전해질 조성물.

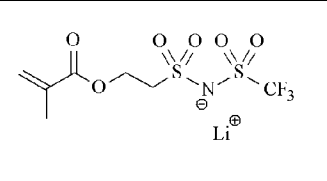
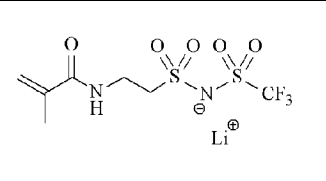
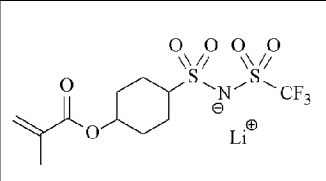
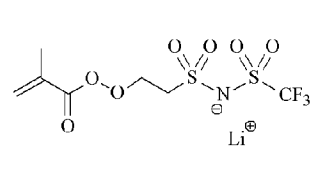
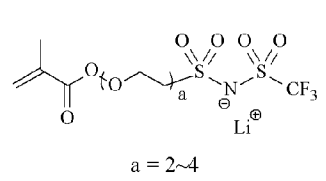
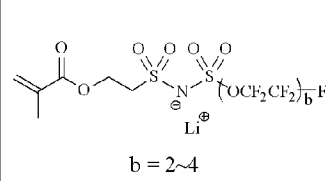
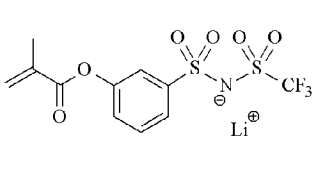
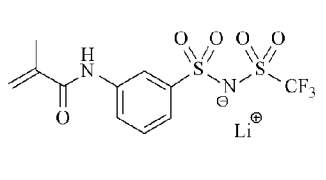
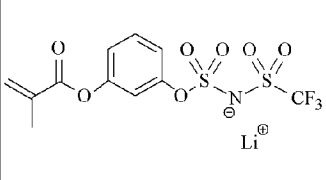
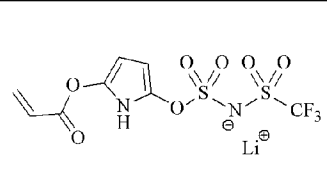
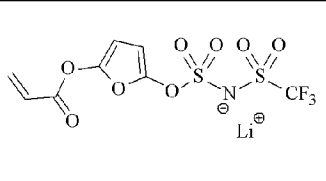
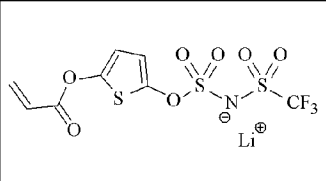
[청구항 3] 제1항에 있어서,
 R_2 는 에틸렌기, 프로필렌기, 사이클로헥실렌기, 페닐렌기, 옥시메틸렌기, 피롤기, 옥시페닐렌기, 옥시나프탈레닐기, 옥시피롤기, 옥시티오페닐렌기, 옥시푸라닐기 또는 $\left[\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \right]$ 이고,

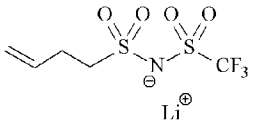
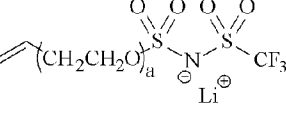
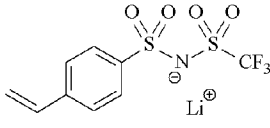
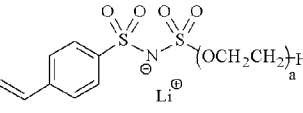
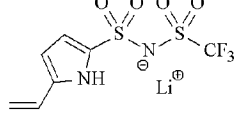
R_3 은 플루오로기, 메틸기, 불화메틸기, 메톡시기, 불화메톡시기 또는 $\left[\text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{))}_1 \right]_m \text{-H}$ 이되, 상기 $\left[\text{-(O-(CH}_2\text{CH}_2\text{))}_1 \right]_m \text{-H}$ 에 포함된 수

소 중 하나 이상은 선택적으로 불소 원자로 치환되며,

M은 리튬인 전해질 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
 화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제는 하기 <구조식 1> 내지 <구조식 17> 중 어느 하나 이상의 화합물을 포함하는 전해질 조성물:

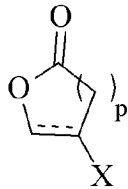
<구조식 1>	<구조식 2>	<구조식 3>
		
<구조식 4>	<구조식 5>	<구조식 6>
	 a = 2~4	 b = 2~4
<구조식 7>	<구조식 8>	<구조식 9>
		
<구조식 10>	<구조식 11>	<구조식 12>
		

<구조식 13>	<구조식 14>	<구조식 15>
		
<구조식 16>	<구조식 17>	
		

[청구항 5] 제1항에 있어서,
화학식 1로 나타내는 전해질 첨가제는 전해질 조성물 전체 중량 기준 10 중량% 이하로 포함되는 전해질 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
비수계 유기용매는 하기 화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매를 포함하는 전해질 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

----- 는 단일결합 또는 이중결합이며,

X₁ 및 X₂는 각각 수소, 플루오로기, 메틸기, 에틸기, 불화메틸기, 불화에틸기, 또는 비닐기이고,

p는 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
화학식 2로 나타내는 에스테르계 용매는 디하이드로퓨란온, 비닐디하이드로퓨란온, 플루오로디하이드로퓨란온, 퓨란온 또는 테트라하이드로피란온 중 1종 이상을 포함하는 전해질 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
비수계 유기용매는 불소 함유 에테르계 용매; 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매; 선형 카보네이트계 용매; 포스페이트계 용매 또는 설폰계 용매 중 1종 이상의 보조 용매를 더 포함하는 전해질 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,

보조 용매는 비수계 유기용매 전체 부피 기준 50 부피% 미만으로 포함되는 전해질 조성물.

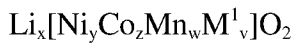
[청구항 10] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및

제1항에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 11] 제10항에 있어서,

양극은 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 화학식 4에서,

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, 또는 Mo 중 1종 이상의 원소이고,

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,

M^2 는 Ni, Co 또는 Fe이며,

p 는 $0.05 \leq p \leq 1.0$ 이고,

q 는 $1-p$ 또는 $2-p$ 이며,

r 는 0 또는 1이다.

[청구항 12] 제11항에 있어서,

양극활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 13] 제10항에 있어서,

음극은 탄소 물질을 함유하는 제1 음극활물질과 규소 물질을 함유하는 제2 음극활물질을 포함하고,

상기 탄소 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 또는 및 케첸 블랙 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 14] 제13항에 있어서,

규소 물질은 규소(Si), 탄화규소(SiC) 또는 산화규소(SiO_q , 단, $0.8 \leq q \leq 2.5$) 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 15] 제10항에 있어서,

제2 음극활물질은 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함되는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 10/0569 (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 4/48 (2010.01)i; H01M 4/38 (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(2010.01); C08L 25/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 10/40(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (registry, caplus) & keywords: 전해질(electrolyte), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수계 유기용매(non-aqueous solvent), 리튬염(lithium salt), 첨가제(additive), 전위 창(potential window)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0021335 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 27 February 2017 (2017-02-27) See claims 1, 12, 14-15 and 19; and paragraphs [0216], [0224], [0225], [0237], [0240]-[0244], [0251]-[0252], [0312]-[0324] and [0402].	1,3-15
A		2
Y	KR 10-2019-0060864 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 03 June 2019 (2019-06-03) See paragraphs [0026]-[0030] and [0082]-[0083]; and tables 1-2.	1,3-15
A	JP 2012-009158 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM. IND.) 12 January 2012 (2012-01-12) See entire document.	1-15
A	JP 2000-082494 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 21 March 2000 (2000-03-21) See entire document.	1-15
<input checked="" 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 04 October 2023		Date of mailing of the international search report 04 October 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008998

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0052812 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 11 May 2021 (2021-05-11) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/008998

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2017-0021335	A	27 February 2017	CN	106471000	A	01 March 2017	
			EP	3165528	A1	10 May 2017	
			EP	3165528	B1	18 August 2021	
			JP	2016-027028	A	18 February 2016	
			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	
KR 10-2019-0060864	A	03 June 2019	CN	110024206	A	16 July 2019	
			CN	110024206	B	31 May 2022	
			EP	3547436	A1	02 October 2019	
			EP	3547436	A4	09 October 2019	
			EP	3547436	B1	12 August 2020	
			JP	2019-097259	A1	17 October 2019	
			JP	6747519	B2	26 August 2020	
			KR	10-2141021	B1	04 August 2020	
			US	11069922	B2	20 July 2021	
			US	2019-0372172	A1	05 December 2019	
			WO	2018-097259	A1	31 May 2018	
JP	2012-009158	A	12 January 2012	None			
JP	2000-082494	A	21 March 2000	None			
KR	10-2021-0052812	A	11 May 2021	US	2021-0135290	A1	06 May 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0569(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 4/48(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); C08L 25/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 10/40(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(registry, caplus) & 키워드: 전해질(electrolyte), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수계 유기용매(non-aqueous solvent), 리튬염(lithium salt), 첨가제(additive), 전위창(potential window)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0021335 A (센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드) 2017.02.27 청구항 1, 12, 14-15, 19; 단락 [0216], [0224], [0225], [0237], [0240]-[0244], [0251]-[0252], [0312]-[0324], [0402]	1,3-15
A		2
Y	KR 10-2019-0060864 A (도요타지도사카부시카기이사) 2019.06.03 단락 [0026]-[0030], [0082]-[0083]; 표 1-2	1,3-15
A	JP 2012-009158 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM. IND.) 2012.01.12 전문	1-15
A	JP 2000-082494 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 2000.03.21 전문	1-15
A	KR 10-2021-0052812 A (삼성전자주식회사) 2021.05.11 전문	1-15
<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	
2023년10월04일 (04.10.2023)	2023년10월04일 (04.10.2023)	
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
KR 10-2017-0021335 A	2017/02/27	CN 106471000 A	2017/03/01
		EP 3165528 A1	2017/05/10
		EP 3165528 B1	2021/08/18
		JP 2016-027028 A	2016/02/18
		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
KR 10-2019-0060864 A	2019/06/03	CN 110024206 A	2019/07/16
		CN 110024206 B	2022/05/31
		EP 3547436 A1	2019/10/02
		EP 3547436 A4	2019/10/09
		EP 3547436 B1	2020/08/12
		JP 2019-097259 A1	2019/10/17
		JP 6747519 B2	2020/08/26
		KR 10-2141021 B1	2020/08/04
		US 11069922 B2	2021/07/20
		US 2019-0372172 A1	2019/12/05
		WO 2018-097259 A1	2018/05/31
JP 2012-009158 A	2012/01/12	없음	
JP 2000-082494 A	2000/03/21	없음	
KR 10-2021-0052812 A	2021/05/11	US 2021-0135290 A1	2021/05/06