(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0087176
(43) 공개일자 2023년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0175888
(22) 출원일자 2021년12월09일
심사청구일자 2021년12월09일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최남순
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

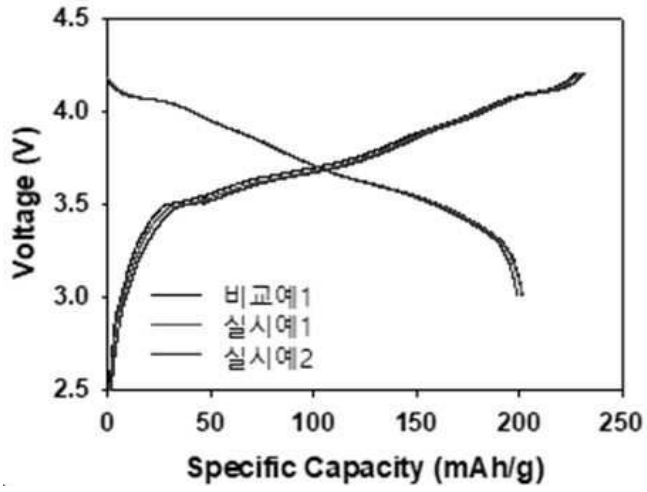
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬 염, 유기용매 및 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 양극 상에 피막을 형성할 수 있고 고용량, 고에너지 밀도의 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

조일영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

문현규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박선영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135278
과제번호	2020R1A5A1019631
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	0020007127
과제번호	20007127
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	하이니켈 (85%이상) 양극이 채택된 전기자동차용 배터리의 고성능화를 위한 이온성 및 비이온성 화합물 기반 전해액 첨가제 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	주식회사 천보
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 염;

유기용매; 및

바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는, 첨가제;를 포함하는,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP 및 $LiPO_2F_2$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은, 0.1 M 내지 3.0 M의 농도를 가지는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는, 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

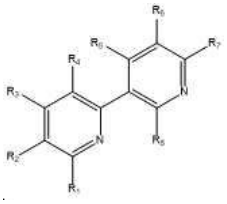
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 바이피리딘의 유도체는, 하기 화학식 1로 표현되는 것인,

리튬 이차전지용 전해액:

[화학식 1]



(이 때, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은, 각각, 수소, C_1 내지 C_6의 알킬기, C_3 내지 C_6의 사이클로알킬기, C_2 내지 C_4의 알케닐기, C_2 내지 C_4의 알키닐기, 페닐기 및 카복실기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나에 해당한다).

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는, 불소 원소를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

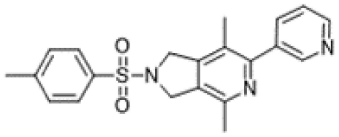
청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가제는, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액:

[화학식 2]



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 첨가제는, 0.005 중량% 내지 10 중량%인 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 첨가제는, 비닐렌 카보네이트를 더 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 10

양극;

음극;

분리막; 및

제1항에 따른 리튬 이차전지용 전해액;을 포함하는,

리튬 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극은, Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 것이고,

상기 음극은, 탄소계 음극재, 실리콘계 음극재 또는 이 둘을 포함하는 것인,

리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 반복적 충방전이 가능한 이차전지로서 높은 단위 중량당 용량과 낮은 환원 전위를 가지는 리튬 금속을 사용하는 것이 특징이다. 리튬 금속은 높은 에너지 밀도를 가진다는 장점이 있으나, 전자기기의 소형화 및 고집적화와 더불어 더욱 에너지 밀도를 높이기 위해 연구가 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 더욱 향상시키기 위해서 고용량화 및 고전압화가 필수적이다. 리튬 이차전지의 구성 요소 중 양극 소재는 전지의 용량 및 작동 전압을 결정하는 요소로서, 니켈 함량이 높은 양극재가 다수 사용될 수 있다.

[0004] 이러한 Ni-rich 양극은 고전압 조건에서 전이 금속이 용출되어 전해액이 분해될 수 있다. 이러한 점을 방지하기 위해 양극의 표면을 코팅하거나 양극의 표면을 금속으로 도핑하여 안정된 피막을 형성할 수 있다. 그러나 피막을 형성함에도 불구하고 전이금속 이온이 전해액 상으로 용출되었을 때 음극 상에 전착되고 음극으로 리튬 이온이 전출입하는 것을 완전히 방지할 수는 없다. 따라서, 전해액 상에서 전이 금속 이온을 킬레이팅(chelating)하는 첨가제를 개발할 필요가 있다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 조성물로서 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공하고자 한다.

[0007] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는, 첨가제를 포함할 수 있다.

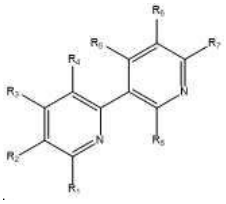
[0010] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP 및 $LiPO_2F_2$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, 0.1 M 내지 3.0 M의 농도를 가질 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 유기용매는, 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 바이피리딘의 유도체는, 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0014] [화학식 1]

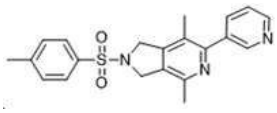
[0015] 

[0016] (이 때, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은, 각각, 수소, C_1 내지 C_6의 알킬기, C_3 내지 C_6의 사이클로알킬기, C_2 내지 C_4의 알케닐기, C_2 내지 C_4의 알키닐기, 페닐기 및 카복실기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나에 해당한다.)

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는, 불소 원소를 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0019] [화학식 2]

[0020] 

[0021] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 0.005 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 비닐렌 카보네이트를 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 양극, 음극, 분리막 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 양극은, Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 양극 활물질을 포함하고, 음극은, 탄소계 음극재, 실리콘계 음극재 또는 이 둘을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 조성물로서 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공할 수 있다.

[0026] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 초기 충방전 효율을 나타낸 그래프이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 반복 충방전에 따른 전지 용량을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 음극의 ICP-OES 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 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.

[0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0031] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0032] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0033] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0034] 본 발명은, 지식경제부의 지원에 따른 소재부품기술개발사업(RCMS)(하이니켈 (85% 이상) 양극이 채택된 전기자동차용 배터리의 고성능화를 위한 이온성 및 비이온성 화합물 기반 전해액 첨가제 기술 개발, 20007127, 2021.01.01~2021.12.31)에 관련된 것이다. 또한, 본 발명은, 과학기술정보통신부의 지원에 따른 S/ERC(이공학분야)(미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터, 2020R1A5A1019631, 2021.06.01~2022.02.28)에 관련된 것이다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 따르면, 첨가제는 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 첨가제는 리튬 이차전지의 양극에서 용출되는 금속 이온을 전해액 상에서 킬레이팅(chelating)할 뿐만 아니라 양극 상에 안정적인 피막을 형성하여 전이 금속 이온이 전해액에 용출되는 것을 억제할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체의 질소 원소는, 리튬 염과 착물을 형성하여 비활성화시키며, 상온 또는 고온 환경에서 발생할 수 있는 염과 용매의 분해를 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 첨가제에 포함될 수 있는 바이피리딘은, 2,2'-바이피리딘(2,2′ -bipyridine), 2,3'-바이피리딘(2,3′ -bipyridine) 2,4'-바이피리딘(2,4′ -bipyridine), 3,3'-바이피리딘(3,3′ -bipyridine), 3,4'-바이피리딘(3,4′ -bipyridine) 또는 4,4'-바이피리딘(4,4′ -bipyridine)을 포함할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘은 킬레이팅 리간드로서 양극에서 전해액으로 용출되는 전이 금속 이온과 착물을 형성할 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP 및 $LiPO_2F_2$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, 0.1 M 내지 3.0 M의 농도를 가질 수 있다. 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농

도는, 바람직하게는, 1.0 M 내지 3.0 M일 수 있다.

[0042] 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농도가 3.0 M을 초과하는 경우 전해액이 고점도가 되어 전극 및 분리막 함침성의 제한 및 전해액 벌크 저항의 증가 문제가 발생할 수 있고, 0.1 M 미만인 경우 리튬 이온과 전기적 결합을 이루지 못한 용매 분자의 금속 계면 상 환원 분해 반응의 심화로 인한 음극 열화 문제가 발생할 수 있다.

[0043] 일 실시예에 따르면, 유기용매는, 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0044] 일 실시예에 따르면, 카보네이트계 용매로서 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 유기용매로서 이용할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 에스터계 용매로서 γ-부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 및 부틸 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 유기용매로서 이용할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 에테르계 용매로서 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르 및 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 유기용매로서 이용할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 케톤계 용매로서 메틸 에틸 케톤, 디메틸 케톤 및 디에틸 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 유기용매로서 이용할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매 중 적어도 하나를 이용할 수 있으나, 상기 언급되는 용매에 제한되는 것은 아니다.

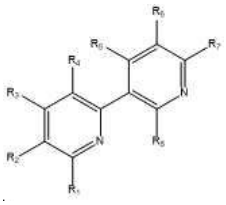
[0045] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 양극 피막 첨가제로서 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 2,3'-바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함할 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체는, 양극에서 용출되는 전이 금속 이온과 배위 결합을 형성할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체는, 전이 금속 이온과 3배위 결합하여 전해액 내에 금속 이온을 트랩핑(trapping)할 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘의 유도체는, 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0049] [화학식 1]

[0050] 

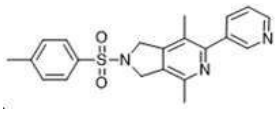
[0051] (이 때, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은, 각각, 수소, C_1 내지 C_6의 알킬기, C_3 내지 C_6의 사이클로알킬기, C_2 내지 C_4의 알케닐기, C_2 내지 C_4의 알키닐기, 페닐기 및 카복실기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나에 해당한다.)

[0052] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체는, 질소 원소의 비공유 전자쌍에 의해 양극에서 용출되는 전이 금속 이온을 효과적으로 킬레이팅할 수 있으며, 이에 따라 음극에 전이 금속 이온이 전착되지 않아 수명을 연장시킬 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 양극 상에 바이피리딘 또는 이의 유도체에 의한 양극 피막이 형성됨으로써 전이 금속 이온이 전해액 내로 용출되는 것을 방지할 수 있고, 질소 원소가 리튬 염과 착물을 형성하여 불화수소의 생성을 억제하고 리튬 염을 비활성화(deactivation)시킬 수 있다.

[0053] 일 실시예에 따르면, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는, 불소 원소를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는, 부분적으로 불소화된 작용기를 포함할 수 있다.

[0054] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] [화학식 2]

[0056] 

[0057] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 바이피리딘의 유도체로서 4,7-디메틸-6-(피리딘-3-일)-2-토실-2,3-디하이드로-1H-피롤로[3,4-c]피리딘(4,7-dimethyl-6-(pyridin-3-yl)-2-tosyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine)을 포함할 수 있다.

[0058] 일 실시예에 따르면, 바이피리딘 또는 이의 유도체는, 양극 상에 피막을 형성할 수 있다.

[0059] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 0.005 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 0.005 중량% 이상이거나, 0.01 중량% 이상이거나, 0.05 중량% 이상이거나, 0.1 중량% 이상이거나, 0.5 중량% 이상이거나, 1 중량% 이상이거나, 1.5 중량% 이상이거나, 2 중량% 이상이거나, 2.5 중량% 이상이거나, 3 중량% 이상이거나, 3.5 중량% 이상이거나, 4 중량% 이상이거나, 4.5 중량% 이상이거나, 5 중량% 이상이거나, 5.5 중량% 이상이거나, 6 중량% 이상이거나, 6.5 중량% 이상이거나, 7 중량% 이상이거나, 7.5 중량% 이상이거나, 8 중량% 이상이거나, 8.5 중량% 이상이거나, 9 중량% 이상이거나, 9.5 중량% 이상일 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 10 중량% 이하이거나, 9.5 중량% 이하이거나, 9 중량% 이하이거나, 8.5 중량% 이하이거나, 8 중량% 이하이거나, 7.5 중량% 이하이거나, 7 중량% 이하이거나, 6.5 중량% 이하이거나, 6 중량% 이하이거나, 5.5 중량% 이하이거나, 5 중량% 이하이거나, 4.5 중량% 이하이거나, 4 중량% 이하이거나, 3.5 중량% 이하이거나, 3 중량% 이하이거나, 2.5 중량% 이하이거나, 2 중량% 이하이거나, 1.5 중량% 이하이거나, 1 중량% 이하이거나, 0.5 중량% 이하이거나, 0.1 중량% 이하이거나, 0.05 중량% 이하이거나, 0.01 중량% 이하일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니고, 첨가제의 함량은 상기 수치들 중 선택되는 두 값 사이의 범위에 존재하는 것일 수 있다.

[0060] 일 실시예에 따르면, 첨가제가 0.005 중량% 미만인 경우, 균일하게 피막이 형성되지 않을 수 있고, 10 중량% 초과인 경우 두꺼운 피막이 형성되어 전지의 저항이 증가하거나 전해액의 점도가 증가할 수 있다.

[0061] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 더 포함할 수 있다.

[0062] 일 실시예에 따르면, 비닐렌 카보네이트는 음극 상에 피막을 형성할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 음극 피막 첨가제로서 비닐렌 카보네이트를 더 포함할 수 있고, 첨가제 내에서 (바이피리딘 또는 이의 유도체)와 음극 피막 첨가제로서 비닐렌 카보네이트의 중량비는, 3 : 1 내지 1 : 5일 수 있다.

[0063] 일 실시예에 따르면, 비닐렌 카보네이트는, 0.5 중량% 내지 3.0 중량%일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 비닐렌 카보네이트는, 0.5 중량% 이상이거나, 1 중량% 이상이거나, 1.5 중량% 이상이거나, 2 중량% 이상이거나, 2.5 중량% 이상일 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 비닐렌 카보네이트는, 3 중량% 이하이거나, 2.5 중량% 이하이거나, 2 중량% 이하이거나, 1.5 중량% 이하이거나, 1 중량% 이하일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니고, 비닐렌 카보네이트의 함량은, 상기 수치들 중 선택되는 두 값 사이의 범위에 존재하는 것일 수 있다.

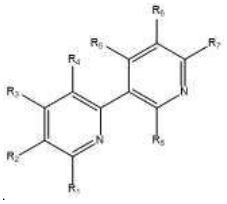
[0064] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, $Ni(TFSI)_2$를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, $Ni(TFSI)_2$는 0.005 중량% 내지 3 중량% 포함될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 전해액은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액일 수 있다.

[0066] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 전해액으로서 리튬 염, 유기용매 및 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는 첨가제를 포함하는 전해액을 포함할 수 있다.

[0067] 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지의 전해액에 포함되는 첨가제는, 바이피리딘 또는 이의 유도체를 포함하는 것으로서, 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0068] [화학식 1]

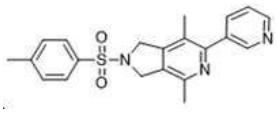


[0069]

[0070] (이 때, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은, 각각, 수소, C_1 내지 C_6의 알킬기, C_3 내지 C_6의 사이클로알킬기, C_2 내지 C_4의 알케닐기, C_2 내지 C_4의 알키닐기, 페닐기 및 카복실기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나에 해당한다)

[0071] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] 일 실시예에 따르면, 양극은, Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 것이고, 음극은, 탄소계 음극재, 실리콘계 음극재 또는 이 둘을 포함할 수 있다.

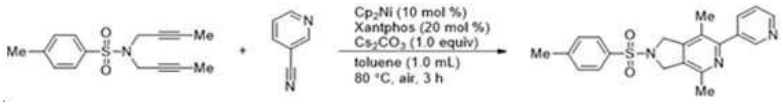
[0075] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0076] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0077] **제조예**

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액에 포함되는 첨가제로서, 4,7-디메틸-6-(피리딘-3-일)-2-토실-2,3-디하이드로-1H-피롤로[3,4-c]피리딘(4,7-dimethyl-6-(pyridin-3-yl)-2-tosyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine, HN07)을 하기 화학식 3과 같이 제조하였다.

[0079] [화학식 3]



[0080]

[0081] 구체적으로, Cp2Ni(4.7 mg. 0.025 mmol), 잔트포스(xantphos)(28.9 mg, 0.05 mmol), Cs_2CO_3(81.5 mg, 0.25 mmol)을 톨루엔에 녹인 용액 1 mL에 N,N-디(부틴-2-일)-4-메틸벤젠설포아미드(N,N-di(but-2-ynyl)-4-methylbenzenesulfonamide)(68.8 mg, 0.25 mmol) 및 3-피리딘카보니트릴(3-pyridinecarbonitrile)(26.0 mg, 0.25 mmol)을 상온에서 첨가하였다. 이후 80 ℃에서 혼합물을 3시간 동안 교반한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 갈색 고체 생성물을 분리하여 HN07을 수득하였다(수득률: 92%).

[0082] **실험예: 리튬 이차전지의 초기 충방전 및 고온 수명 특성 측정**

[0083] 하기 형태에 따른 이차전지를 제조하였다.

[0084] 1. 셀 형태 : $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$ 양극 / 16 ㎛ 분리막 / Graphite 음극(coin type full cell (2032))

[0085] 2. 양극|음극 로딩 : 10.4 mg/cm^2 | 9.6 mg/cm^2

[0086] 3. 기준 전해액 조성 : 1.15 M $LiPF_6$ (EC/EMC/DMC(2/4/4, vol%))

[0087] 이 때, 하기 표 1과 같이 전해액에 추가적으로 첨가제를 첨가하였다. 이 때, HN07은 상기 제조예에 따라 수득한 것을 첨가하였다.

표 1

[0088]

구분	첨가제	
	HNO7	VC
실시예 1	0.1	1.0
실시예 2	0.5	1.0
비교예 1	-	1.0

[0089] 이를 하기 조건 하에서 초기 충방전 및 고온 수명(100 cyc에서의 수명)을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0090] 1. 구동 전압 범위 : 4.2 - 3.0 V

[0091] 2. 구동 온도 : 45 ℃

[0092] 3. 충방전 율속 : 0.5 C / 0.5 C

표 2

[0093]

구분	초기 충방전 효율(%)	고온 수명(%)
실시예 1	87.1	77.2
실시예 2	85.6	78.2
비교예 1	87.5	73.5

[0094] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 초기 충방전 효율을 나타낸 그래프이다.

[0095] 도 1 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2에 따른 전해액을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 피막 첨가제인 HNO7을 첨가하지 않은 비교예에 따른 전해액을 포함하는 경우에 비해 전해액에 비해 초기 충방전 효율이 낮아질 수 있다. 이로써 첨가제의 초기 분해에 의해 양극 및 음극 상에 피막이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0096] 도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 반복 충방전에 따른 전지 용량을 나타낸 그래프이다.

[0097] 도 2, 도 3 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2에 따른 전해액을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 피막 첨가제인 HNO7을 첨가하지 않은 비교예에 따른 전해액을 포함하는 경우에 비해 고온에서의 반복 충방전에 따른 정전 용량 및 쿨롱 효율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0098] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 음극의 ICP-OES 분석 그래프이다.

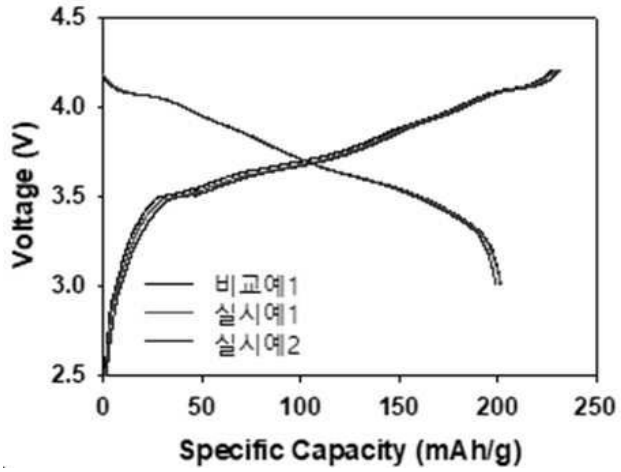
[0099] 도 4를 참조하면, HNO7을 적용한 전해액을 사용한 실시예 1 및 2에 따른 리튬 이차전지의 경우, 이를 첨가하지 않은 비교예에 따른 전해액을 포함하는 경우에 비해 상당히 적은 양의 니켈이 음극 상에 전착되어 있었음을 확인할 수 있다. 또한, 양극 피막 첨가제인 HNO7를 많이 포함한 실시예 2의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지의 경우 전이 금속 이온의 킬레이션(chelation) 효과가 상당히 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

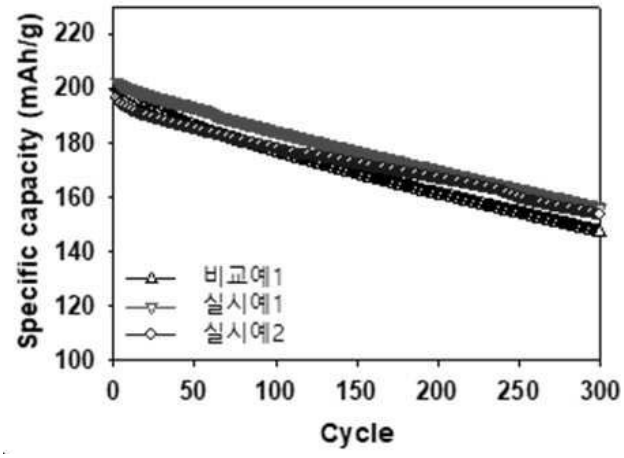
[0101] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

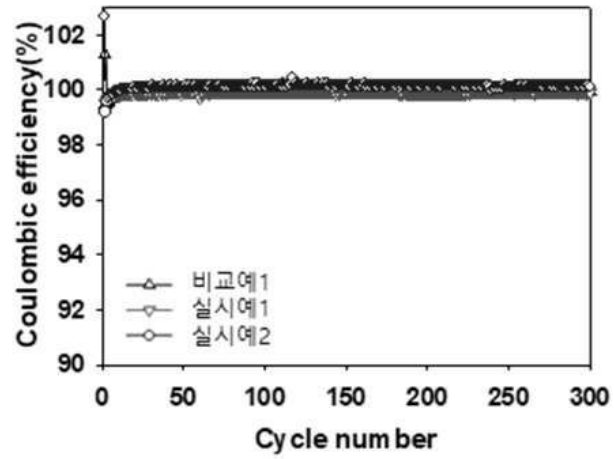
도면1


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
Voltage (V)
0
50
100
150
200
250
Specific Capacity (mAh/g)
비교예1
실시예1
실시예2

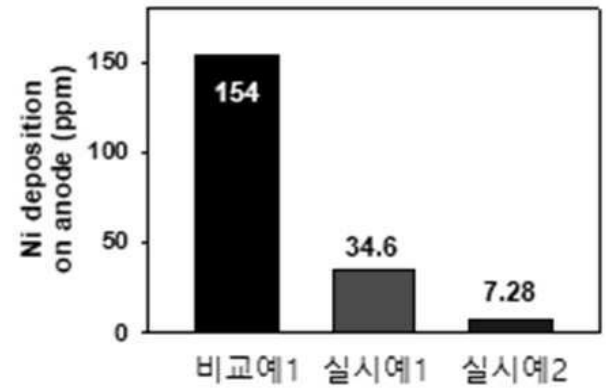
도면2


220
200
180
160
140
120
100
Specific capacity (mAh/g)
0
50
100
150
200
250
300
Cycle
비교예1
실시예1
실시예2

도면3


Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예1
실시예1
실시예2

도면4


Ni deposition on anode (ppm)
150
100
50
0
154
34.6
7.28
비교예1
실시예1
실시예2