

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 4월 4일 (04.04.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/071830 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/52 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/014388

(22) 국제출원일:

2023년 9월 21일 (21.09.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0125850 2022년 9월 30일 (30.09.2022) KR

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

(72) 발명자: 김형태 (KIM, Hyung Tae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 최영철 (CHOI, Young Cheol); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이보람 (LEE, Bo Ram); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 염철은 (YEOM, Chul Eun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 송창익 (SONG, Chang Ik); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 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, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides a nonaqueous electrolyte comprising a lithium salt, an organic solvent, and an additive, wherein the additive comprises a compound represented by a specific chemical formula. The nonaqueous electrolyte, according to the present invention, comprises the additive that has excellent electrode film protection and O₂ scavenging effects, and thus, the cycle characteristics and resistance characteristics of a lithium secondary battery comprising the nonaqueous electrolyte can be improved simultaneously.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 염; 유기 용매; 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제가 특정 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질을 제공한다. 본 발명에 따른 비수 전해질은 전극의 피막 보호, 및 O₂ 스캐빈징 효과가 우수한 첨가제를 포함하여, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 사이클 특성 및 저항 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.



WO 2024/071830 A1

명세서

발명의 명칭: 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2022년 9월 30일 자 한국 특허 출원 제10-2022-0125850호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 최근 리튬 이차 전지의 응용 영역이 전기, 전자, 통신, 컴퓨터와 같은 전자 기기의 전력 공급뿐만 아니라 자동차나 전력 저장 장치와 같은 대면적 기기의 전력 저장 공급까지 급속히 확대됨에 따라 고용량, 고출력이면서도 고안정성인 이차 전지에 대한 요구가 늘어나고 있다.
- [6] 특히 자동차 용도의 리튬 이차전지에서는 고용량, 고출력, 장기 수명 특성이 중요해지고 있다. 리튬 이차전지의 고용량화를 위하여, 리튬 이차전지를 고전압으로 구동하는 것이 고려될 수 있다.
- [7] 그러나, 상기 고전압 하에서 리튬 이차전지를 구동하는 경우 충방전이 진행됨에 따라, 전해질의 열화로 발생하는 부반응에 의하여, 양/음극 표면에 형성된 피막 혹은 전극 표면 구조가 열화되면서, 양극 표면으로부터 전이금속 이온이 용출될 수 있다. 이와 같이, 용출된 전이금속 이온은 음극에 전착 (electro-deposition) 되면서 음극의 SEI(Solid electrolyte interface) 피막의 부동태(passivation) 능력을 저하시키기 때문에, 음극이 열화되는 문제가 발생한다. 이러한 이차 전지의 열화 현상은 양극의 전위가 높아지거나, 전지가 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.
- [8] 또한, 상기 고전압 하에서 리튬 이차전지를 구동하는 경우, 양극 내 포함된 양극 활물질로부터 활성 산소가 탈리되는 문제가 있으며, 이러한 활성 산소는 비수 전해질 내 환형 카보네이트 등 유기 용매와의 부반응을 야기하며, CO 또는 CO₂ 등의 가스를 발생시키고, 지속적으로 전지 내구성을 저하시키는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

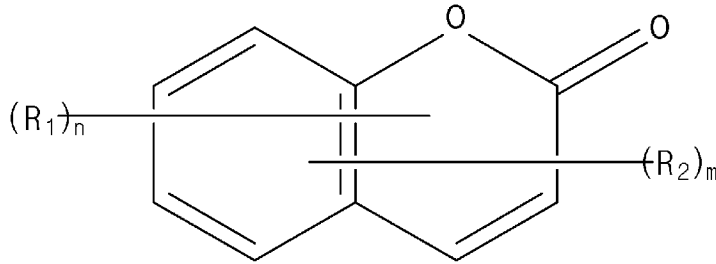
- [9] 본 발명의 일 과제는 양/음극에 안정한 피막을 형성하여 전해질 부반응을 감소시킬 수 있고, 우수한 O₂ 스캐빈징 효과를 가지며, 이차전지의 저항 감소에 효과적인 비수 전해질을 제공하는 것이다.
- [10] 또한, 본 발명의 다른 과제는 전술한 비수 전해질을 포함하여, 저항이 감소되고, 수명 성능이 우수한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 리튬 염; 유기 용매; 및 첨가제;를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질을 제공한다.

[12] [화학식 1]

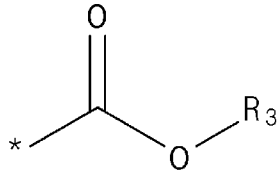
[13]



[14] 상기 화학식 1에서, R_1 은 할로젠, 나이트릴기, 프로파질기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 실폰기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하는 치환기이고, R_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[15] [화학식 2]

[16]



[17] 상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알케닐기 중에서 선택되며, *는 결합 부위이고, n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 6의 정수이며, $n+m$ 은 1 내지 6의 정수이다.

[18] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전술한 비수 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 비수 전해질은 에스터기를 함유하는 치환기가 치환된 쿠마린계 화합물을 첨가제로서 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 첨가제는 양/음극에 내구성이 우수하고, 저항이 감소된 피막의 형성을 가능케 하여, 양극의 전이금속 용출 억제, 전극의 전해질 부반응 억제 효과를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 비수 전해질에 따르면, 양극에서 발생하는 반응성 산소 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함되는 쿠마린 구조가 결합하여 전해질의 분해 및 가스 발생을 억제하는 효과(O_2 Scavenging effect)가 있다.

- [20] 따라서, 전술한 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지는 저항 특성 및 수명 특성이 동시에 개선될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 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 해석되어야 한다.
- [22] 본 명세서에서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [23] 한편, 본 발명을 설명하기에 앞서, 본 발명에서 특별한 언급이 없는 한 "*"는 동일하거나, 상이한 원자 또는 화학식의 말단부 간의 연결된 부분(결합 부위)을 의미한다.
- [24] 또한, 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬기, 즉 CH_3- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 등을 의미한다.
- [25] 또한, 본 명세서에서 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기는 모두 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하는 것으로, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알키닐기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기, 니트로기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 할로아릴기 등으로 치환된 것을 의미한다.

[26]

- [27] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[28]

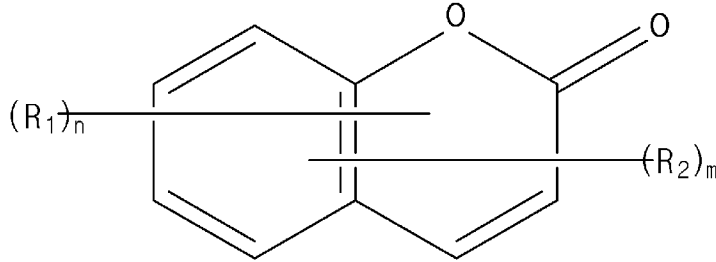
[29] 비수 전해질

- [30] 본 발명은 비수 전해질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 비수 전해질은 리튬 이차전지용 비수 전해질일 수 있다.

[31] 본 발명에 따른 비수 전해질은 리튬 염; 유기 용매; 및 첨가제;를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[32] [화학식 1]

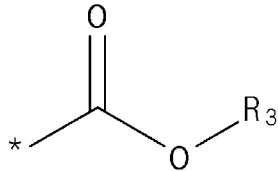
[33]



[34] 상기 화학식 1에서, R_1 은 할로젠, 나이트릴기, 프로파질기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하는 치환기이고, R_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[35] [화학식 2]

[36]



[37] 상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알케닐기 중에서 선택되며, *는 결합 부위이고, n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 6의 정수이며, $n+m$ 은 1 내지 6의 정수이다.

[38] 본 발명의 비수 전해질은 에스터기를 함유하는 치환기가 치환된 쿠마린계 화합물을 첨가제로서 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 첨가제는 양/음극에 내구성이 우수하고, 저항이 감소된 피막의 형성을 가능케 하여, 양극의 전이금속 용출 억제, 전극의 전해질 부반응 억제 효과를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 비수 전해질에 따르면, 양극에서 발생하는 반응성 산소 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함되는 쿠마린 구조가 결합하여 전해질의 분해 및 가스 발생을 억제하는 효과(O_2 Scavenging effect)가 있다. 따라서, 전술한 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지는 저항 특성 및 수명 특성이 동시에 개선될 수 있다.

[39]

[40] **(1) 리튬 염**

[41] 본 발명에서 사용되는 리튬 염으로는, 리튬 이차전지용 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 다양한 리튬 염들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 리

튬 염은, 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[42] 구체적으로, 상기 리튬 염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiCH_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiCH_3CO_2 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 염은 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiTFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), LiFSI ($(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2)$) 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[43] 상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 0.5M 내지 5M의 농도, 구체적으로 0.8M 내지 4M의 농도, 보다 구체적으로 0.8M 내지 2.0M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 이온 수율(Li^+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.

[44]

[45] **(2) 유기 용매**

[46] 상기 유기 용매로는 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 비수계 용매로서, 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 것이 라면 특별히 제한되지 않는다.

[47] 구체적으로, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[48] 구체적으로, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[49] 상기 환형 카보네이트계 유기 용매는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기 용매로서, 구체적으로 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 1종의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[50] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기 용매로서, 구체적으로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터

터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

- [51] 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 이때, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매는 10:90 내지 40:60의 부피비, 구체적으로 10:90 내지 30:70의 부피비, 보다 구체적으로 15:85 내지 30:70의 부피비로 혼합될 수 있다. 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합비가 상기 범위를 만족할 경우, 고유전율과 저점도 특성을 동시에 만족하며, 우수한 이온 전도도 특성을 구현할 수 있다.
- [52] 또한, 상기 유기 용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매 및 선형 카보네이트계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 카보네이트계 유기 용매에 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 에스터계 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.
- [53] 상기 선형 에스터계 유기 용매는 구체적으로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [54] 또한, 상기 환형 에스터계 유기 용매는 구체적으로 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [55]
- [56] 한편, 상기 유기 용매는 필요에 따라 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 유기 용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기 용매, 글라이메계 용매 및 니트릴계 유기 용매 중 적어도 하나 이상의 유기 용매를 추가로 포함할 수도 있다.
- [57] 상기 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸 에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 1,3-디옥소란(DOL) 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥소란(TFDOL)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [58] 상기 글라이메계 용매는 선형 카보네이트계 유기 용매에 비해 높은 유전율 및 낮은 표면 장력을 가지며, 메탈과의 반응성이 적은 용매로서, 디메톡시에탄(글라이메, DME), 디에톡시에탄, 디글라이메(diglyme), 트리-글라이메(Triglyme), 및 테트라-글라이메(TEGDME)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [59] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카

보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

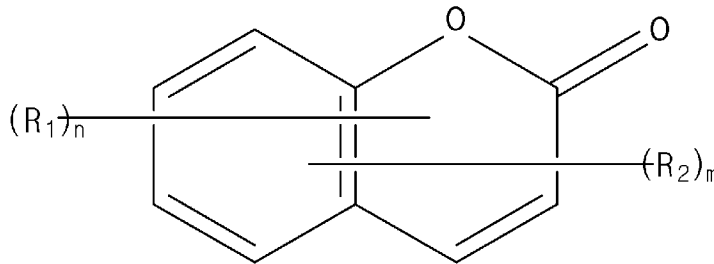
[60]

[61] (3) 첨가제

[62] 본 발명에 따른 비수 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[63] [화학식 1]

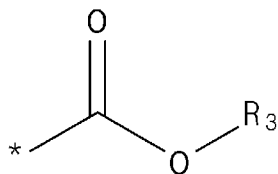
[64]



[65] 상기 화학식 1에서, R_1 은 할로젠, 나이트릴기, 프로파질기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하는 치환기이고, R_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[66] [화학식 2]

[67]



[68] 상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알케닐기 중에서 선택되며, *는 결합 부위이고, n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 6의 정수이며, $n+m$ 은 1 내지 6의 정수이다. 한편, 화학식 1에서 R_1 이 복수개인 경우, 복수개의 R_1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 화학식 1에서 복수개의 R_2 가 복수개인 경우, 복수개의 R_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[69] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 에스터기를 포함하는 치환기를 포함하는 쿠마린 기반의 화합물이다. 상기 화학식 1에 포함된 쿠마린 구조는 활성 산소와의 반응 에너지가 에틸렌 카보네이트 등과 같은 유기 용매보다 높기 때문에, 활성 산소 발생 시에 유기 용매보다 먼저 활성 산소와 결합하게 된다. 따라서, 비수 전해질에 상기 화학식 1 화합물이 포함될 경우, 양극에서 발생하는 반응성 산소

화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함되는 쿠마린 구조가 결합하여 전해질의 분해 및 가스 발생을 억제하는 효과가 있다.

[70] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 초기 활성화 시 빠르게 환원 분해되면서 음극 표면에 안정적인 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막을 형성할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함된 쿠마린 구조는 음극에서의 환원성이 강하고, 리튬 이차전지의 초기 활성화 시 환 구조가 개환되어 폴리에틸렌옥사이드 계열의 폴리머-형 SEI layer 형성이 가능하다. 이러한 폴리머-형 SEI layer는 유연성, 회복성이 우수한 장점이 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함되는 에스터기를 포함하는 치환기(화학식 2)는 저항이 저감된 SEI 피막 형성에 조력하며, 이에 포함된 산소에 의해 SEI 피막 형성 시 리튬 이온 전도도 개선에 도움이 되며, 치환기의 전자 밀도 감소를 통한 SEI 피막 형성 반응을 촉진하는 측면에서 바람직하다.

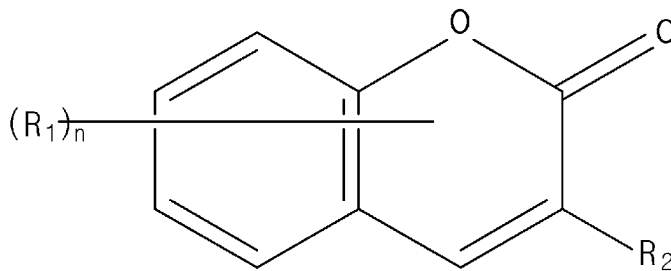
[71] 따라서, 쿠마린 구조 및 에스터기 함유 치환기를 동시에 포함하는 화학식 1의 화합물을 첨가제로 포함하는 비수 전해질은 음극에 저항이 저감되고, 내구성이 우수한 SEI 피막을 형성할 수 있으므로, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 수명 성능 및 저항 특성을 우수한 수준으로 개선시킬 수 있다.

[72]

[73] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-A 및 화학식 1-B로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 화학식 1-A로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

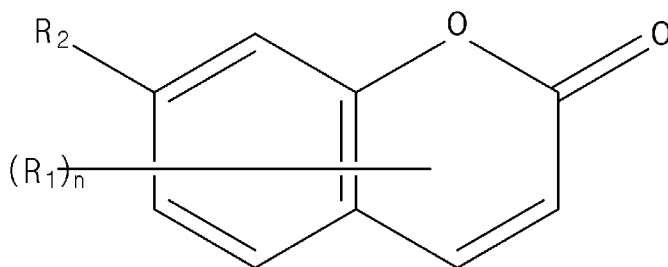
[74] [화학식 1-A]

[75]



[76] [화학식 1-B]

[77]



[78] 상기 화학식 1-A 및 상기 화학식 1-B에서, R_1 , R_2 , n 는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

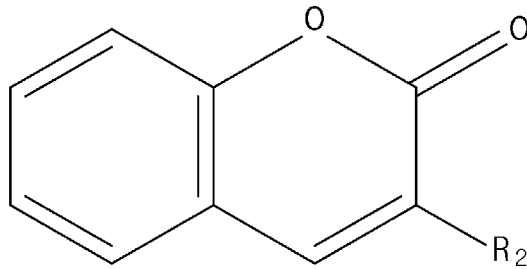
[79] R_2 가 상기 화학식 1-A 및 화학식 1-B와 같이 쿠마린에 치환될 경우, 쿠마린 구조 자체의 SEI 피막 형성 반응을 촉진하는 측면에서 바람직하다. 특히, R_2 가 상기 화학식 1-A와 같이 쿠마린에 치환될 경우 SEI 피막 형성 반응을 더욱 촉진시킬 수 있다.

[80]

[81] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-a 및 화학식 1-b로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 하기 화학식 1-a로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

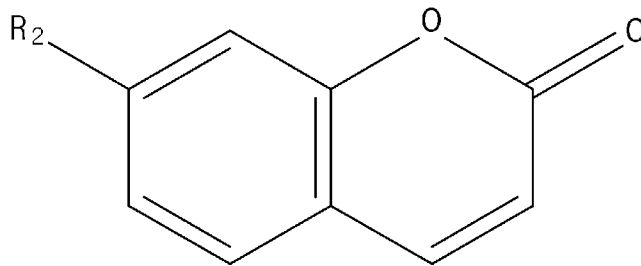
[82] [화학식 1-a]

[83]



[84] [화학식 1-b]

[85]



[86] 상기 화학식 1-a 및 화학식 1-b에서, R_2 는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[87]

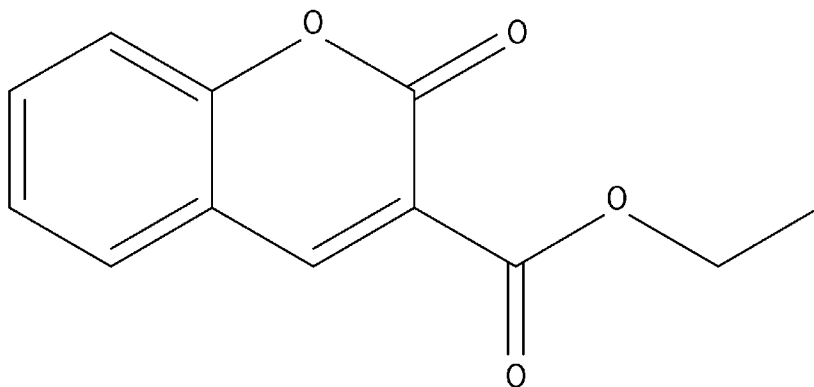
[88] 상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알케닐기 중에서 선택되고, 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, 보다 더 구체적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

[89]

[90] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 1-a-1, 하기 화학식 1-a-2, 하기 화학식 1-b-1, 및 하기 화학식 1-b-2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 구체적으로 하기 화학식 1-a-1 및 하기 화학식 1-a-2로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 하기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

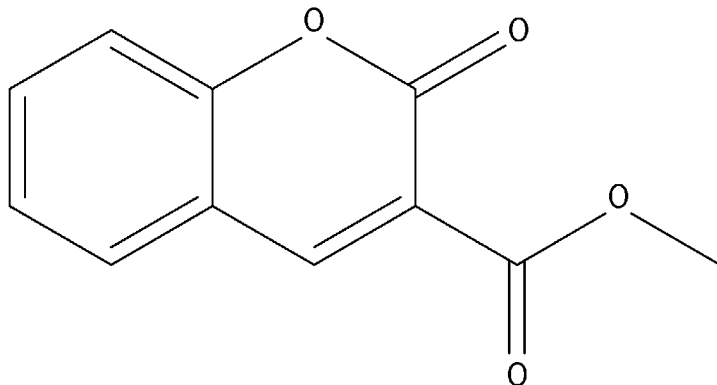
[91] [화학식 1-a-1]

[92]



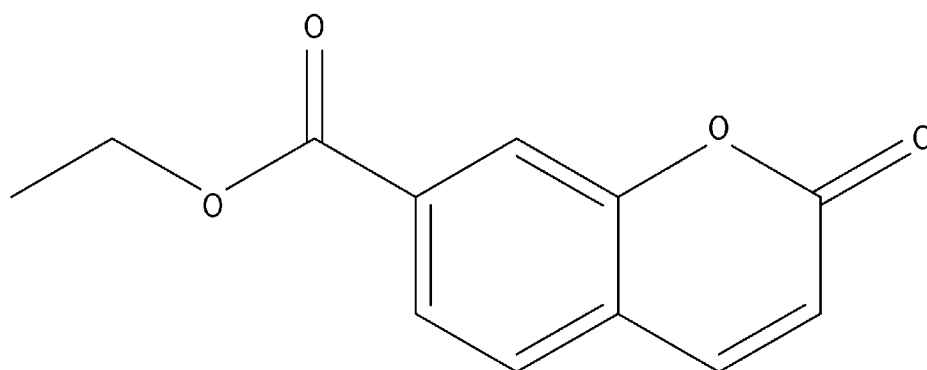
[93] [화학식 1-a-2]

[94]



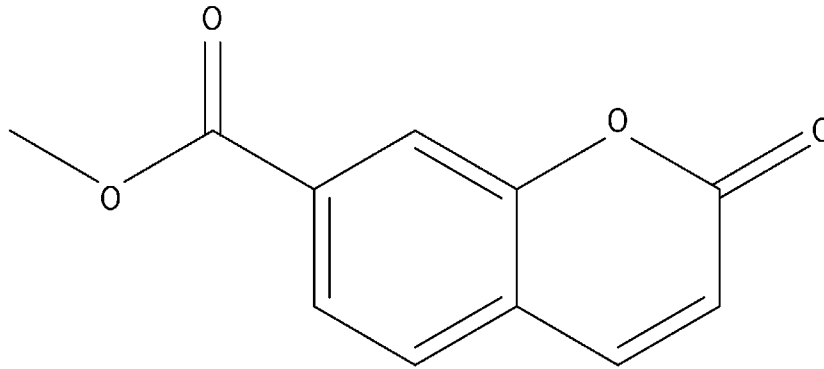
[95] [화학식 1-b-1]

[96]



[97] [화학식 1-b-2]

[98]



[99]

[100] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 5중량%, 구체적으로 0.05중량% 내지 4.5중량%, 보다 구체적으로 0.2중량% 내지 1.5중량%, 보다 더 구체적으로 0.4중량% 내지 0.8중량%로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 전술한 전극 계면 보호 효과, 유기 용매 분해 및 부반응 방지 효과를 충분히 발휘하면서, 과량 첨가에 의한 리튬 이차전지의 저항 증가, 이에 따른 수명 성능 저하를 방지한다는 측면에서 바람직하다.

[101]

[102] 상기 첨가제는 상기 화학식 1 화합물과 함께 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 추가 첨가제는 고출력의 환경에서 비수 전해질이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고출방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 위해 비수 전해질에 포함될 수 있다.

[103]

구체적으로 상기 추가 첨가제는 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate), 비닐에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 1,3-프로판 설통(1,3-Propane sultone), 프로펜설통(Propene Sultone), 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), LiPO_2F_2 , LiODFB (Lithium difluorooxalato-borate), LiBOB (Lithium bis-(oxalato)borate), TMSPa (3-trimethoxysilanyl-propyl-N-aniline), 및 TMSPi (Tris(trimethylsilyl) Phosphite)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있고, 보다 구체적으로 비닐렌 카보네이트 및 1,3-프로판 설통으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[104]

상기 추가 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.1중량% 내지 15중량%으로 포함될 수 있다.

[105]

[106] 리튬 이차전지

[107]

또한, 본 발명은 전술한 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

- [108] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전술한 비수 전해질을 포함할 수 있다.
- [109] 이때, 본 발명의 리튬 이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 분리막이 순차적으로 적층되어 전극 조립체를 형성한 후, 상기 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 삽입하고, 본 발명에 따른 비수 전해질을 주입하여 제조할 수 있다.
- [110]
- [111] **(1) 양극**
- [112] 상기 양극은 양극 활물질을 포함한다.
- [113] 상기 양극은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질층에 포함될 수 있다.
- [114] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 양극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 및 알루미늄-카드뮴 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 알루미늄을 포함할 수 있다.
- [115] 상기 양극 집전체의 두께는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [116] 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [117] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [118] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [119] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 적어도 1종의 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물, 바람직하게는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [120] 예를 들어, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물로는 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, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$

(여기에서, $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_1 + q_1 + r_2 = 2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물 (예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p_2 , q_2 , r_3 및 s_2 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 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 전이금속 복합 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 전이금속 복합 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.

- [121] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물로서, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 포함된 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 니켈을 60몰% 이상 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물로서, 상기 전이금속은 니켈; 및 망간, 코발트 및 알루미늄 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 니켈을 상기 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 60몰% 이상, 구체적으로 60몰% 내지 90몰%로 포함하는 것일 수 있다. 이러한 니켈을 고함량으로 사용하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 전술한 비수 전해액을 함께 사용할 때, 구조 붕괴에 의해 발생하는 가스 상에 부산물을 감소시켜 줄 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [122] 또한, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 5로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [123] [화학식 5]
- [124] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)\text{O}_2$
- [125] 상기 화학식 5에서, M은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이고, $1+x$, a, b, c 및 d는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 \leq x \leq 0.2$, $0.50 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.25$, $0 < c \leq 0.25$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
- [126] 바람직하게는, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.70 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.20$, $0.025 \leq c \leq 0.20$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [127] 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.80 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.15$, $0.025 \leq c \leq 0.15$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [128] 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.85 \leq a \leq 0.90$, $0.05 \leq b \leq 0.10$, $0.05 \leq c \leq 0.10$, $0 \leq d \leq 0.03$ 일 수 있다.

- [129] 한편, 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Mn을 50몰% 이상으로 포함하고, 전이금속에 대한 리튬의 몰 비가 1을 초과하는 과리튬 망간-리치 산화물을 포함할 수 있다.
- [130] 상기 과리튬 망간-리치 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 초기 활성화 공정 수행 시 압연 상의 과리튬 망간-리치 산화물이 분해되는 과정에서 활성 산소가 발생하게 된다. 활성 산소는 에틸렌 카보네이트와 같은 유기 용매를 공격(attack)하여 분해시키고, 가스 및 저항체 부산물을 생성시켜 전지 물성이 저하시킨다. 그러나, 본 발명에서는 비수 전해질에 유기 용매보다 활성 산소와의 반응성이 큰 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고 있기 때문에, 초기 활성화 공정에서 발생하는 활성 산소가 유기 용매보다 먼저 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 결합되어 유기 용매의 분해로 인한 부작용을 최소화할 수 있다.
- [131] 상기 과리튬 망간-리치 산화물은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [132] [화학식 6]
- [133] $\text{Li}_{1+s}[\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Mn}_v\text{M}^1_w]\text{O}_{2+2z}$
- [134] 상기 화학식 6에서, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다. 또한, 상기 화학식 6에서, $0.05 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.3$, $0.5 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 1$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0.05 \leq s \leq 1.0$, $0.1 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.1$, $0.5 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 1$ 일 수 있으며, 더 바람직하게는 $0.10 \leq s \leq 0.50$, $0.1 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.1$, $0.6 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.50$ 일 수 있다.
- [135] 보다 구체적으로, 상기 과리튬 망간-리치 산화물은 하기 화학식 6-1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [136] [화학식 6-1]
- [137] $X \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-X)\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z-w}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}^1_w]\text{O}_2$
- [138] 상기 화학식 6-1에서, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다. 또한, 상기 화학식 6-1에서, $0.1 \leq X \leq 0.5$, $0.5 \leq y < 1$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq w \leq 0.2$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0.2 \leq X \leq 0.5$, $0.5 \leq y < 1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq w \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.3 \leq X \leq 0.5$, $0.6 \leq y < 1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq w \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [139] 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층에 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 92중량% 내지 98.5중량%로 포함될 수 있다.
- [140] 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [141] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이며, 구체적으로 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메

틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다.

- [142] 상기 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [143] 상기 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 양극 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 향상 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [144] 상기 도전재는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [145] 상기 양극 활물질층의 두께는 30 μm 내지 400 μm , 바람직하게는 40 μm 내지 110 μm 일 수 있다.
- [146] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [147] 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 양극 슬러리의 고형분 함량은 40중량% 내지 90중량%, 구체적으로 50중량% 내지 80중량%일 수 있다.

[148]

[149] **(2) 음극**

[150] 상기 음극은 상기 양극에 대향할 수 있다.

[151] 상기 음극은 음극 활물질을 포함한다.

[152] 상기 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된 음극 활물질층;을 포함할 수 있다. 이때, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층에 포함될 수 있다.

[153] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표

- 면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [154] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [155] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [156] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [157] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [158] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리시킬 수 있는 물질로서, 탄소계 활물질, (준)금속계 활물질, 및 리튬 금속으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 구체적으로 탄소계 활물질 및 (준)금속계 활물질 중에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [159] 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 인조 흑연 및 천연 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [160] 상기 탄소계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시에 구조적 안정성을 기하고 전해액과의 부반응을 줄이는 측면에서 10 μm 내지 30 μm , 바람직하게는 15 μm 내지 25 μm 일 수 있다.
- [161] 구체적으로, 상기 (준)금속계 활물질은 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속과 리튬의 합금; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속의 산화물; 리튬 티타늄 옥사이드(LTO); 리튬 바나듐 옥사이드; 등을 포함할 수 있다.
- [162] 보다 구체적으로, 상기 (준)금속계 활물질은 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다.
- [163] 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($0 \leq x < 2$)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 실리콘계 활물질은 SiO 일 수 있다.
- [164] 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시 구조적 안정성을 기하면서 전해액과의 부반응을 감소시키는 측면에서 1 μm 내지 30 μm , 바람직하게는 2 μm 내지 15 μm 일 수 있다.
- [165] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층에 60중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 75중량% 내지 95중량%로 포함될 수 있다.

- [166] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [167] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 및 상기 음극 집전체와의 접착력을 향상시켜 전지의 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 것으로서, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [168] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층에 0.5중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [169] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [170] 상기 도전재는 상기 음극 활물질층에 0.5중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [171] 상기 음극 활물질층의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m, 바람직하게는 50 μ m 내지 80 μ m일 수 있다.
- [172] 상기 음극은 음극 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및/또는 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [173] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 예를 들어 음극 활물질, 바인더 및/또는 도전재의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 에탄올, 메탄올, 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 증류수를 포함할 수 있다. 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 30중량% 내지 80중량%, 구체적으로 40중량% 내지 70중량%일 수 있다.

[174]

[175] **(3) 분리막**

- [176] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독공중합체, 프로필렌 단독공중합체, 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. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[177]

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

[179]

[180] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[181]

[182] 실시예 및 비교예

[183] 실시예 1

[184] (비수 전해질의 제조)

[185] 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 것을 사용하였다.

[186] 상기 유기 용매에 리튬 염으로서 LiPF_6 ; 하기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물; 및 추가 첨가제로서 비닐렌 카보네이트, 및 1,3-프로판 설통을 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다.

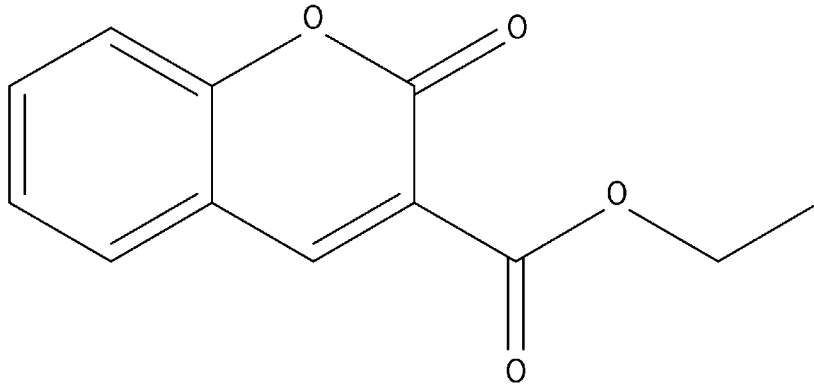
[187] 상기 LiPF_6 은 비수 전해질에 1.0M의 농도로 포함되었다.

[188] 하기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질에 0.5중량%로 포함되었다.

[189] 또한, 상기 비수 전해질은 비닐렌 카보네이트, 및 1,3-프로판 설통을 각각 0.5중량%의 함량으로 포함하였다.

[190] [화학식 1-a-1]

[191]



[192]

[193] (리튬 이차전지 제조)

[194] 양극 활물질($\text{Li}_{1.35}[\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$, 과리튬 망간-리치 산화물) : 도전재(카본블랙) : 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드)를 96.0:1.5:2.5 중량비로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리(고형분 60중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가 $13.5\mu\text{m}$ 인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[195] 음극 활물질(흑연) : 도전재(카본블랙) : 바인더(스티렌-부타디엔 고무)를 97:1:2의 중량비로 용제인 증류수에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 60중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 $6\mu\text{m}$ 인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[196] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 다공성 필름 설퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.

[197]

[198] 실시예 2

[199] 실시예 1에서 상기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물을 0.3중량%로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질 및 이차전지를 제조하였다.

[200]

[201] 실시예 3

[202] 실시예 1에서 상기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물을 1.0중량%로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질 및 이차전지를 제조하였다.

[203]

[204] 비교예 1

[205] 상기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

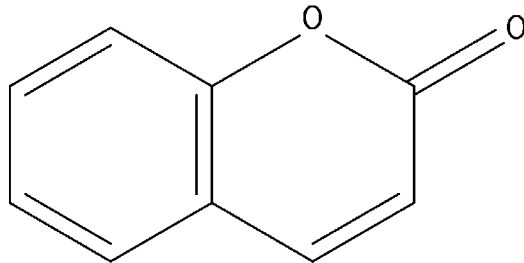
[206]

[207] **비교예 2**

[208] 상기 화학식 1-a-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 X로 표시되는 화합물을 비수 전해질에 0.5중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[209] [화학식 X]

[210]



[211]

[212] **실험예**[213] **실험예 1: 사이클 용량 유지율 평가**

[214] 상기에서 제조된 실시예 1~3, 비교예 1~2의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.35V, 1/40 C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.0V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 150 사이클 충방전을 실시하고, 용량 유지율을 측정하였다.

[215] 용량 유지율은 아래 식으로 계산되었으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[216]

[217]
$$\text{용량 유지율(\%)} = \left\{ \frac{\text{150 사이클 후의 방전 용량}}{\text{1 사이클 후의 방전 용량}} \right\} \times 100$$

[218]

[219] **실험예 2: 저항 평가**

[220] 상기에서 제조된 실시예 1~3, 비교예 1~2의 리튬 이차전지를 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.35V, 1/40 C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.0V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 150 사이클 충방전을 실시하였다.

[221] 1 사이클의 충방전 후, 전기화학 충방전기를 사용하여 1 사이클 후의 방전 용량을 측정하고, SOC 50%로 SOC를 조정함 다음, 2.5C의 펄스(pulse)를 10 초간 인가하여, 펄스 인가 전 전압과, 인가 후 전압의 차를 통하여 초기 저항을 산출하였다.

[222] 150 사이클의 충방전 후, 상기와 동일한 방법으로 150 사이클 후의 저항을 산출하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[223]

[224] [표1]

	실험예 1	실험예 2
--	-------	-------

	용량 유지율(% , @150사이클)	초기 저항(mΩ)	150사이클 후의 저항(mΩ)
실시예 1	83.8	0.81	1.93
실시예 2	82.5	0.80	2.01
실시예 3	82.7	0.84	2.05
비교예 1	79.0	0.92	2.42
비교예 2	81.0	0.80	1.93

[225]

[226] 표 1을 참조하면, 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질을 사용한 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지는 비교예 1 내지 2의 리튬 이차전지에 비해 사이클 수명 성능과 저항 특성이 동시에 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[227]

[228] **실험예 3: 금속 용출량 평가**

[229] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 이차전지를 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.35V, 1/40 C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.0V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 150 사이클 충방전을 실시하였다.

[230] 이후, 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer)를 이용하여 전해액에 용출된 전체 금속의 농도를 측정하였다. ICP 분석을 이용하여 측정된 금속의 양을 하기 표 2에 나타내었다.

[231]

[232] [표2]

	실험예 3
	금속 용출량(mg/kg, @150사이클)
실시예 1	435
비교예 1	540
비교예 2	525

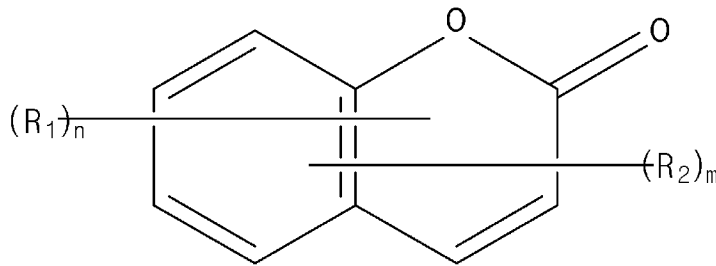
[233]

[234] 표 2를 참조하면, 실시예 1의 비수 전해액을 사용한 이차전지는 비교예 1 및 비교예 2의 이차전지에 비해 사이클 충방전 시 금속 용출량이 현저하게 감소되는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 리튬 염;
유기 용매; 및
첨가제;를 포함하고,
상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해
질:

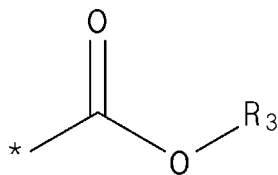
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 은 할로젠, 나이트릴기, 프로파질기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설펜이트기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하는 치환기이고,

R_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[화학식 2]

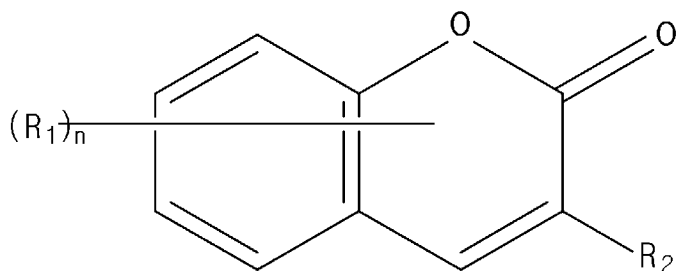


상기 화학식 2에서, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알케닐기 중에서 선택되며, *는 결합 부위이고,

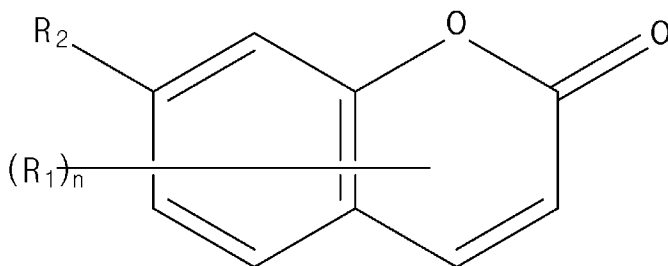
n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 6의 정수이며, $n+m$ 은 1 내지 6의 정수이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-A 및 화학식 1-B로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 비수 전해질:

[화학식 1-A]



[화학식 1-B]



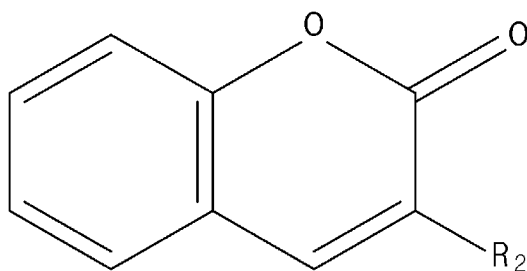
상기 화학식 1-A 및 상기 화학식 1-B에서, R₁, R₂, n는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

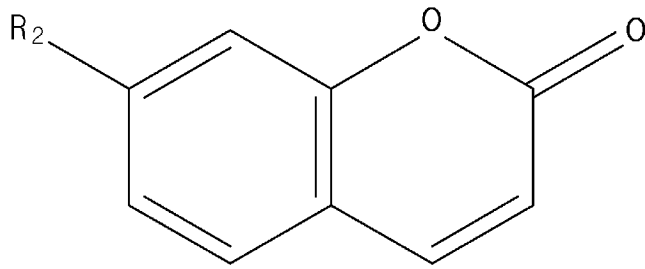
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-a 및 화학식 1-b로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 비수 전해질:

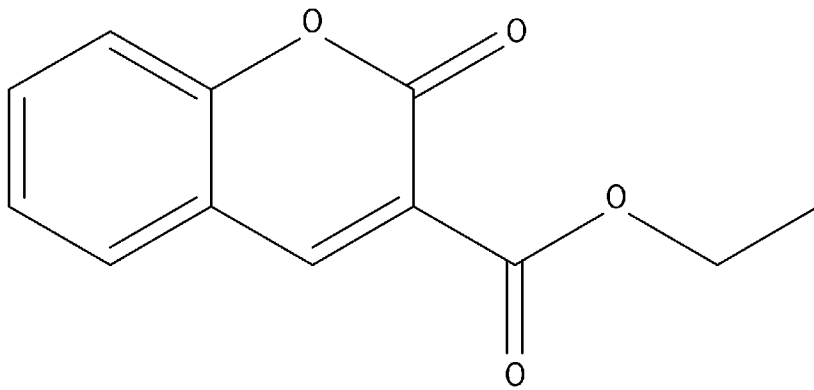
[화학식 1-a]



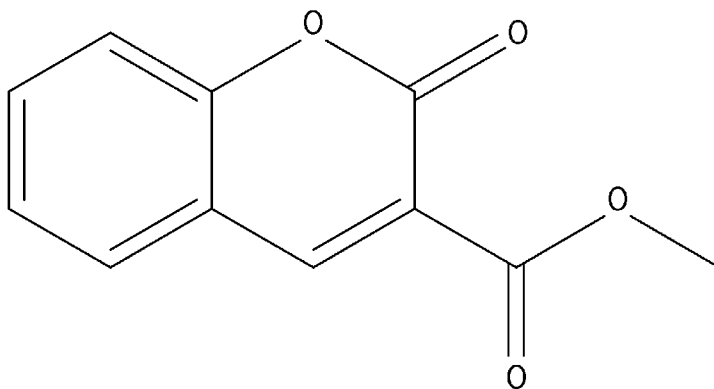
[화학식 1-b]



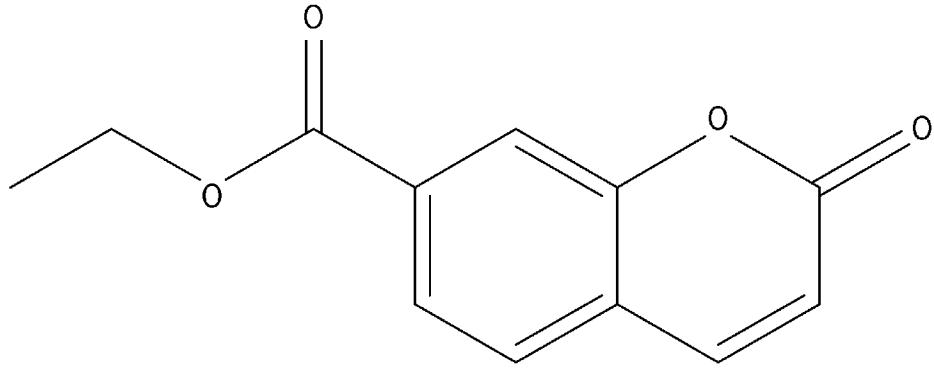
상기 화학식 1-a 및 화학식 1-b에서, R_2 는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
 [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 1-a-1, 하기 화학식 1-a-2, 하기 화학식 1-b-1, 및 하기 화학식 1-b-2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 비수 전해질:
 [화학식 1-a-1]



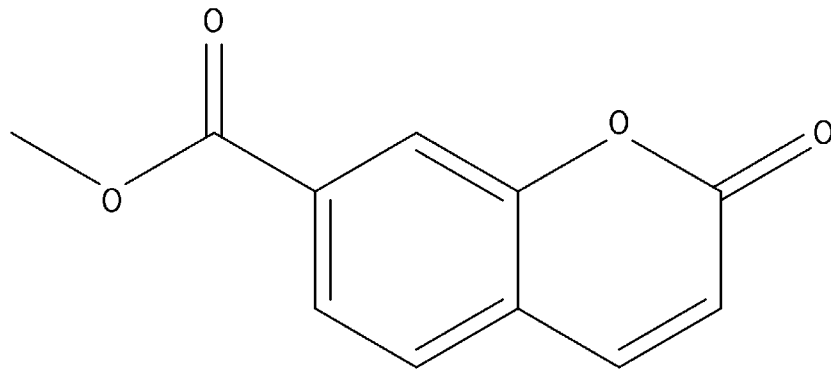
[화학식 1-a-2]



[화학식 1-b-1]



[화학식 1-b-2]



- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 비수 전해질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB(LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiFSI(LiN(SO₂F)₂), LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂ 및 LiBETI(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 비수 전해질.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 0.5 M 내지 5.0 M의 몰 농도로 포함되는 것인 비수 전해질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 비수 전해질.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 프로판 설톤, 프로펜 설톤, 숙시노니트릴, 아디포니

트릴, 에틸렌 설페이트, LiPO_2F_2 , LiODFB(Lithium difluorooxalatoborate), LiBOB(Lithium bis-(oxalato)borate), TMSPa(3-trimethoxysilanyl-propyl-N-aniline), 및 TMSPi(Tris(trimethylsilyl) Phosphite)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 추가 첨가제를 더 포함하는 비수 전해질.

[청구항 10]

양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막; 및
청구항 1에 따른 비수 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 11]

청구항 10에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Mn을 50몰% 이상으로 포함하고, 전이금속에 대한 리튬의 몰 비가 1을 초과하는 과리튬 망간-리치 산화물을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 12]

청구항 11에 있어서,
상기 과리튬 망간-리치 산화물은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 리튬 이차전지:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이고, $0.05 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.3$, $0.5 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 1$ 이다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/014388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/52(2006.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01)		
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 10/0566(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 6/16(2006.01); H01M 6/42(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 전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제 (additive), 쿠마린(coumarin), 에톡시카르보닐기(ethoxy carbonyl group), 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 10-050344 A (DENSO CORP.) 20 February 1998 (1998-02-20) See claim 1; paragraphs [0008], [0021] and [0022]; example 16; and figure 12.	1-12
Y	KR 10-2014-0139906 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 December 2014 (2014-12-08) See claim 1; and paragraphs [0033], [0034], [0036] and [0038].	1-12
Y	JP 2007-012507 A (SONY CORP.) 18 January 2007 (2007-01-18) See claim 1; and paragraphs [0015], [0016], [0036] and [0041].	11,12
A	US 2012-0077076 A1 (CHENG, G. et al.) 29 March 2012 (2012-03-29) See entire document.	1-12
A	WO 2021-146839 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 29 July 2021 (2021-07-29) See entire document.	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 December 2023		Date of mailing of the international search report 29 December 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/014388

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	10-050344	A	20 February 1998	JP	3680454	B2	10 August 2005
KR	10-2014-0139906	A	08 December 2014	US	2014-0356733	A1	04 December 2014
JP	2007-012507	A	18 January 2007	JP	5002918	B2	15 August 2012
US	2012-0077076	A1	29 March 2012	US	2014-0220417	A1	07 August 2014
				US	9627712	B2	18 April 2017
WO	2021-146839	A1	29 July 2021	EP	4092799	A1	23 November 2022
				EP	4092799	A4	08 March 2023
				JP	2023-511138	A	16 March 2023
				KR	10-2022-0121263	A	31 August 2022
				US	2021-0408603	A1	30 December 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/52(2006.01)i; H01M 4/505(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 10/0525(2010.01); H01M 10/0566(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 6/16(2006.01); H01M 6/42(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: 비수 전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제 (additive), 쿠마린(coumarin), 에톡시카르보닐기(ethoxy carbonyl group), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 10-050344 A (DENSO CORP.) 1998.02.20 청구항 1; 단락 [0008], [0021], [0022]; 실시예 16; 도면 12	1-12
Y	KR 10-2014-0139906 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.12.08 청구항 1; 단락 [0033], [0034], [0036], [0038]	1-12
Y	JP 2007-012507 A (SONY CORP.) 2007.01.18 청구항 1; 단락 [0015], [0016], [0036], [0041]	11,12
A	US 2012-0077076 A1 (CHENG, G. 등) 2012.03.29 전문	1-12
A	WO 2021-146839 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 2021.07.29 전문	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년12월29일 (29.12.2023)	2023년12월29일 (29.12.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-050344 A	1998/02/20	JP 3680454 B2	2005/08/10
KR 10-2014-0139906 A	2014/12/08	US 2014-0356733 A1	2014/12/04
JP 2007-012507 A	2007/01/18	JP 5002918 B2	2012/08/15
US 2012-0077076 A1	2012/03/29	US 2014-0220417 A1	2014/08/07
		US 9627712 B2	2017/04/18
WO 2021-146839 A1	2021/07/29	EP 4092799 A1	2022/11/23
		EP 4092799 A4	2023/03/08
		JP 2023-511138 A	2023/03/16
		KR 10-2022-0121263 A	2022/08/31
		US 2021-0408603 A1	2021/12/30