

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 9월 16일 (16.09.2021) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2021/182746 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/000783
- (22) 국제출원일: 2021년 1월 20일 (20.01.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0029711 2020년 3월 10일 (10.03.2020) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 임진혁 (LIM, Jin-Hyeok); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 강영혜 (KANG, Younghye); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김동영 (KIM, Dongyoung); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김수진 (KIM, Soojin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김애란 (KIM, Aeran); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 류수열 (RYU, Suyeol);

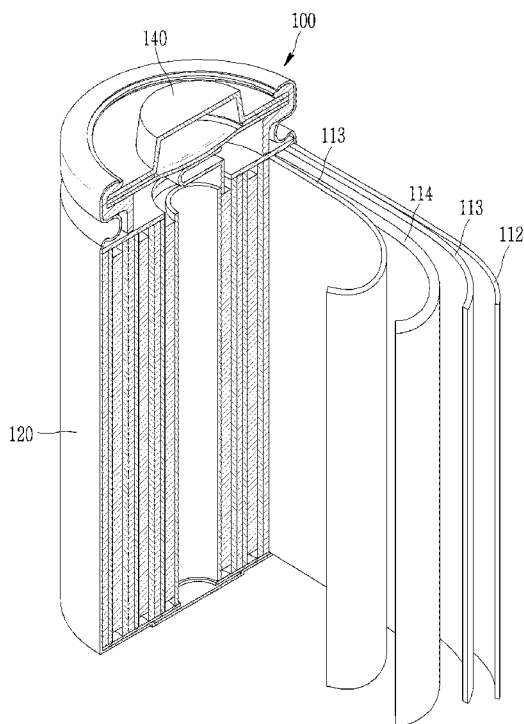
17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 신정민 (SHIN, Jeongmin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 심규은 (SHIM, Kyu-Eun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이준용 (LEE, Junyong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이태진 (LEE, Tae Jin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 정명환 (JEONG, Myunghwan); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 조원석 (CHO, Wonseok); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 채희올가 (TSAY, Olga); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 최현봉 (CHOI, Hyunbong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 샤투노프파벨 (SHATUNOV, Pavel); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 한정민 (HAN, Jungmin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

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

(54) 발명의 명칭: 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지



(57) Abstract: Provided are an additive represented by chemical formula 1, electrolyte comprising same for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery. The details of chemical formula 1 are as described in the specification.

(57) 요약서: 화학식 1로 표현되는 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 화학식 1에 대한 설명은 명세서에 기재한 바와 같다.

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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: 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 종래 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 노트북이나 핸드폰, 전동공구, 전기자전거용으로 상품화되고 있으며, 추가적인 에너지 밀도 향상을 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.
- [4] 특히, 전해액은 리튬염이 용해된 유기 용매를 사용하고 있으며, 리튬 이차 전지의 안정성 및 성능을 결정하는데 중요하다.
- [5] 전해액의 리튬염으로 가장 많이 사용되고 있는 LiPF_6 는 전해액 용매와 반응하여 용매의 고갈을 촉진시키고 다량의 가스를 발생시키는 문제를 가지고 있다. LiPF_6 가 분해되면 LiF 와 PF_5 를 생성하고, 이는 전지에서 전해액 고갈을 야기하며 고온 성능 열화 및 안전성에 취약한 결과를 초래한다.
- [6] 이러한 리튬염의 부반응을 억제하고 전지성능을 향상시키는 전해액이 요구된다.

발명의 상세한 설명

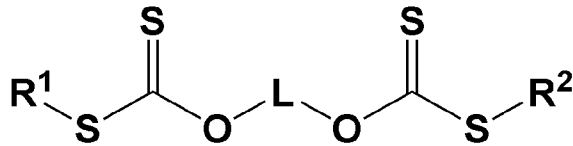
기술적 과제

- [7] 일 구현예는 리튬 이차 전지의 고온 수명 특성이 향상될 수 있는 첨가제를 제공하는 것이다.
- [8] 다른 일 구현예는 상기 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.
- [9] 또 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 제공한다.
- [11] [화학식 1]

[12]



[13]

상기 화학식 1에서,

[14]

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[15]

L은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이다.

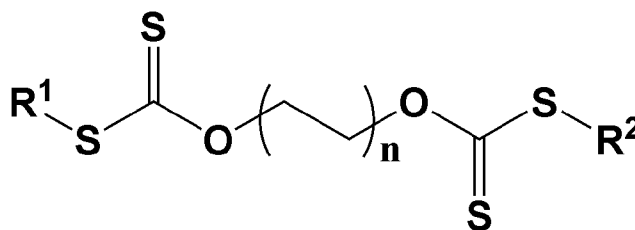
[16]

일 예로, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표현될 수 있다.

[17]

[화학식 1-1]

[18]



[19]

상기 화학식 1-1에서,

[20]

n은 1 내지 5의 정수 중 하나이고, R¹ 및 R²의 정의는 전술한 바와 같다.

[21]

구체적인 일 예로, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

[22]

더욱 구체적인 일 예로, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기일 수 있다.

[23]

예컨대, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5 알킬기일 수 있다.

[24]

일 실시예에서, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 동일한 것일 수 있다.

[25]

본 발명의 다른 일 구현예는 비수성 유기 용매, 리튬염 및 전술한 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[26]

상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[27]

구체적인 일 예로 상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 3.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[28]

본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[29]

상기 양극 활물질은 니켈 함유 금속과 리튬과의 복합 산화물일 수 있다.

- [30] 상기 양극 활물질은 예컨대 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.
 [31] [화학식 4]
 [32] $\text{Li}_a\text{M}^{1}_{1-y1-z1}\text{M}^{2}_{y1}\text{M}^{3}_{z1}\text{O}_2$
 [33] 상기 화학식 4에서,
 [34] $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq y1 \leq 1$, $0 \leq z1 \leq 1$, $0 \leq y1 + z1 < 1$, M^1 , M^2 및 M^3 은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [35] 고온 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.
 [37] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제로서 합성된 화합물에 대한 ^1H NMR 스펙트럼이다.
 [38] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제로서 합성된 화합물에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.
 [39] <부호의 설명>
 [40] 100: 리튬 이차 전지
 [41] 112: 음극
 [42] 113: 세퍼레이터
 [43] 114: 양극
 [44] 120: 전지 용기
 [45] 140: 봉입 부재
 [46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

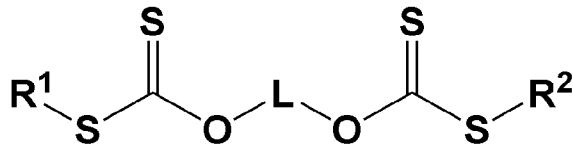
- [47] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
 [48] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C4 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알킬기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[49] 이하, 일 구현예에 따른 첨가제에 대해 설명한다.

[50] 본 발명의 일 구현예에 따른 첨가제는 하기 화학식 1로 표현된다.

[51] [화학식 1]

[52]



[53] 상기 화학식 1에서,

[54] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[55] L은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이다.

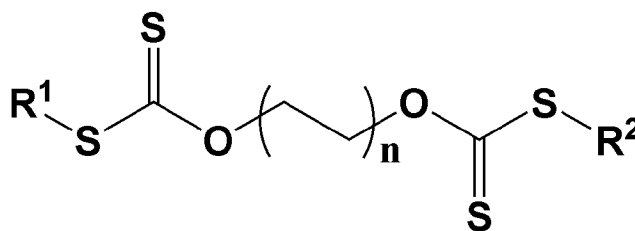
[56] 본 발명의 일 구현예에 따른 첨가제는 디티오에스테르 작용기 (dithioester functional group)가 포함되어 있으며, 이들은 전해액 내에서 양극 및 음극의 표면에 각각 피막을 형성함으로써 고온 저장 시 피막에서의 저항 증가를 억제함에 따라 수명 특성이 개선되는 효과를 나타낼 수 있다.

[57] 특히, 상기 디티오에스테르 작용기에 포함되는 티오 카르보닐기 ($=\text{S}$)는 카르보닐기 ($=\text{O}$)에 비하여 더욱 견고한 피막 형성을 가능하게 하므로 내열성이 우수한 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 디티오에스테르 작용기를 포함하는 첨가제가 사용된 전지의 고온 특성이 개선될 수 있다.

[58] 일 예로 상기 첨가제는 하기 화학식 1-1로 표현될 수 있다.

[59] [화학식 1-1]

[60]



[61] 상기 화학식 1-1에서, n은 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

[62] R^1 및 R^2 의 정의는 전술한 바와 같다.

[63] 일 구현예에 따른 첨가제는 상기 화학식 1-1에서와 같이 2개의 디티오에스테르 작용기가 짝수개의 탄소수를 가지는 디옥시알킬렌기에 의해 연결되는 구조일 수 있다.

[64] 이러한 구조를 갖는 첨가제는 2개의 티오 카르보닐기가 양극 표면에서 양극 활물질의 금속 간 기하학적 구조에 최적화된 스캐빈저로 기능할 수 있으므로 전이금속과의 리간드 결합을 함으로써 양극 안정화를 유도하고, 이에 따라

- 양극의 분해를 방지함으로써 리튬 이차 전지 내 저항 증가율을 줄일 수 있다.
- [65] 일 예로 상기 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴기일 수 있다.
- [66] 구체적인 일 예로 상기 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐기일 수 있다.
- [67] 예컨대 상기 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₅ 알킬기일 수 있다.
- [68] 일 실시예에서 상기 R¹ 및 R²는 동일한 것일 수 있다.
- [69] 상기 R¹ 및 R²가 동일한 치환기로서 대칭 구조인 경우, 상기 첨가제가 양극 활물질의 기하학적 구조에 더욱 적합하게 배위할 수 있는 구조가 되므로 양극 안정화 효과를 더욱 극대화시킬 수 있다.
- [70] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 비수성 유기 용매, 리튬염 및 전술한 첨가제를 포함한다.
- [71] 상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.1 중량% 내지 3.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [72] 첨가제의 함량 범위가 상기와 같은 경우 고온에서의 저항 증가를 방지하여 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [73] 즉, 상기 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 고온 저장 특성이 저하되는 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하는 경우 계면 저항 증가로 수명이 저하되는 문제점이 있다.
- [74] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [75] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [76] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계

용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[77] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

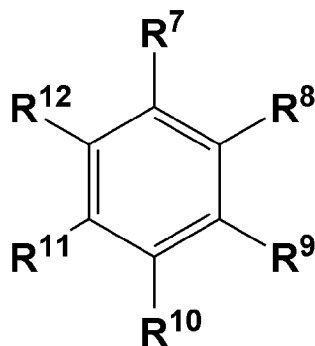
[78] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[79] 상기 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[80] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[81] [화학식 2]

[82]



[83] 상기 화학식 2에서, R⁷ 내지 R¹²는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

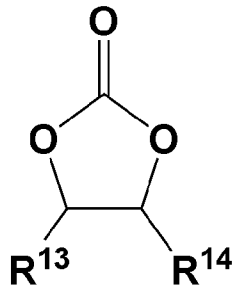
[84] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔,

클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- [85] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 3의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[86] [화학식 3]

[87]



- [88] 상기 화학식 3에서, R^{13} 및 R^{14} 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{13} 및 R^{14} 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{13} 및 R^{14} 가 모두 수소는 아니다.

- [89] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

- [90] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $Li(FSO_2)_2N$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질

성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [91] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [92] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 위에 형성된 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [93] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [94] 구체적으로는 니켈 함유 금속과 리튬과의 복합 산화물을 사용할 수 있다.
- [95] 상기 양극 활물질의 예로 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다.
- [96] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)
- [97] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [98] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들

코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [99] 더욱 구체적으로는 하기 화학식 4로 표현되는 리튬 복합 산화물 중 1종 이상일 수 있다.
- [100] [화학식 4]
- [101] $\text{Li}_a\text{M}^1_{1-y1-z1}\text{M}^2_{y1}\text{M}^3_{z1}\text{O}_2$
- [102] 상기 화학식 4에서,
- [103] $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq y1 \leq 1$, $0 \leq z1 \leq 1$, $0 \leq y1 + z1 < 1$, M^1 , M^2 및 M^3 은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [104] 예컨대 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 및 M^3 은 각각 독립적으로 Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속일 수 있다.
- [105] 더욱 구체적으로 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 는 Co일 수 있으며, 상기 M^3 은 Mn 또는 Al일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [106] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 구체적인 예로, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1 \leq x \leq 1.2$, $0.5 \leq y \leq 1$, 그리고 $0 \leq z \leq 0.5$)를 들 수 있다.
- [107] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [109] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙,

케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[111] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[112] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 위에 형성된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[113] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[114] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[115] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[116] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 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 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[117] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.

[118] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[119] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전제를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.

- [120] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [121] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [122] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [123] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [124] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [125] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [126] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터,

폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터,
폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합
다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

- [127] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112),
음극(112)과 대향하여 위치하는 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에
배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를
함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고
있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를
포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

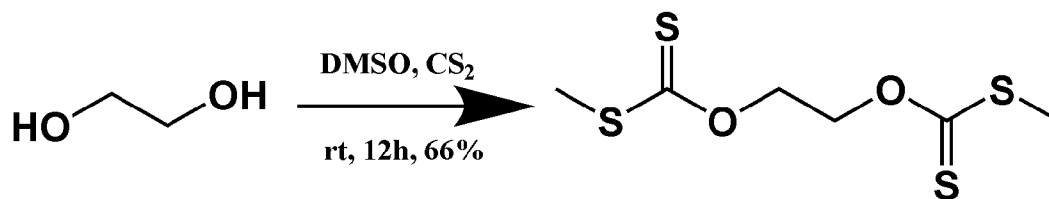
- [128] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본
발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[129] 리튬 이차 전지의 제작

- [130] 제조예: 화학식 a로 표현되는 화합물 (Carbonodithioic acid, O,
O'-1,2-ethanediyl-S, S'-dimethyl ester (9Cl))의 합성

- [131] <반응식>

[132]



- [133] 에틸렌 글라이콜 (1.0 eq)을 DMSO 에 녹인 후 실온에서 카본 다이설파이드 (1.2
eq)을 적가한 뒤 12시간 교반해 주었다. 반응이 종료되면 반응 혼합물에 물을
첨가한 뒤 추출을 통해 유기층을 분리하였다. 모은 유기층은 MgSO₄로 건조하고
여과한 후 남은 여액을 농축시킨 후 n-hexane/benzene에 재결정하여 옅은
노란색의 고체를 얻었다 (Yield=66%).

- [134] 상기 화합물의 합성 여부는 도 2 및 도 3에 나타낸 ¹H NMR 및 ¹³C NMR
스펙트럼으로부터 확인하였다.

- [135] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제로서 합성된 화합물에 대한 ¹H NMR
스펙트럼이다.

- [136] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제로서 합성된 화합물에 대한 ¹³C
NMR 스펙트럼이다.

- [137] 도 2 및 도 3을 참고하면, NMR 스펙트럼에서 구체적인 피크의 정보는 하기와
같다.

- [138] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.99 (s, 4H), δ 2.58 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz,
CDCl₃): δ 216.01, 70.15, 19.94;

[139]

- [140] 실시예 1

- [141] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.105}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전제로서 카본블랙을 각각 97:1.6:1.4의 중량비로 혼합하여, *N*-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [142] 상기 양극 활물질 슬러리를 20 μm 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100°C에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.
- [143] 음극 활물질로서 그라파이트, 스티렌-부타디엔 고무 바인더 및 카르복시메틸셀룰로오스를 각각 98:1:1의 중량비로 혼합하여, 증류수에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [144] 상기 음극 활물질 슬러리를 10 μm 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100°C에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다.
- [145] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 25 μm 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터 그리고 전해액을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [146] 전해액 조성은 하기와 같다.
- [147] (전해액 조성)
- [148] 염: LiPF_6 1.5 M
- [149] 용매: 에틸렌 카보네이트: 에틸메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트 (EC:EMC:DMC=2:1:7의 부피비)
- [150] 첨가제: 상기 화학식 a로 표현되는 화합물 0.1 중량%
- [151] (단, 상기 전해액 조성에서 “중량%”는 전해액 전체(리튬염+비수성 유기 용매+첨가제) 함량을 기준으로 한 것이다.)
- [152]
- [153] **실시예 2**
- [154] 첨가제의 함량을 0.5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [155]
- [156] **실시예 3**
- [157] 첨가제의 함량을 1.0 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [158]
- [159] **실시예 4**
- [160] 첨가제의 함량을 2.0 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [161]
- [162] **실시예 5**
- [163] 첨가제의 함량을 3.0 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [164]
- [165] **비교예 1**

[166] 첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

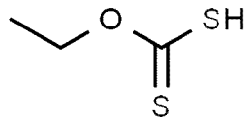
[167]

[168] **비교예 2**

[169] 첨가제를 하기 화학식 b로 표현되는 화합물로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[170] [화학식 b]

[171]



[172] (ethyl xanthate($C_3H_6OS_2$), ethoxymethanedithioic acid, CAS 151-01-9)

[173]

[174] **비교예 3 내지 5**

[175] 첨가제의 함량을 각각 0.5 중량%, 2.0 중량% 및 3.0 중량%로 각각 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[176]

[177] **평가: 고온 수명 특성 평가**

[178] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 45°C에서 정전류-정전압으로 0.5C, 4.3V 및 0.05C 컷-오프 충전 조건 및 정전류 0.5C 및 2.8V 컷-오프 방전 조건의 충방전을 150회 실시한 후, 방전 용량을 측정하여 1회 방전 용량에 대한 150 사이클에서의 용량비(용량 유지율)를 계산하여 표 1에 나타내었다.

[179] [Table 1]

	첨가제	첨가제 함량	150 cycle 후 용량 유지율 (@ 45°C, %)
실시예 1	화학식 a	0.1	92.5
실시예 2	화학식 a	0.5	92.9
실시예 3	화학식 a	1.0	93.8
실시예 4	화학식 a	2.0	93.4
실시예 5	화학식 a	3.0	92.5
비교예 1	-	0	91.7
비교예 2	화학식 b	0.1	90.5
비교예 3	화학식 b	0.5	89.8
비교예 4	화학식 b	2.0	89.6
비교예 5	화학식 b	3.0	87.8

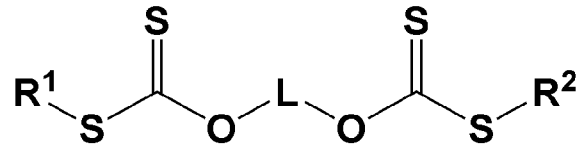
[180] 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 5에 따른 리튬 이차 전지의 경우, 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1, 그리고 화학식 b로 표현되는 화합물을 첨가제로서 포함하는 비교예 2 내지 5에 따른 리튬 이차 전지와 비교할 때, 고온에서의 용량 저하가 개선됨에 따라 고온 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표현되는 첨가제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알키닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

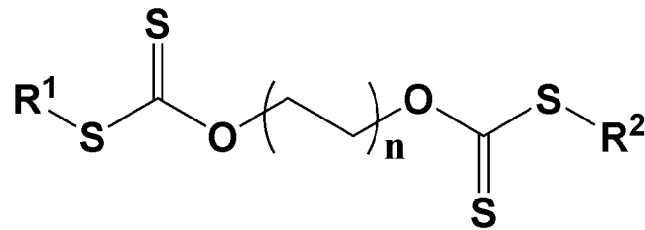
L은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이다.

[청구항 2]

제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표현되는, 첨가제:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

n 은 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

R^1 및 R^2 의 정의는 제1항과 같다.

[청구항 3]

제1항에서,

상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기인, 첨가제.

[청구항 4]

제1항에서,

상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐기인, 첨가제.

[청구항 5]

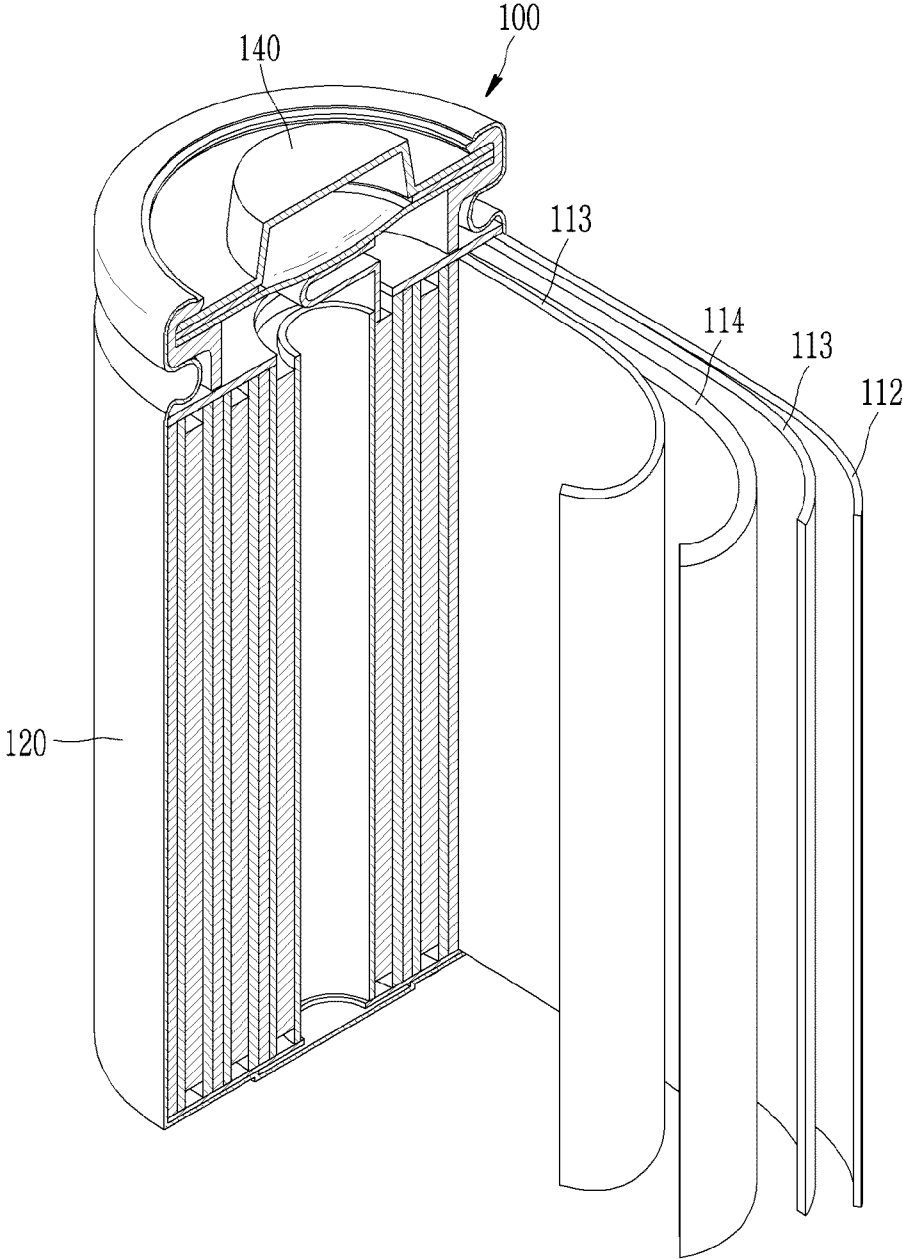
제1항에서,

상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5 알킬기인, 첨가제.

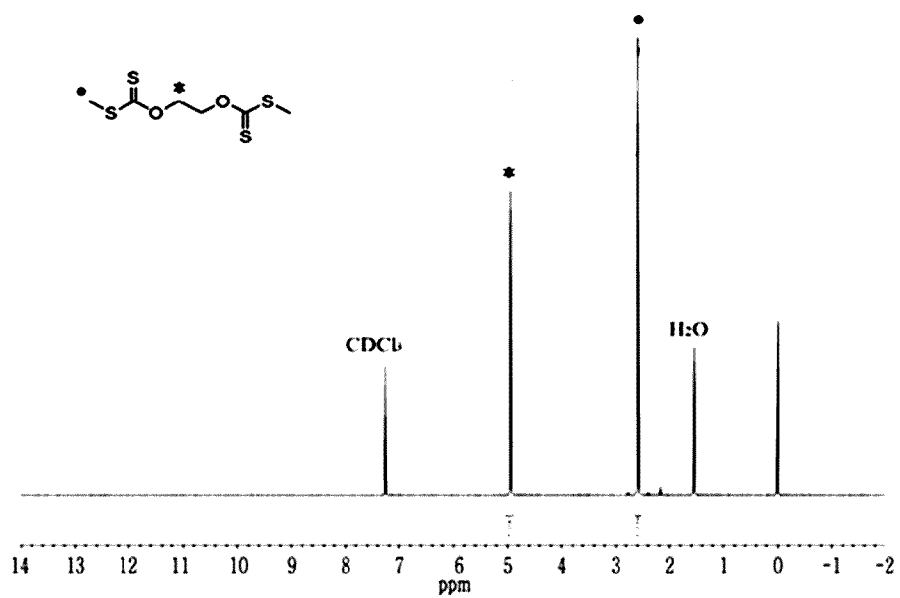
- [청구항 6] 제1항에서,
상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 동일한 것인, 첨가제.
- [청구항 7] 비수성 유기 용매,
리튬염, 및
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 첨가제
를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.
- [청구항 8] 제7항에서,
상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여
0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되는 리튬 이차 전지용
전해액.
- [청구항 9] 제1항에서,
상기 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 총 중량에 대하여
0.1 중량% 내지 3.0 중량%의 함량으로 포함되는 리튬 이차 전지용
전해액.
- [청구항 10] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
제7항의 전해액
을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 11] 제10항에서,
상기 양극 활물질은 니켈 함유 금속과 리튬과의 복합 산화물인,
리튬 이차 전지.
- [청구항 12] 제10항에서,
상기 양극 활물질은 하기 화학식 4로 표현되는 것인, 리튬 이차
전지:
[화학식 4]
$$\text{Li}_a\text{M}^1_{1-y_1-z_1}\text{M}^2_{y_1}\text{M}^3_{z_1}\text{O}_2$$

상기 화학식 4에서,
 $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq y_1 \leq 1$, $0 \leq z_1 \leq 1$, $0 \leq y_1 + z_1 < 1$, M¹, M² 및 M³은 각각
독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의
조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

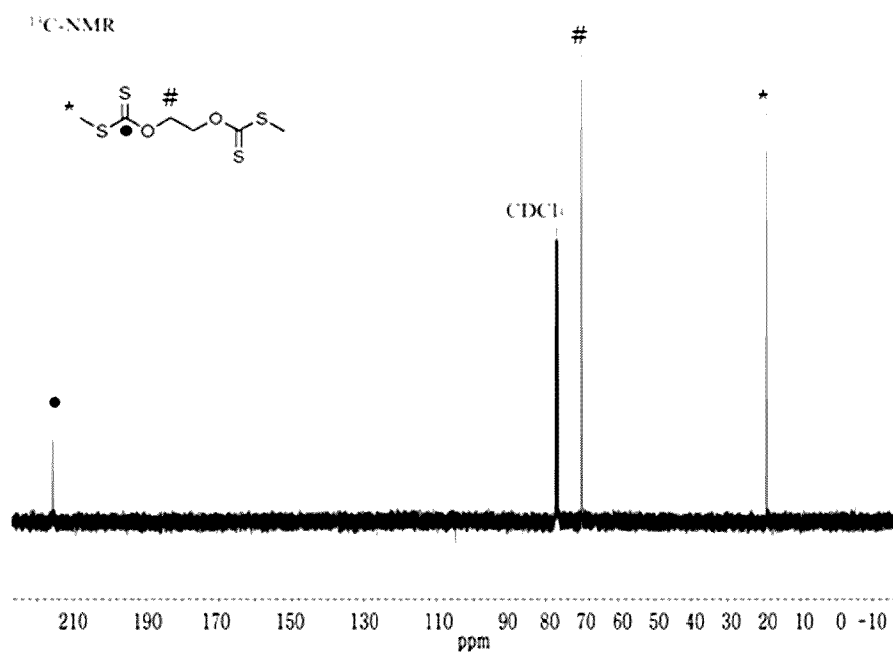
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/000783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)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 10/0569(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/38(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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 전해질 첨가제 (electrolyte additive), 티오키아보닐기(thiocarbonyl group), 디티오에스테르(dithioester)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019-0198912 A1 (STOREDOT LTD.) 27 June 2019 (2019-06-27) See claim 1; and paragraphs [0033], [0043], [0055], [0064] and [0066].	1-12
A	KR 10-2015-0085670 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 July 2015 (2015-07-24) See entire document.	1-12
A	KR 10-2020-0000446 A (SION POWER CORPORATION et al.) 02 January 2020 (2020-01-02) See entire document.	1-12
A	CN 108352573 A (SION POWER CORP. et al.) 31 July 2018 (2018-07-31) See entire document.	1-12
A	JP 2014-032781 A (NEC CORP.) 20 February 2014 (2014-02-20) See entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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

27 April 2021

Date of mailing of the international search report

28 April 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/KR2021/000783

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2019-0198912	A1	27 June 2019	CN	109952670	A	28 June 2019
				EP	3440726	A1	13 February 2019
				EP	3440726	A4	11 September 2019
				JP	2019-511103	A	18 April 2019
				US	10096859	B2	09 October 2018
				US	10199677	B2	05 February 2019
				US	10290864	B2	14 May 2019
				US	10355271	B2	16 July 2019
				US	10367191	B2	30 July 2019
				US	10367192	B2	30 July 2019
				US	10367193	B2	30 July 2019
				US	10424814	B2	24 September 2019
				US	10454101	B2	22 October 2019
				US	10454104	B2	22 October 2019
				US	10461323	B2	29 October 2019
				US	10468727	B2	05 November 2019
				US	10505181	B2	10 December 2019
				US	10680289	B2	09 June 2020
				US	10818919	B2	27 October 2020
				US	2017-0294643	A1	12 October 2017
				US	2017-0294644	A1	12 October 2017
				US	2017-0294648	A1	12 October 2017
				US	2017-0294649	A1	12 October 2017
				US	2017-0294680	A1	12 October 2017
				US	2017-0294681	A1	12 October 2017
				US	2017-0294687	A1	12 October 2017
				US	2018-0108937	A1	19 April 2018
				US	2018-0212236	A1	26 July 2018
				US	2018-0212239	A1	26 July 2018
				US	2018-0212240	A1	26 July 2018
				US	2018-0301757	A1	18 October 2018
				US	2019-0044133	A1	07 February 2019
				US	2019-0044180	A1	07 February 2019
				US	2019-0140258	A1	09 May 2019
				US	2019-0148713	A1	16 May 2019
				US	2019-0148722	A1	16 May 2019
				US	2019-0148774	A1	16 May 2019
				US	2019-0157669	A1	23 May 2019
				US	2019-0157727	A1	23 May 2019
				US	2019-0207270	A1	04 July 2019
				US	2019-0252738	A1	15 August 2019
				US	2019-0356013	A1	21 November 2019
				US	2019-0393562	A1	26 December 2019
				US	2020-0006811	A1	02 January 2020
				WO	2017-175230	A1	12 October 2017
				WO	2018-109774	A1	21 June 2018
KR	10-2015-0085670	A	24 July 2015	US	2015-0200422	A1	16 July 2015
KR	10-2020-0000446	A	02 January 2020	CN	110945688	A	31 March 2020
				EP	3404748	A1	21 November 2018
				JP	2020-521283	A	16 July 2020

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/000783

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	108352573	A	31 July 2018	US	10944094 B2	09 March 2021
				US	2018-0351158 A1	06 December 2018
				WO	2018-213661 A2	22 November 2018
				WO	2018-213661 A3	04 April 2019
				JP	2018-533823 A	15 November 2018
				KR	10-2018-0071377 A	27 June 2018
				US	10320031 B2	11 June 2019
				US	10541448 B2	21 January 2020
				US	2017-0141442 A1	18 May 2017
				US	2019-0267669 A1	29 August 2019
JP	2014-032781	A	20 February 2014	US	2020-0227785 A1	16 July 2020
				WO	2017-083655 A1	18 May 2017
				JP	5942677 B2	29 June 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/38(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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 전해질 첨가제(electrolyte additive), 티오카보닐기(thiocarbonyl group), 디티오에스테르(dithioester)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2019-0198912 A1 (STOREDOT LTD.) 2019.06.27 청구항 1; 단락 [0033], [0043], [0055], [0064], [0066]	1-12
A	KR 10-2015-0085670 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.07.24 전문	1-12
A	KR 10-2020-0000446 A (시온 파워 코퍼레이션 등) 2020.01.02 전문	1-12
A	CN 108352573 A (SION POWER CORP. 등) 2018.07.31 전문	1-12
A	JP 2014-032781 A (NEC CORP.) 2014.02.20 전문	1-12
☐ 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 2021년04월27일(27.04.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년04월28일(28.04.2021)
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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2019-0198912 A1	2019/06/27	CN 109952670 A	2019/06/28
		EP 3440726 A1	2019/02/13
		EP 3440726 A4	2019/09/11
		JP 2019-511103 A	2019/04/18
		US 10096859 B2	2018/10/09
		US 10199677 B2	2019/02/05
		US 10290864 B2	2019/05/14
		US 10355271 B2	2019/07/16
		US 10367191 B2	2019/07/30
		US 10367192 B2	2019/07/30
		US 10367193 B2	2019/07/30
		US 10424814 B2	2019/09/24
		US 10454101 B2	2019/10/22
		US 10454104 B2	2019/10/22
		US 10461323 B2	2019/10/29
		US 10468727 B2	2019/11/05
		US 10505181 B2	2019/12/10
		US 10680289 B2	2020/06/09
		US 10818919 B2	2020/10/27
		US 2017-0294643 A1	2017/10/12
		US 2017-0294644 A1	2017/10/12
		US 2017-0294648 A1	2017/10/12
		US 2017-0294649 A1	2017/10/12
		US 2017-0294680 A1	2017/10/12
		US 2017-0294681 A1	2017/10/12
		US 2017-0294687 A1	2017/10/12
		US 2018-0108937 A1	2018/04/19
		US 2018-0212236 A1	2018/07/26
		US 2018-0212239 A1	2018/07/26
		US 2018-0212240 A1	2018/07/26
		US 2018-0301757 A1	2018/10/18
		US 2019-0044133 A1	2019/02/07
		US 2019-0044180 A1	2019/02/07
		US 2019-0140258 A1	2019/05/09
		US 2019-0148713 A1	2019/05/16
		US 2019-0148722 A1	2019/05/16
		US 2019-0148774 A1	2019/05/16
		US 2019-0157669 A1	2019/05/23
		US 2019-0157727 A1	2019/05/23
		US 2019-0207270 A1	2019/07/04
		US 2019-0252738 A1	2019/08/15
		US 2019-0356013 A1	2019/11/21
		US 2019-0393562 A1	2019/12/26
		US 2020-0006811 A1	2020/01/02
		WO 2017-175230 A1	2017/10/12
		WO 2018-109774 A1	2018/06/21
KR 10-2015-0085670 A	2015/07/24	US 2015-0200422 A1	2015/07/16
KR 10-2020-0000446 A	2020/01/02	CN 110945688 A	2020/03/31
		EP 3404748 A1	2018/11/21
		JP 2020-521283 A	2020/07/16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 10944094 B2	2021/03/09
		US 2018-0351158 A1	2018/12/06
		WO 2018-213661 A2	2018/11/22
		WO 2018-213661 A3	2019/04/04
CN 108352573 A	2018/07/31	JP 2018-533823 A	2018/11/15
		KR 10-2018-0071377 A	2018/06/27
		US 10320031 B2	2019/06/11
		US 10541448 B2	2020/01/21
		US 2017-0141442 A1	2017/05/18
		US 2019-0267669 A1	2019/08/29
		US 2020-0227785 A1	2020/07/16
		WO 2017-083655 A1	2017/05/18
JP 2014-032781 A	2014/02/20	JP 5942677 B2	2016/06/29