



(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/015946

(22) 국제출원일: 2020년 11월 13일 (13.11.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0147431 2019년 11월 18일 (18.11.2019) KR
10-2020-0151165 2020년 11월 12일 (12.11.2020) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

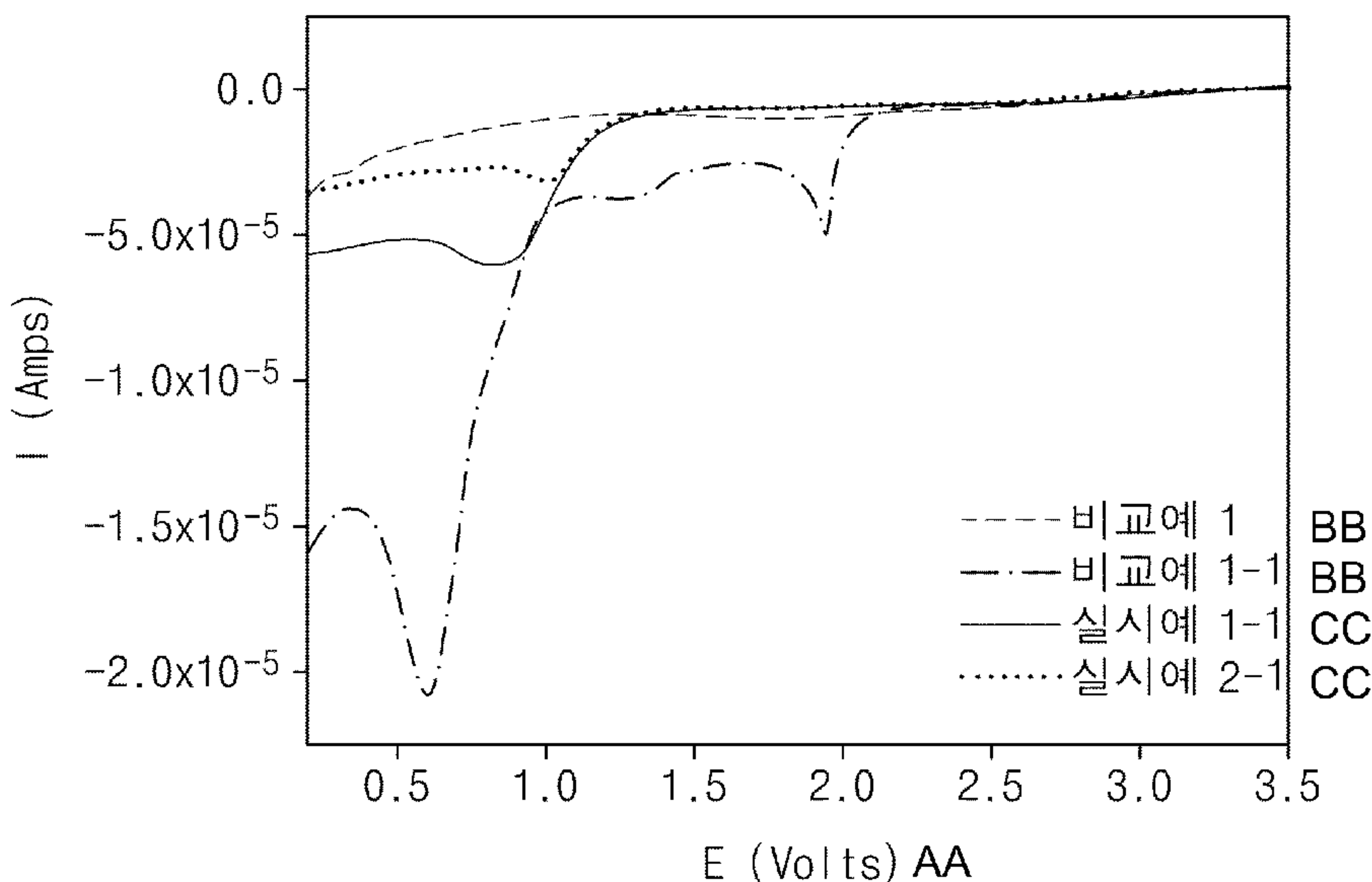
(72) 발명자: 이현영 (LEE, Hyun Yeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임영민 (LIM, Young Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정민 (LEE, Jung Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 염철은 (YEOM, Chul Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한정구 (HAN, Jung Gu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, 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,

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

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



AA ... E (Volts)
BB ... Comparative Example
CC ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same. Particularly, the objective of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery, comprising a lithium salt, an organic solvent, and a compound represented by chemical formula 1 as an additive, and a lithium secondary battery which, by comprising the non-aqueous electrolyte solution, has improved high-rate charging/discharging characteristics at high temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 리튬 염, 유기용매 및 첨가제로 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액과 이를 포함함으로써, 고온에서 고율 충방전 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.



CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

- [2] 본 출원은 2019년 11월 18일자 한국 특허 출원 제10-2019-0147431호 및 2020년 11월12일자 한국 특허 출원 제10-2020-0151165호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

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

배경기술

- [6] 현대 사회에서 전기 에너지에 대한 의존도는 점점 높아지고 있으며, 이에 따라 전기 에너지의 생산량은 더욱 증가하고 있다. 이러한 과정 중에 발생한 환경 문제 등을 해결하기 위하여, 신재생 에너지 발전이 차세대 발전 시스템으로 각광받고 있다. 이러한 신재생 에너지의 경우, 간헐적인 발전 특성을 보이기에, 전력을 안정적으로 공급하기 위해서는 대용량 전력 저장 장치가 필수적으로 요구된다. 이런 전력 저장 장치 중 현재 상용화가 된 가장 높은 에너지 밀도를 나타내는 장치로 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있다.

- [7] 상기 리튬 이온 전지는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬염을 함유한 유기용매를 포함하는 전해액 및 세퍼레이터로 구성되어 있다.

- [8] 이중 양극의 경우 전이금속의 산화환원 반응을 통하여 에너지를 저장하게 되는데, 이는 곧 전이금속이 양극 소재에 필수적으로 포함되어야 한다는 것으로 귀결된다.

- [9] 한편, 거듭되는 충방전시 양극 활물질이 구조적으로 붕괴되면서 양극의 성능 저하가 발생한다. 즉, 양극의 구조 붕괴 시 양극 표면으로부터 용출된 금속 이온이 음극에 전착 (electro-deposition)하면서 전지의 성능을 열화시킨다. 이러한 현상은 양극의 전위가 높아지거나, 전지의 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.

- [10] 따라서, 전지의 열화 거동을 제어하기 위해서 양극에 피막을 형성하는 첨가제를 적용 연구가 진행되어 왔으며, 이와 더불어 용출된 전이 금속이 음극에 전착되거나, 이온 치환 등이 발생을 억제하는 연구가 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

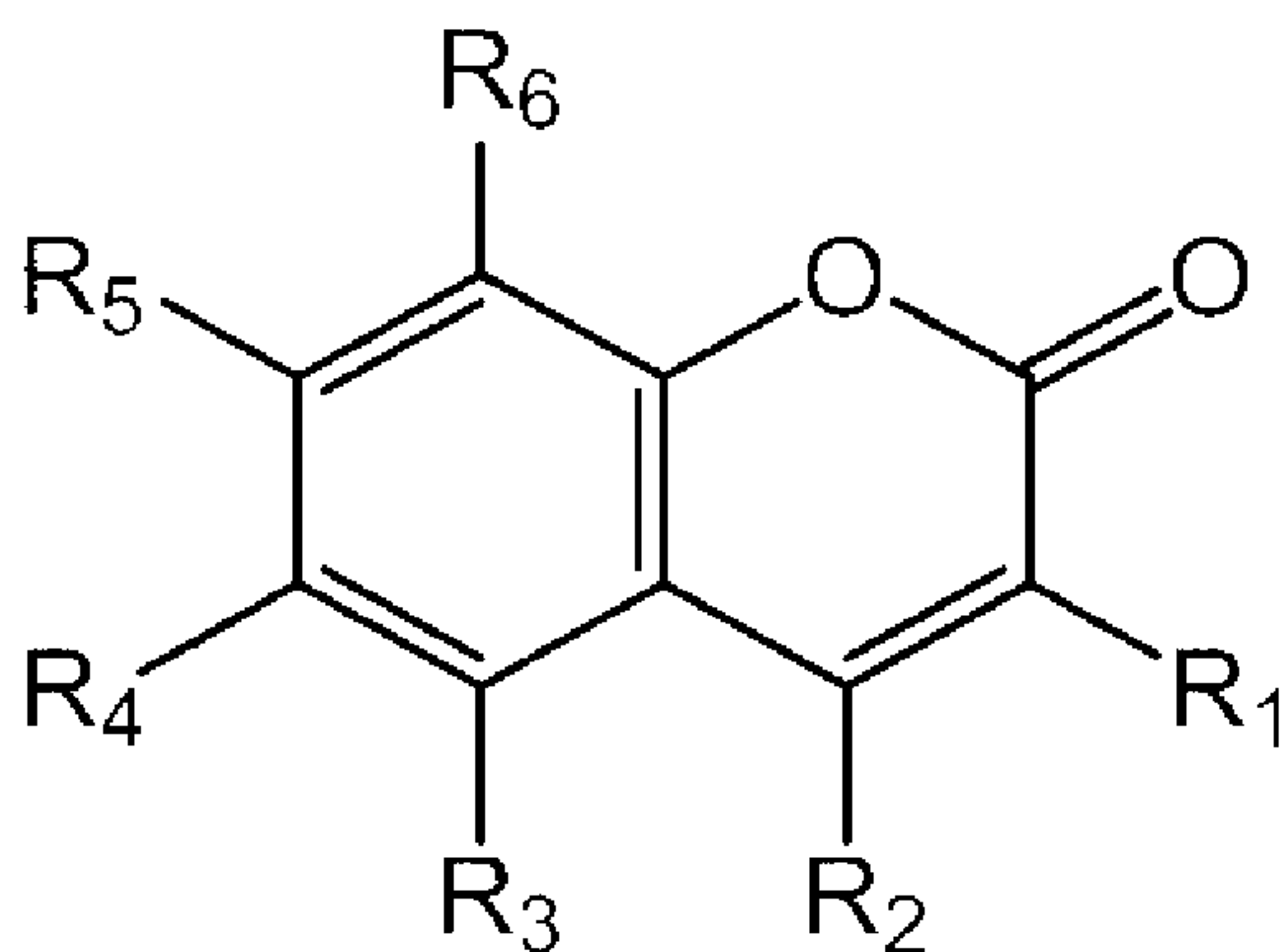
- [11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양극으로부터 용출된 전이 금속 이온과 착물을 형성하는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 비수전해액을 제공하고자 한다.
- [12] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차 전지용 비수전해액을 포함함으로써, 고율 충방전 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에서,
- [14] 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[15] [화학식 1]

[16]



- [17] 상기 화학식 1에서,
- [18] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 -CN기이며, R₁ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 -CN기이다.

[19]

[20] 한편, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는

- [21] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및 비수전해액을 포함하며, 상기 비수전해액은 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명의 비수전해액에 포함되는 화학식 1로 표시되는 화합물은 구조 내에 시아노기를 포함하는 화합물로서, 상기 시아노기가 리튬 이차 전지의 양극으로부터 용출된 전이 금속 이온과 착물을 형성하여 상기 금속 이온이 음극에 전착하는 것을 억제할 수 있다. 이러한 첨가제를 포함하는 비수전해액은 유기 용매보다 먼저 산화 분해되어 양극 표면에 피막을 형성하므로, 양극과 유기 용매의 지속적인 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 이러한 비수전해액을 포함하면, 고율 충방전 특성이 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.
- [24] 도 1은 실험예 1에 따른 비수전해액의 전기화학적 안정성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 2는 실험예 2에 따른 실시예 3과 비교예 2의 비수전해액의 분해 개시 전압 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- [26] 도 3은 실험예 3에 따른 실시예 5와 비교예 3의 리튬 이차전지의 미분 용량(differential capacity) 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 4는 실험예 5에 따른 실시예 5와 비교예 3의 리튬 이차전지의 임피던스 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 5는 실험예 6에 따른 실시예 5와 비교예 3의 이차전지의 고온 사이클 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [30] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [31]
- [32] 종래 양극과 전해액의 부반응에 의해 발생한 산(acid)이나 리튬염의 가수/열 분해 등으로 형성되는 산, 예를 들면 불화수소(HF) 혹은 거둬들인 충방전에 따른 양극의 구조 변이 등으로 인하여 양극을 구성하는 전이금속은 쉽게 전해액으로 용출되고, 용출된 전이금속 이온은 양극에 재전착(re-deposition) 되어 양극의 저항을 증가시키는 원인이 된다. 또는 전해액을 통하여 음극으로 이동된 전이금속은 음극에 전착되어 음극의 자가 방전을 야기하고, 음극에 부동태 능력을 부여하는 solid electrolyte interphase (SEI) 막을 파괴하기 때문에, 추가적인 전해액 분해 반응을 촉진시켜 음극의 계면 저항을 증가시킨다.
- [33] 이러한 일련의 반응들은 전지 내의 가용 리튬 이온의 양을 감소시키기 때문에, 전지의 용량 열화를 가져올 뿐만 아니라, 전해액 분해 반응이 수반되어 일어나기에 저항의 증가 또한 발생시키게 된다. 더하여, 양극의 전극 구성시에 금속 불순물이 전극에 포함된 경우, 초기 충전 시에 금속 이물이 양극에서 녹아 음극 표면에 용출된 금속 이온이 전착된다. 이러한 전착된 금속 이온은 수지상으로 성장하여 전지의 내부 단락을 발생시켜 저전압 불량률의 큰 원인이 된다.

[34] 본 발명에서는 이러한 열화 및 불량 거동의 원인이 되는 용출된 금속 이온과 착물을 형성하여, 금속 이온이 음극에 전착되는 것을 방지할 수 있는 첨가제를 포함함으로써, 유기용매보다 먼저 산화 분해되어 양극 표면에 견고한 피막을 형성할 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액과 이를 포함함으로써 고온에서의 고율 충방전이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[35]

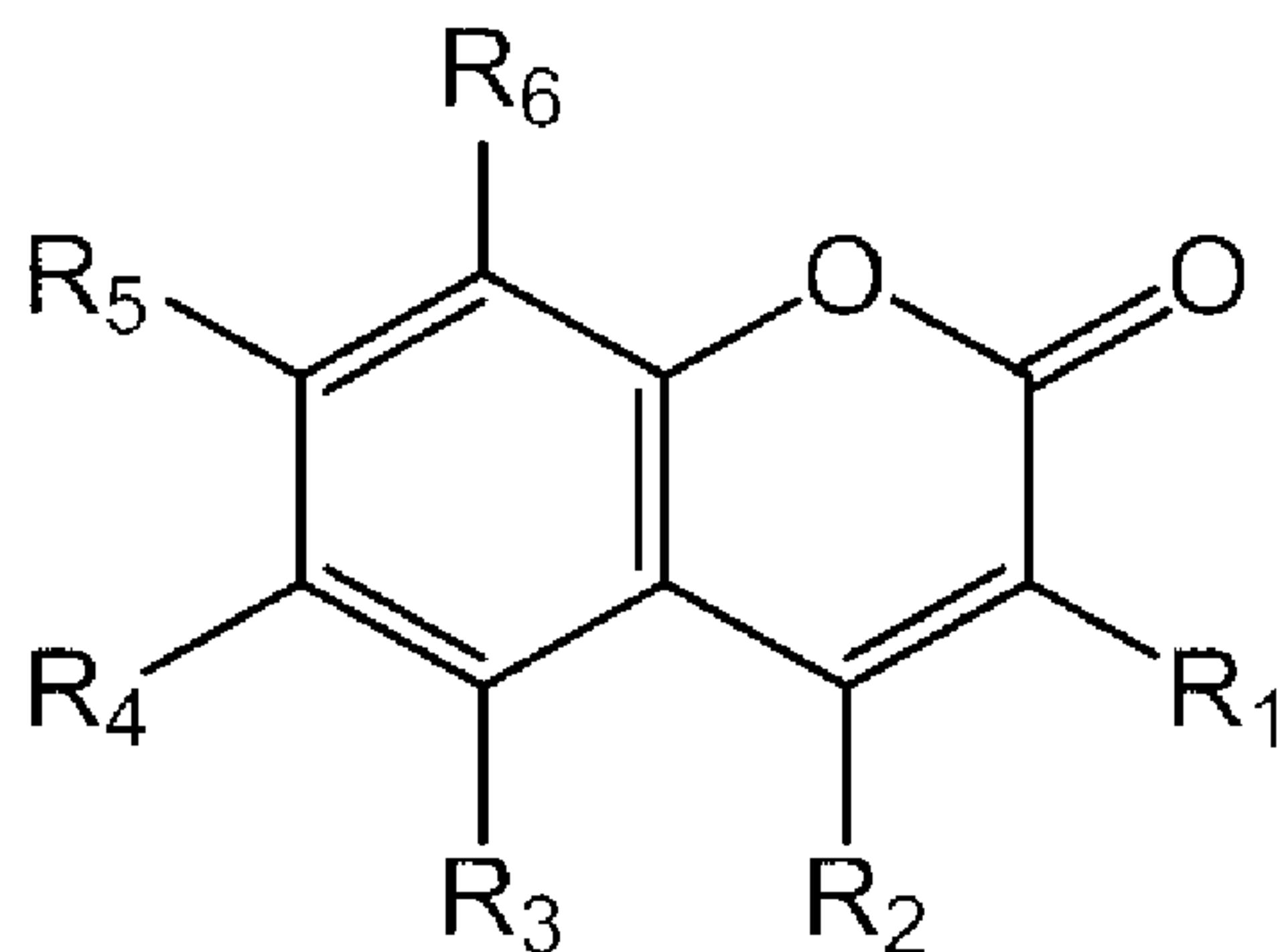
[36] 리튬 이차전지용 비수전해액

[37] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[38] 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[39] [화학식 1]

[40]



[41] 상기 화학식 1에서,

[42] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 -CN기이며, R₁ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 -CN기이다.

[43]

[44] 리튬염

[45] 먼저, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로 Li⁺를 포함하고, 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, AlCl₄⁻, AlO₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, CH₃SO₃⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO, (CF₃SO₂)₂CH, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻ 및 SCN⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.

[46] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (lithium bis(perfluoroethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) 및 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₃)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이들 외에도 리튬 이차전지의

전해액에 통상적으로 사용되는 리튬염이 제한 없이 사용할 수 있다.

- [47] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 4.0 M의 농도, 구체적으로 1.0M 내지 3.0M 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.8 M 미만이면, 리튬 이차전지의 저온 출력 개선 및 고온 저장 시 사이클 특성 개선의 효과가 미미하고, 4.0 M 농도를 초과하면 비수전해액의 점도가 증가함에 따라 전해액 함침성이 저하될 수 있다.

[48]

[49] **(2) 유기용매**

- [50] 본 명세서에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 포함할 수 있다.

- [51] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

- [52] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

- [53] 상기 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 환형 카보네이트계 유기용매와 선형 카보네이트계 유기용매의 혼합 유기용매를 사용하는 것이 바람직하다.

- [54] 또한, 상기 유기용매는 상기 환형 카보네이트계 유기용매 및/또는 선형 카보네이트계 유기용매에 선형 에스테르계 유기용매 및/또는 환형 에스테르계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다

- [55] 이러한 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

- [56] 또한, 상기 환형 에스테르계 유기용매로는 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[57] 한편, 상기 유기용매는 필요에 따라 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기용매, 아미드계 유기용매 및 니트릴계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

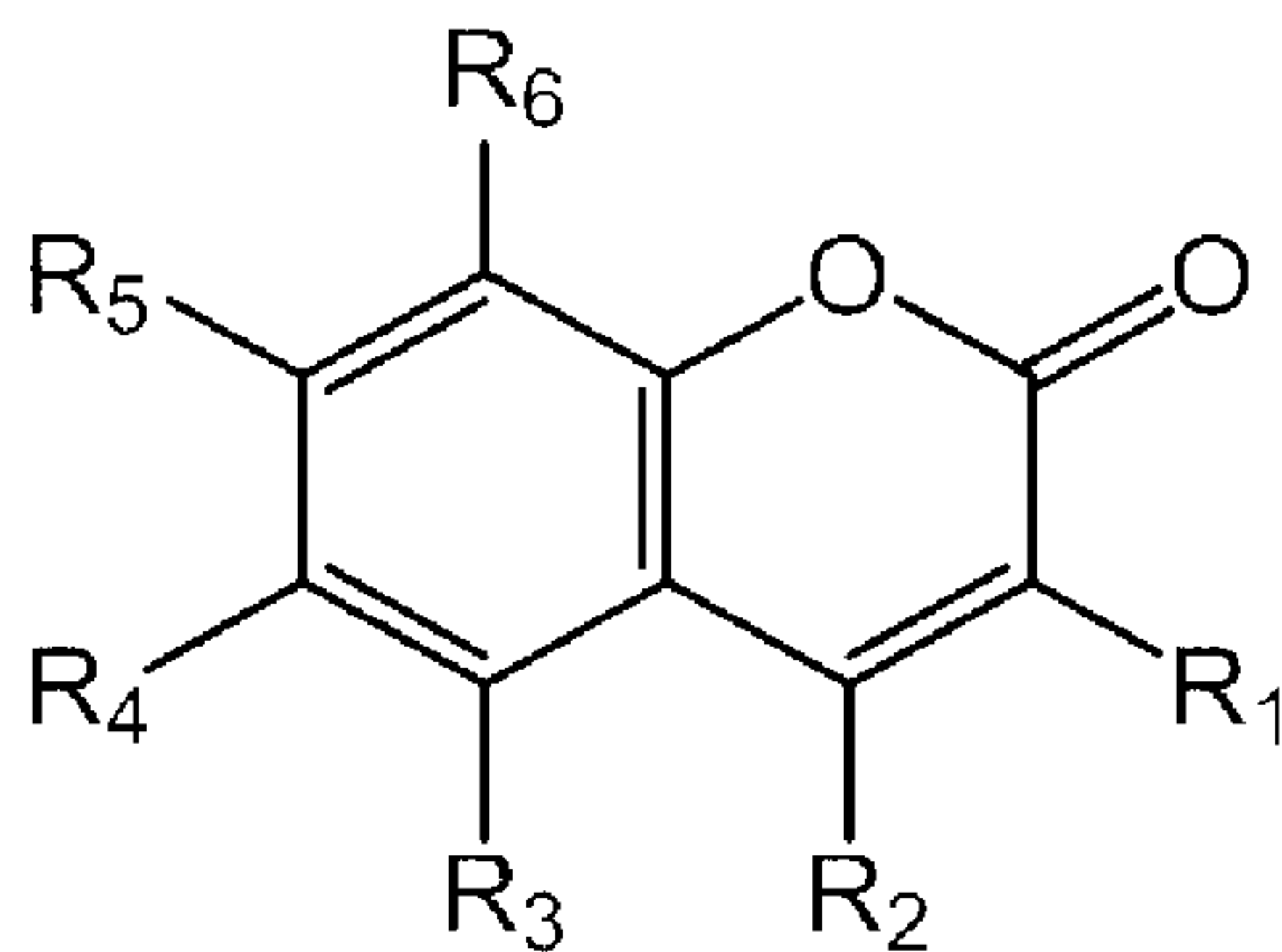
[58]

[59] (3) 첨가제

[60] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[61] [화학식 1]

[62]



[63] 상기 화학식 1에서,

[64] R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기이다.

[65]

[66] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기일 수 있다.

[67] 또는 상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기이고, R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 및 R_3 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기일 수 있다.

[68] 또는 상기 화학식 1에서, R_1 은 -CN기이고, R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기일 수 있다.

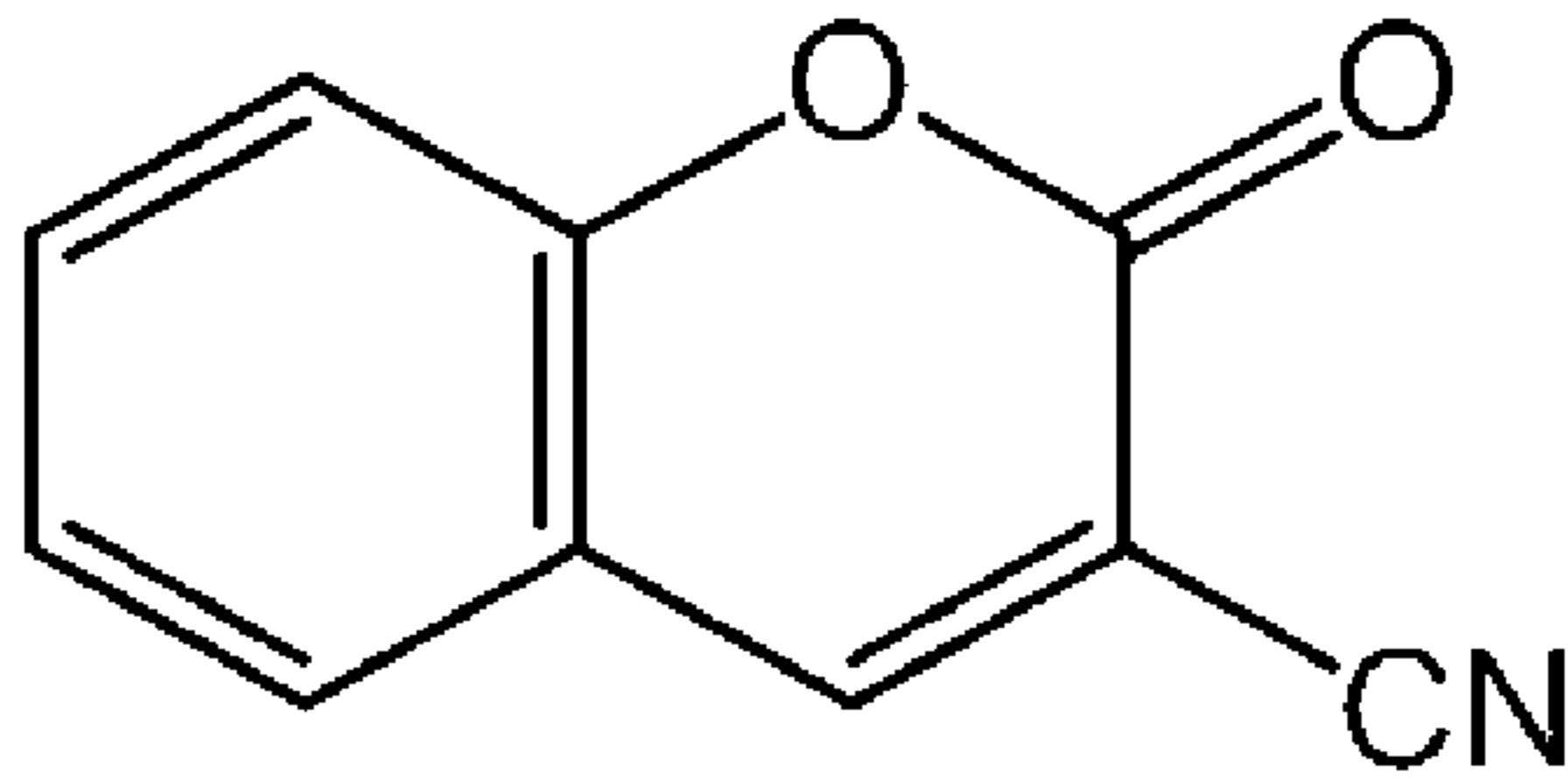
[69] 또는 상기 화학식 1에서, R_1 은 -CN기이고, R_2 는 수소이고, R_3 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소 또는 -CN기이고, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기일 수 있다.

[70] 또는 상기 화학식 1에서, R_1 은 -CN기이고, R_2 는 수소이고, R_3 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소이며, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 -CN기일 수 있다.

[71] 바람직하게, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물, 예컨대 쿠마린-3-카보나이트릴 (coumarin-3-carbonitrile)일 수 있다.

[72] [화학식 1a]

[73]



[74]

[75] 본 발명에서는 전해액 첨가제로 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구조 내에 포함된 시아노기를 포함하는 화합물로서, 상기 시아노기가 리튬 이차 전지의 양극으로부터 용출된 전이 금속 이온과 착물을 형성하여 금속 이온이 음극에 전착하는 것을 억제할 수 있다. 더욱이, 이러한 첨가제는 유기 용매보다 먼저 산화 분해되어 양극 표면에 견고한 피막을 형성하고, 이러한 피막은 양극과 유기 용매의 지속적인 분해 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비하여, 고율 충방전이 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[76]

[77] 한편, 상기 화학식 1의 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상 1.2 중량% 미만, 구체적으로 0.1 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.

[78] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 범위로 포함되는 경우, 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 0.05 중량% 이상 1.2 중량% 미만으로 포함되는 경우에 첨가제에 의한 부반응, 초기 용량 저하 및 저항 증가 등의 단점을 최대한 억제하면서, 금속 이온과 착물을 형성하는 제거하는 동시에 양극 표면에 견고한 피막을 형성할 수 있다. 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 1.2 중량% 이상으로 포함되면, 비수계 유기용매에 대한 첨가제의 용해도가 낮아져 첨가제에 의한 부반응이 생성되거나, 저항 증가에 의한 초기 용량 저하가 야기될 수 있다.

[79]

[80] 리튬 이차전지

[81] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[82] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 순차적으로 적층되어 있는 전극 조립체를 형성하여 전지 케이스에 수납한 다음, 본 발명의 비수전해액을 투입하여 제조할 수 있다.

[83] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지를 제조하는 방법은 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조되어 적용될 수 있으며, 구체적으로 후술하는 바와 같다.

[84]

[85] (1) 양극

[86] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[87] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[88] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.

[89] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ ($0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ ($0 < Z < 2$)), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ ($0 < Y1 < 1$)), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ ($0 < Y2 < 1$) 또는 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ ($0 < Z1 < 2$)), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ ($0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ ($0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$)), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[90] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[91] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지

30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[92] 또한, 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 부여하는 물질로서, 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[93] 이러한 도전재는 그 대표적인 예로 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[94] 또한, 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 50 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[95]

[96] (2) 음극

[97] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[98] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[99] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[100] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극

활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[101] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

[102] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.

[103] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db (dubnium), Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[104] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

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

[106] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[107] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌

블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [108] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[109]

[110] **(3) 세퍼레이터**

- [111] 본 발명의 리튬 이차전지에 포함되는 상기 세퍼레이터는 일반적으로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[112]

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

[114]

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

[116]

[117] **실시예**

[118] **I. 리튬 이차전지용 비수전해액 제조**

[119] **비교예 1.**

- [120] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 1:2 부피비로 혼합한 후, LiBF₄가 1.0M가 되도록 용해시켜 전해액 (A-1)을 제조하였다.

[121]

[122] **비교예 2.**

[123] 에틸렌 카보네이트 (EC): 프로필렌 카보네이트 (PC):에틸 프로피오네이트 (EP):프로필 프로피오네이트 (PP)를 2:1:2.5:4.5 부피비로 혼합한 다음, 리튬염인 LiPF_6 가 0.8M 및 LiFSI 가 0.2M가 되도록 용해시켜 전해액 (A-2)을 제조하였다.

[124]

[125] 실시예 1.

[126] 비교예 1의 전해액 (A-1) 99.9g에 쿠마린-3-카보나이트릴 0.1g을 추가로 첨가하여 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-1)을 제조하였다.

[127]

[128] 실시예 2.

[129] 비교예 1의 전해액 (A-1) 99.0g에 쿠마린-3-카보나이트릴 1.0g을 추가로 첨가하여 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-2)을 제조하였다.

[130]

[131] 실시예 3.

[132] 비교예 2의 전해액 (A-2) 99.8g에 쿠마린-3-카보나이트릴 화합물 0.2g을 추가로 첨가하여 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-3)을 제조하였다.

[133]

[134] 실시예 4.

[135] 비교예 2의 전해액 (A-2) 98.8g에 쿠마린-3-카보나이트릴 화합물 1.2g을 추가로 첨가하여 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-4)을 제조하였다.

[136]

[137] II. 이차전지 제조

[138] 실시예 5.

[139] 양극 활물질 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$), 도전제로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드를 98:1:1 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 첨가하여 양극 슬러리 (고형분 함량 40 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (A1 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[140] 음극 활물질 (인조흑연:천연흑연: SiO = 85:10:5 중량비), 도전제로 카본 블랙, 바인더로 SBR 및 증점제로 CMC를 95.6:1:2.3:1.1 중량비로 NMP에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 함량: 90 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 $10\mu\text{m}$ 두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[141] 상기 제조된 양극과 폴리에틸렌 다공성 필름으로 이루어진 세퍼레이터 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 상기 전극 조립체를 파우치형 전지 케이스에 수납하고, 상기 실시예 3에서 제조된 리튬 이차전지용 비수전해액(B-3)을 주액하여 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[142]

[143] 실시예 6.

[144] 실시예 3의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-3) 대신 실시예 4의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-4)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[145]

[146] **비교예 3.**

[147] 실시예 3의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-3) 대신 비교예 2의 전해액 (A-2)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[148]

[149] **실험예**

[150] **실험예 1. 금속 (Co) 이온 전착 실험 평가**

[151] 실시예 1 및 2에서 제조된 리튬 이차전지용 비수전해액(B-1 및 B-2) 99.9g에 금속 이물인 코발트 (II) 테트라플루오로보레이트 헥사하이드레이트 ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1g을 임의 성분으로 첨가하여 실시예 1-1 및 2-1의 금속 이온 전착 평가용 리튬 이차전지용 비수전해액을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[152] 또한, 비교예 1에서 제조된 전해액 (A-1) 99.9g에 금속 이물인 코발트 (II) 테트라플루오로보레이트 헥사하이드레이트 ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1g을 임의 성분으로 첨가하여 비교예 1-1의 금속 이온 전착 평가용 리튬 이차전지용 비수전해액을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[153] [표1]

	비수전해액 함량 (g)		금속 이물	
			종류	첨가량 (g)
실시예 1-1	B-1	99.9	코발트 (II) 테트라플루오로보레이트 헥사하이드레이트 ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.1
실시예 2-1	B-2	99.9		0.1
비교예 1-1	A-1	99.9		0.1

[154]

[155] 그런 다음, 상기 금속 이물을 포함하지 않은 비교예 1에서 제조된 전해액 (A-1)과 금속 이물이 포함된 실시예 1-1, 2-1 및 비교예 1-1의 금속 이온 전착 평가용 리튬 이차전지용 비수전해액에 대하여, 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)에 따른 전기화학적 안정성을 측정하여, 전이금속 (Co) 이온의 제거 효과를 평가하였다.

[156] 이때, 작업 전극은 Pt 원판 (Φ 1.6mm)전극이었고, 기준 전극은 리튬 금속, 그리고 보조 전극은 Pt wire 전극을 사용하였으며, OCV(개방 회로 전압, Open circuit voltage) ~ 0.2V의 전압 범위에서 10mV/s 주사 속도로 측정하였다. 측정은

23°C에서 수분과 산소 농도가 10ppm 이하인 아르곤 (Ar) 분위기의 글로브 박스(glove box)에서 수행하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[157]

[158] 도 1을 참고하면, 참고예로 사용된 금속 이물을 포함하지 않은 비교예 1의 리튬 이차전지용 비수전해액의 경우, 0.5 V 내지 2.5V 사이에서 전류 변화가 크지 않은 것을 알 수 있다.

[159] 한편, 첨가제 없이 금속 이물만을 포함하는 비교예 1-1의 리튬 이차전지용 비수전해액은 전해액 내에 자유로운(Free) 금속(Co) 이온 농도가 증가할 뿐만 아니라, 과량의 금속 이온이 Pt 원판 전극 표면에 전착되면서 부반응이 야기되어, 0.5 V 내지 2.5V 사이에서 급격한 전류 상승이 확인되었다.

[160] 반면에, 금속 이물과 함께 첨가제를 포함하는 본 발명의 실시예 1-1 및 2-1의 리튬 이차전지용 비수전해액의 경우, 금속 이물이 포함되어 있음에도 불구하고, 전류의 급격한 상승이 억제되었으며, 특히, 첨가제 함량이 높은 실시예 2-2의 리튬 이차전지용 비수전해액의 경우에 금속 이물에 의한 부반응이 더욱 효과적으로 억제되어, 실시예 1-1의 리튬 이차전지용 비수전해액에 비해 더 낮은 전류가 흐르는 것을 알 수 있다.

[161] 이는 실시예 1의 리튬 이차전지용 비수전해액에 비하여 실시예 2의 리튬 이차전지용 비수전해액 내의 첨가제의 함량이 더 높아서, 금속 이온과 착물을 더욱 잘 형성하여 전해액 내 자유로운 Co 이온의 농도가 감소하였기 때문인 것으로 보인다.

[162]

[163] **실험예 2. 분해 개시 전압 측정**

[164] 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)을 이용하여 실시예 3에서 제조된 리튬 이차전지용 비수전해액(B-3)과 비교예 2에서 제조된 전해액 (A-2)에 대한 분해 개시 전압을 측정하였다.

[165] 이때, 작업 전극은 Pt 원판 (Φ 1.6mm)전극이었고, 기준 전극은 리튬 금속, 그리고 보조 전극은 Pt wire 전극을 사용하였으며, OCV(개방 회로 전압, Open circuit voltage) ~6V의 전압 범위에서 20mV/s 주사 속도로 측정하였다. 측정은 23°C에서 수분과 산소 농도가 10ppm 이하인 아르곤 (Ar) 분위기의 글로브 박스(glove box)에서 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[166]

[167] 도 2를 참고하면, 실시예 3의 리튬 이차전지용 비수전해액 (B-3)은 비교예 2의 전해액 (A-2)보다 낮은 전위에서 산화 전류가 시작한 것을 알 수 있다.

[168] 이러한 결과로부터, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액에 포함된 첨가제는 리튬 이차 전지의 과충전 시 유기 용매보다 먼저 산화 분해되어, 양극 표면에 피막을 형성하고, 이러한 피막이 유기 용매의 분해를 억제하여, 유기 용매의 분해로 인한 가스 발생을 억제할 수 있으므로, 과충전 시 리튬 이차 전지의 안정성을 확보할 수 있음을 예측할 수 있다.

[169]

[170] 실험예 3. SEI 막 형성 여부 평가(1)

[171] 상기 실시예 5 및 비교예 3에서 제조된 이차전지를 각각 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 0.1C rate의 정전류로 3 시간 동안 초기 충전 (formation)을 실시한 후, 얻어진 용량-전압 곡선을 1차 미분하고, 얻어진 미분 용량 곡선을 도 3에 나타내었다.

[172]

[173] 도 3을 참조하면, 첨가제를 포함하지 않는 비수전해액을 구비한 비교예 3의 이차전지에 비해, 첨가제가 포함된 본 발명의 비수전해액을 구비한 실시예 5의 리튬 이차전지는 약 1.6V 부근에서 전해액 분해가 일어나는 분해 픽(peak)이 확인되었다. 이러한 거동을 통하여 본 발명의 비수전해액에 내에 포함된 첨가제는 다른 성분들에 비하여 먼저 분해되면서, 음극 표면에 다른 종류의 SEI 막을 추가로 형성하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

[174]

[175] 실험예 4. 초기 용량 평가 실험

[176] 상기 실시예 5 및 6과 비교예 3에서 제조된 이차전지에 대하여 각각 상온(23°C)에서 0.3C rate로 4.2V까지 CC-CV(constant current-constant voltage) 조건으로 충전하고, 0.3C rate로 2.5V까지 CC 조건으로 방전하여 상온 (23°C)에서 1C/4.2V 정전류/정전압 (CC/CV) 조건으로 전류가 1C 전류의 1/20(mA)에 도달할 때까지 충전한 후, 다시 1C 전류로 2.5V까지 방전하여 초기 용량(capacity)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[177] [표2]

	0.33 C 용량 (mAh)
실시예 5	102.5
실시예 6	98.2
비교예 3	93.0

[178]

[179] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 5 및 6의 이차전지의 초기 용량에 비해 비교예 3의 이차전지의 초기 용량이 열화된 것을 알 수 있다.

[180]

[181] 실험예 5. 피막 형성 여부 평가(2)

[182] 상기 실험예 4에서 초기 용량 평가를 완료한 실시예 5의 이차전지와 비교예 3의 이차전지 각각에 대하여 Potentiostat 장비를 사용하여 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 측정하였다.

[183] 구체적으로, 실시예 5의 이차전지와 비교예 3의 이차전지 각각에 54mA 전류를 SOC 50%까지 충전한 다음, 주파수 50mHz 내지 200kHz까지 작은 전압 (14 mv)을

인가하고 결과적인 전류 응답을 측정한 후, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[184]

[185] 도 4를 참고하면, 실시예 5의 이차전지는 피막이 형성되어, 비교예 3의 이차전지보다 임피던스가 증가하였음을 확인할 수 있다. 즉, 이러한 결과에 따라, 본 발명의 비수전해액은 포함된 첨가제에 의하여 견고한 피막이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[186]

[187] **실험예 6. 고온(45 °C) 사이클 특성 평가**

[188] 실시예 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 3에서 제조된 이차전지를 각각 45°C에서 1C rate로 4.2V까지 정전류/정전압 (CC/CV) 조건으로 전류가 1C 전류의 1/20(mA)에 도달할 때까지 충전한 후, 다시 1C 전류로 2.5V까지 방전시켰다. 상기 충방전 조건을 1 사이클로 하여, 200 사이클을 반복 실시하였다. 다음, 하기 식 1을 이용하여 방전 용량 유지율을 산출하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[189] [식 1]

[190] 방전 용량 유지율(%) = (N회째 충방전 후 방전용량 / 1회째 충방전 후 방전용량) × 100

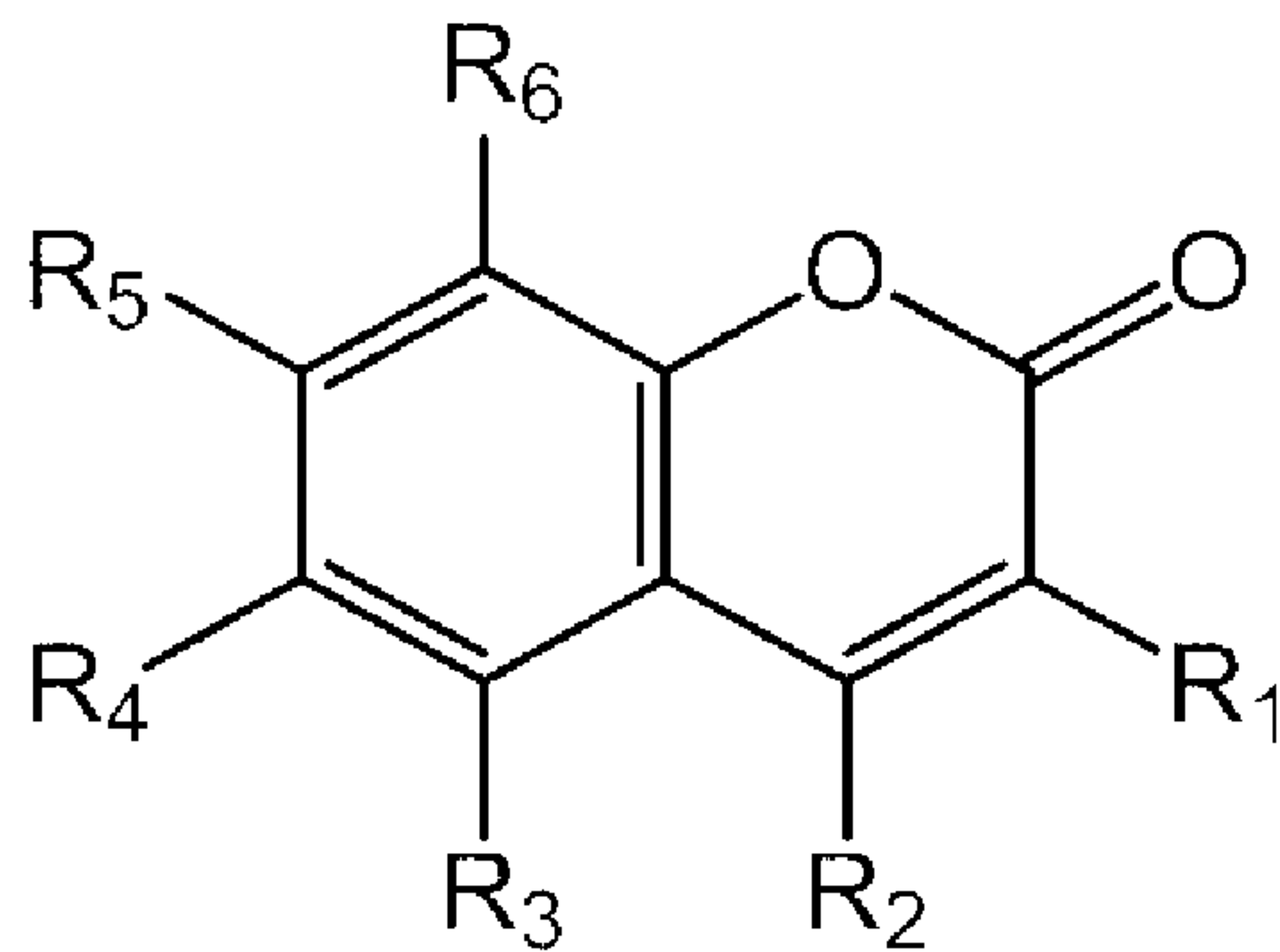
[191]

[192] 도 5를 참고하면, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예 5의 이차전지는 200번째 사이클 충방전 후 1C 방전 유지율이 비교예 3의 이차전지에 비해 상승함을 알 수 있다. 따라서 비수전해액에 첨가제로, 쿠마린-3-카보나이트릴 화합물을 사용하는 경우 고온에서의 고율 방전 용량 유지율이 향상되었음을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기이고, R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 -CN기이며, R_1 및 R_3 내지 R_6 중 적어도 하나는 -CN기인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 은 -CN기이고, R_2 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기인 리튬 이차전지용 비수전해액.

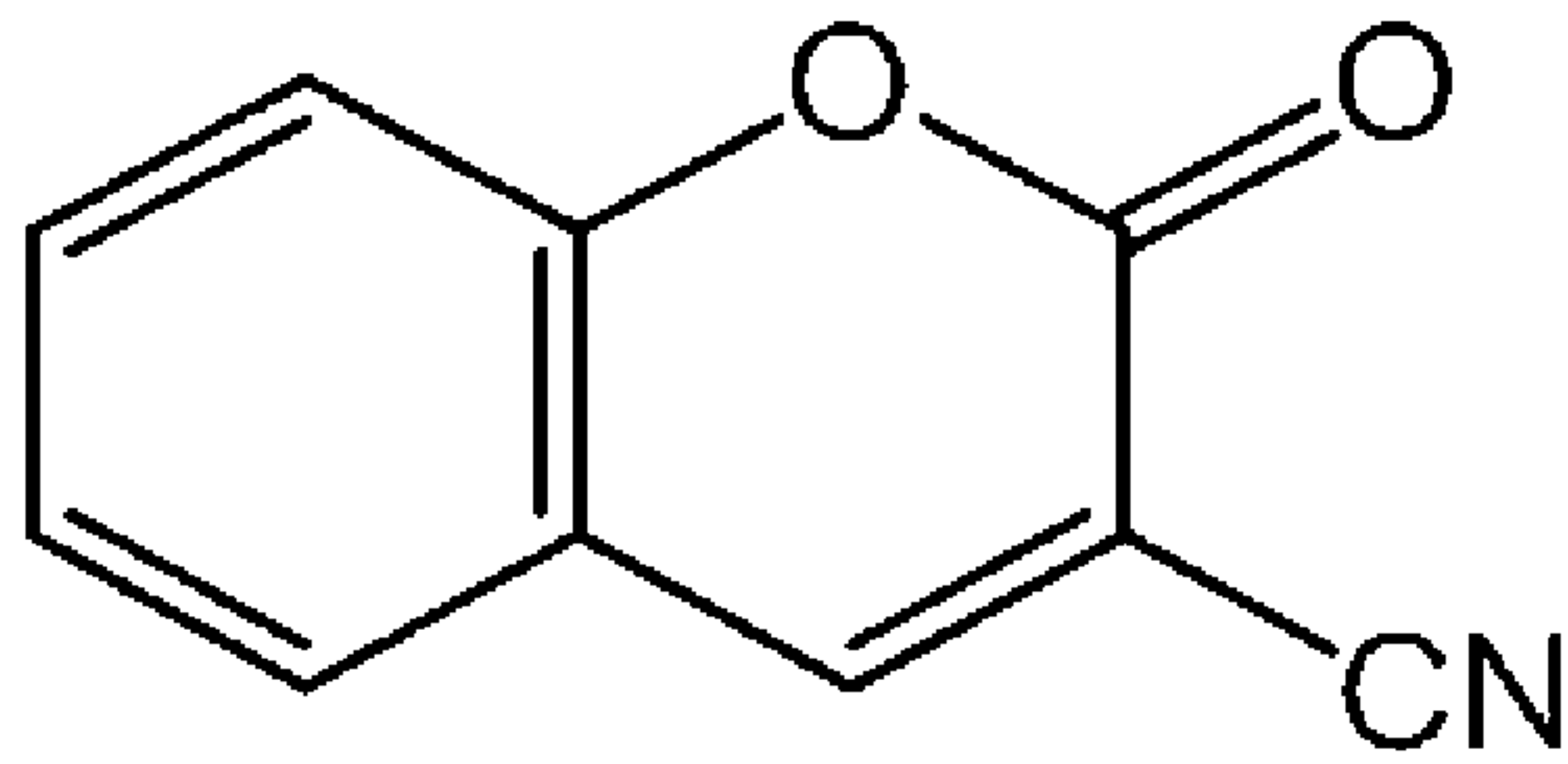
[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 은 -CN기이고, R_2 는 수소이고, R_3 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소 또는 -CN기이고, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 -CN기인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,

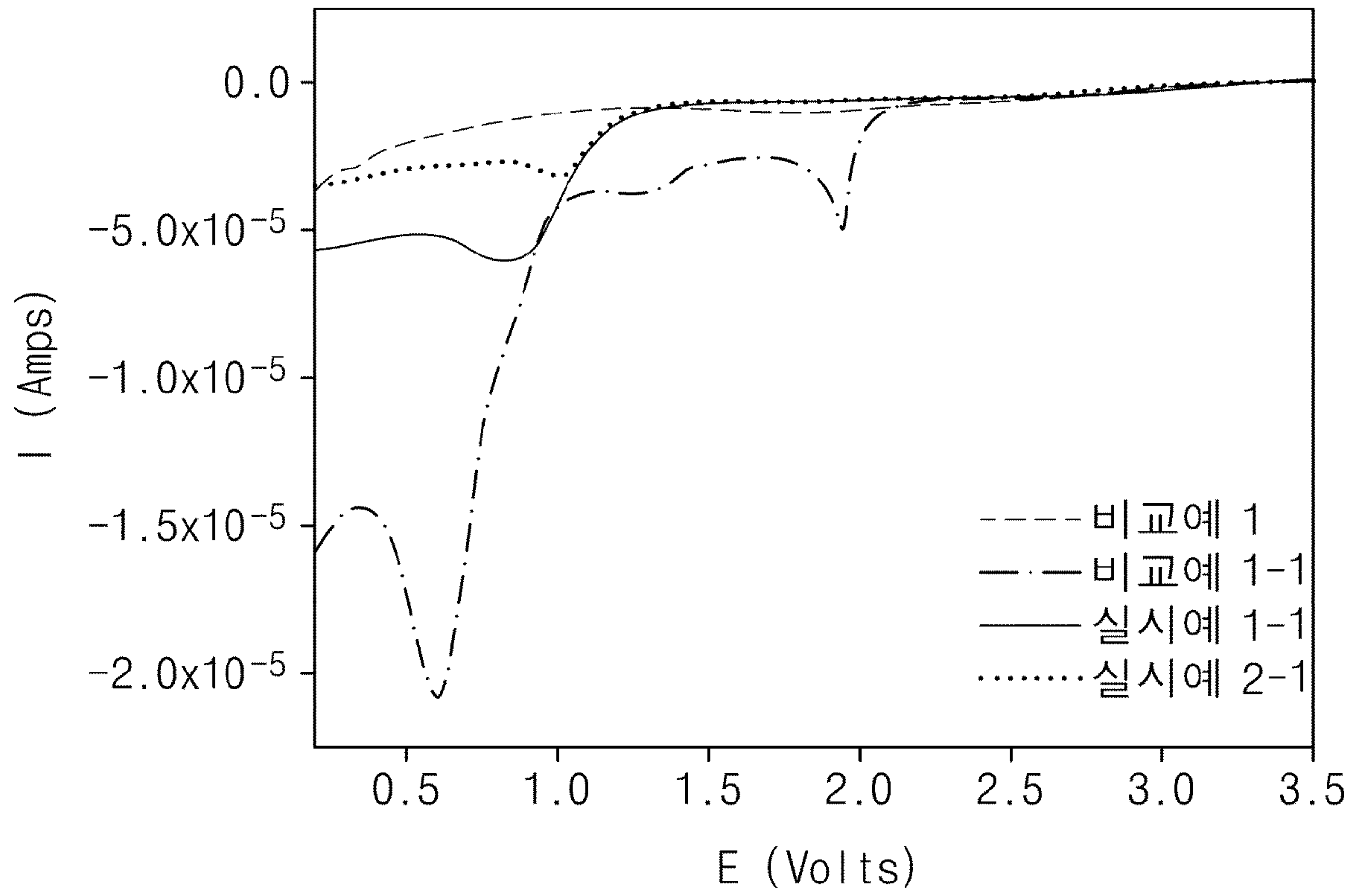
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액.

[화학식 1a]

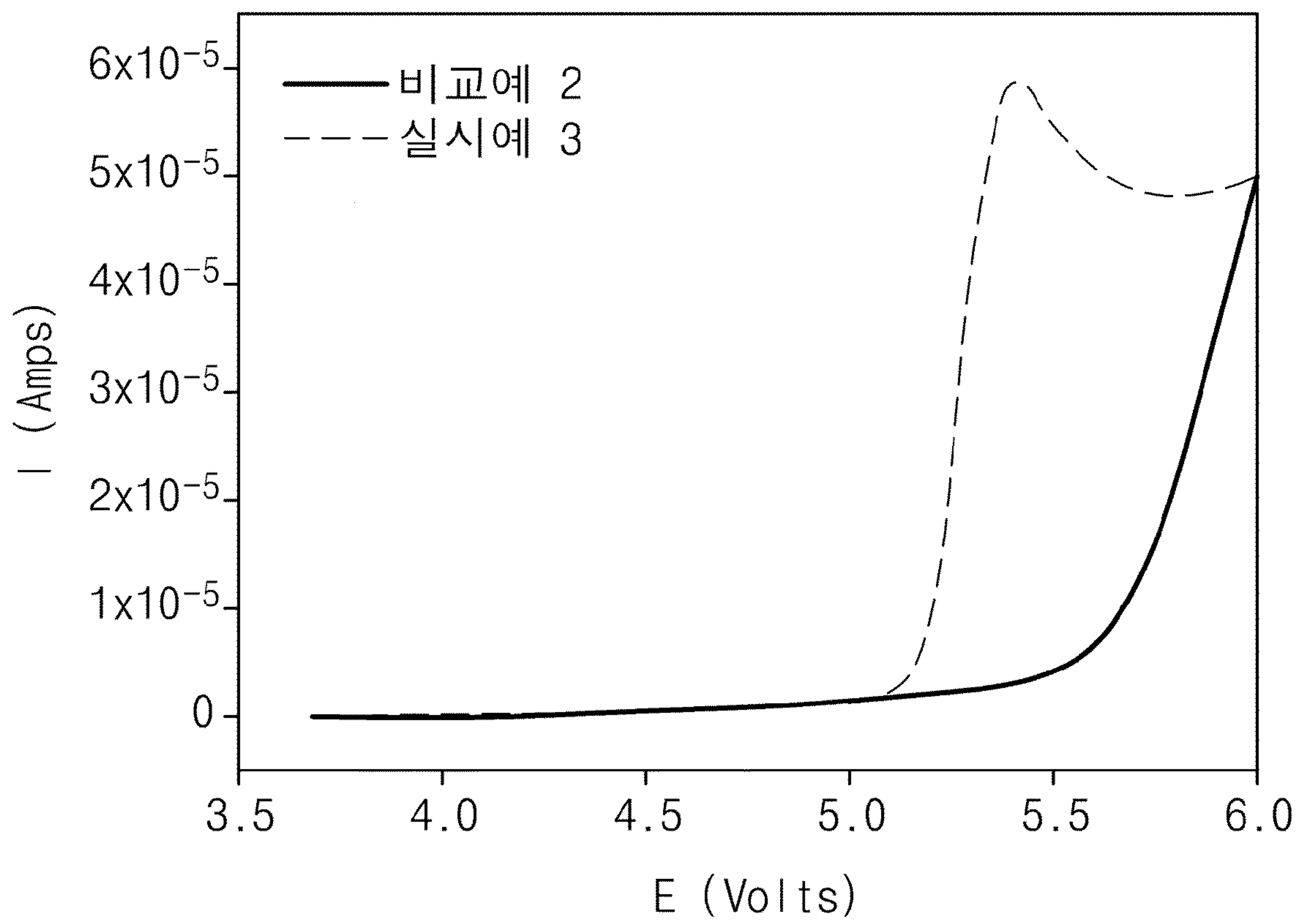


- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상 1.2 중량% 미만으로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 9] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및 비수전해액을 포함하며,
상기 비수전해액은 청구항 1의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 양극은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 철 (Fe) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속과 리튬을 포함하는 양극활물질을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

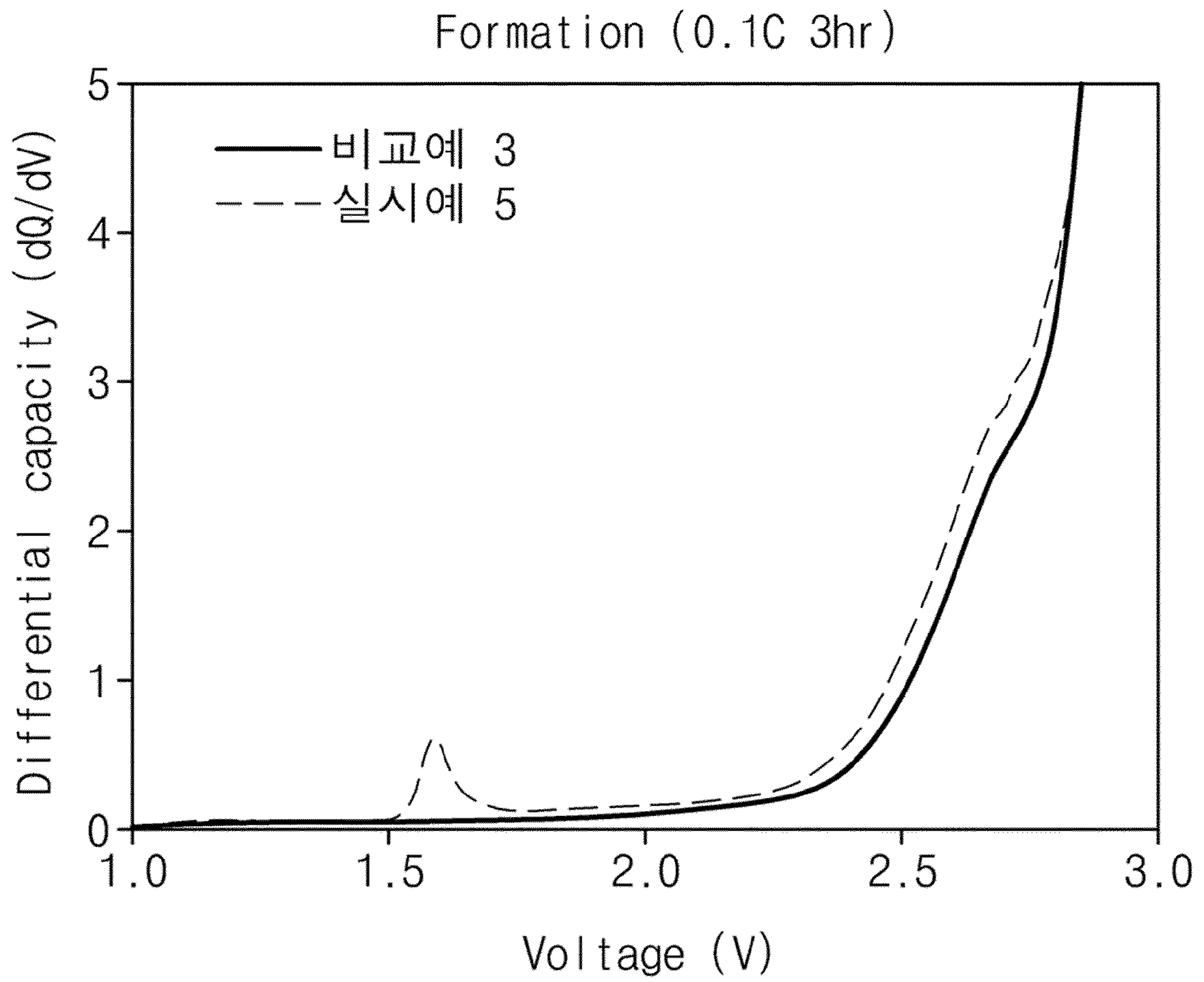
[도1]



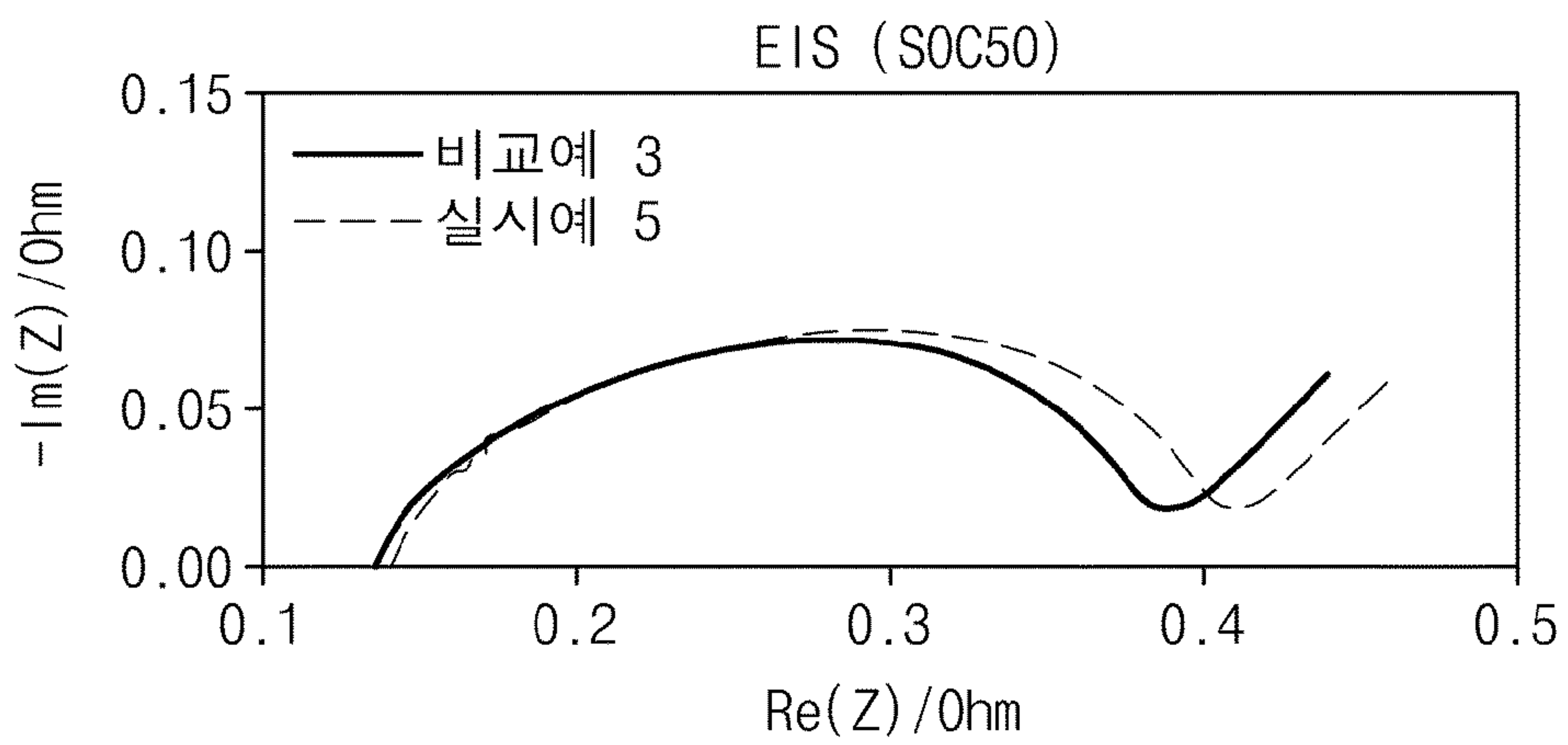
[도2]



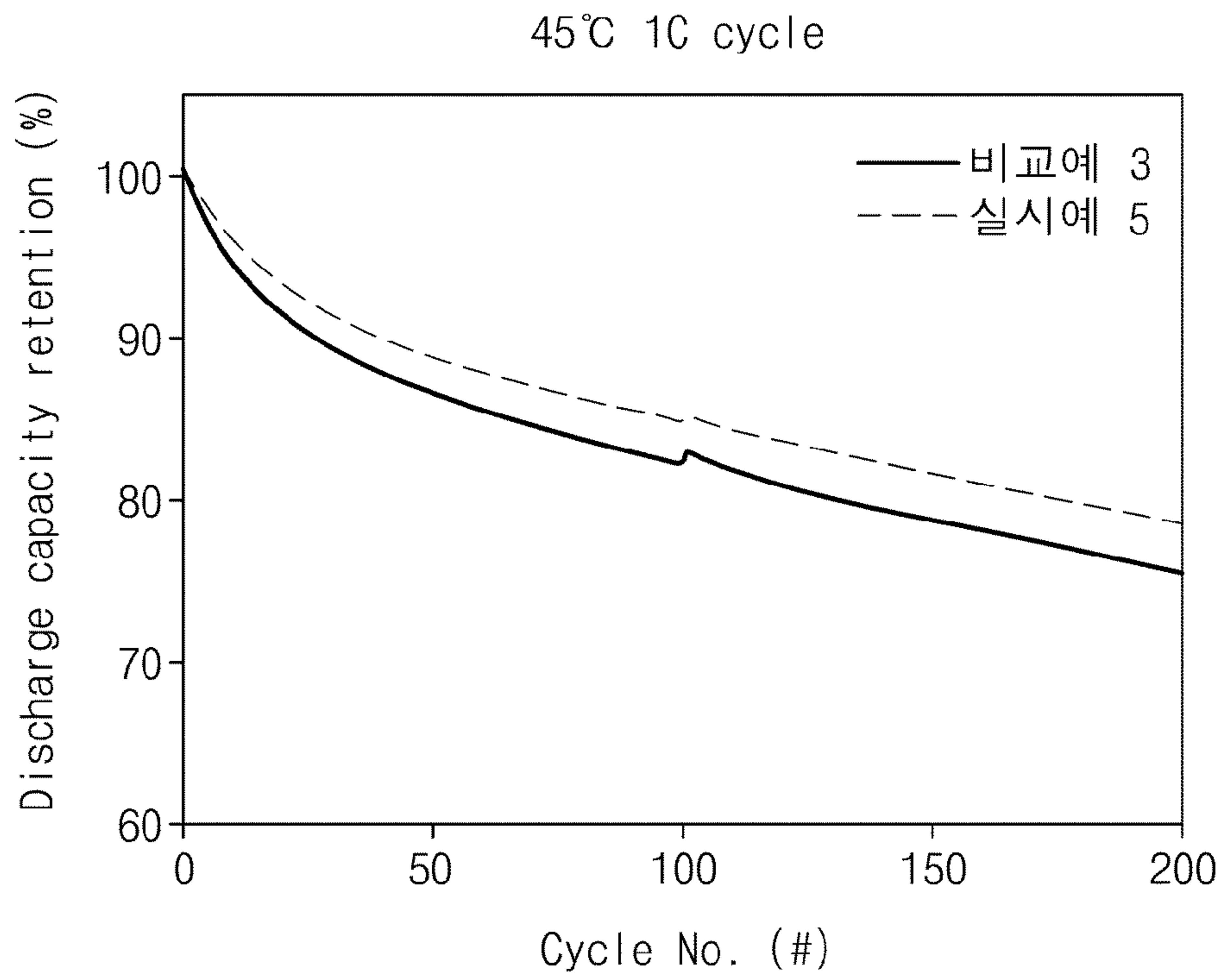
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/015946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/42(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); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(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: 비수 전해액(nonaqueous electrolyte), 첨가제(additive), 쿠마린(coumarin), 시아노기(cyano group), 쿠마린-3-카보나이트릴(coumarin-3-carbonitrile), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3680454 B2 (DENSO CORP.) 10 August 2005 (2005-08-10) See claims 1 and 5; paragraphs [0021], [0022] and [0042]; and figure 11.	1-10
Y	KR 10-1937898 B1 (LG CHEM, LTD.) 14 January 2019 (2019-01-14) See claim 1; and paragraphs [0084] and [0085].	1-10
Y	CN 102569889 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 July 2012 (2012-07-11) See claims 1-9; and example 1.	1-10
Y	KR 10-2014-0127741 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 November 2014 (2014-11-04) See claim 1; and paragraph [0097].	1-10
A	JP 2012-043586 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP. et al.) 01 March 2012 (2012-03-01) See entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“D” document cited by the applicant in the international application	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search

24 February 2021

Date of mailing of the international search report

24 February 2021

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/015946

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	3680454	B2	10 August 2005	JP	10-050344	A	20 February 1998
KR	10-1937898	B1	14 January 2019	CN	108370068	A	03 August 2018
				EP	3370296	A1	05 September 2018
				EP	3370296	B1	17 June 2020
				JP	2018-523911	A	23 August 2018
				JP	6656717	B2	04 March 2020
				KR	10-2017-0051287	A	11 May 2017
				US	10454138	B2	22 October 2019
				US	2018-0191031	A1	05 July 2018
				WO	2017-074027	A1	04 May 2017
CN	102569889	A	11 July 2012	None			
KR	10-2014-0127741	A	04 November 2014	EP	2796926	A2	29 October 2014
				EP	2796926	A3	29 July 2015
				EP	2796926	B1	18 March 2020
				JP	2014-216317	A	17 November 2014
				JP	6578085	B2	18 September 2019
				US	2014-0322596	A1	30 October 2014
				US	9406974	B2	02 August 2016
JP	2012-043586	A	01 March 2012	JP	5598850	B2	01 October 2014

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(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: 비수전해액(nonaqueous electrolyte), 첨가제(additive), 쿠마린(coumarin), 시아노기(cyano group), 쿠마린-3-카보나이트릴(coumarin-3-carbonitrile), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 3680454 B2 (DENSO CORP.) 2005.08.10 청구항 1, 5; 단락 [0021], [0022], [0042]; 도면 11	1-10
Y	KR 10-1937898 B1 (주식회사 엔지화학) 2019.01.14 청구항 1; 단락 [0084], [0085]	1-10
Y	CN 102569889 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2012.07.11 청구항 1-9; 실시예 1	1-10
Y	KR 10-2014-0127741 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.11.04 청구항 1; 단락 [0097]	1-10
A	JP 2012-043586 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP. 등) 2012.03.01 전문	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2021년02월24일(24.02.2021)

국제조사보고서 발송일

2021년02월24일(24.02.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

정다원

전화번호 +82-42-481-5373

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 3680454 B2	2005/08/10	JP 10-050344 A	1998/02/20
KR 10-1937898 B1	2019/01/14	CN 108370068 A	2018/08/03
		EP 3370296 A1	2018/09/05
		EP 3370296 B1	2020/06/17
		JP 2018-523911 A	2018/08/23
		JP 6656717 B2	2020/03/04
		KR 10-2017-0051287 A	2017/05/11
		US 10454138 B2	2019/10/22
		US 2018-0191031 A1	2018/07/05
		WO 2017-074027 A1	2017/05/04
CN 102569889 A	2012/07/11	없음	
KR 10-2014-0127741 A	2014/11/04	EP 2796926 A2	2014/10/29
		EP 2796926 A3	2015/07/29
		EP 2796926 B1	2020/03/18
		JP 2014-216317 A	2014/11/17
		JP 6578085 B2	2019/09/18
		US 2014-0322596 A1	2014/10/30
		US 9406974 B2	2016/08/02
JP 2012-043586 A	2012/03/01	JP 5598850 B2	2014/10/01