



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0121263  
(43) 공개일자 2022년08월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0567 (2010.01) C07D 327/10 (2006.01)  
C07D 411/04 (2006.01) C07D 411/14 (2006.01)  
C07D 497/04 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0567 (2013.01)  
C07D 327/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7028091
- (22) 출원일자(국제) 2020년01월20일  
심사청구일자 2022년08월12일
- (85) 번역문제출일자 2022년08월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2020/073221
- (87) 국제공개번호 WO 2021/146839  
국제공개일자 2021년07월29일

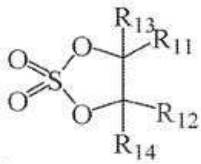
- (71) 출원인  
닝더 엠프렉스 테크놀로지 리미티드  
중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시티, 지아  
오청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1
- (72) 발명자  
리, 웬치양  
중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시티, 지아  
오청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1  
리우, 지안  
중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시티, 지아  
오청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전해액 및 이를 사용하는 전기화학 디바이스

(57) 요약

본 출원은 전해액 및 이를 사용하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다. 본 출원에 따른 전해액은 식 (I)의 화합물 및 카르복실산에스테르 화합물을 포함한다. 본 출원의 전해액에 의해 제조된 전기화학 디바이스는 낮은 저장 임피던스, 향상된 저장 팽창 현상, 과충전 성능 및 핫박스 성능을 갖는다.



(식 I)

(52) CPC특허분류

*C07D 411/04* (2013.01)

*C07D 411/14* (2013.01)

*C07D 497/04* (2013.01)

*H01M 10/0525* (2013.01)

*H01M 10/0568* (2013.01)

*H01M 10/4235* (2013.01)

*H01M 4/366* (2022.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

(72) 발명자

구안, 밍밍

중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시티, 지아오  
청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1

정, 지엔밍

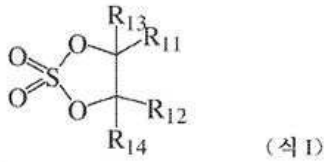
중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시티, 지아오  
청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1

명세서

청구범위

청구항 1

식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 포함하는 전해액으로서,



여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>헤테로고리기, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 -R<sub>0</sub>-O-R기, 치환 또는 미치환된 술폰, 치환 또는 미치환된 아황산락톤, 치환 또는 미치환된 황산락톤으로부터 선택되며,

여기서, 상기 헤테로고리기 중의 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이거나; 또는 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>가 이들에 연결되는 탄소원자와 함께 5원 내지 10원의 고리형 구조를 형성하고, 상기 고리형 구조에 헤테로원자가 임의로 함유되며, 상기 고리형 구조 중의 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이며;

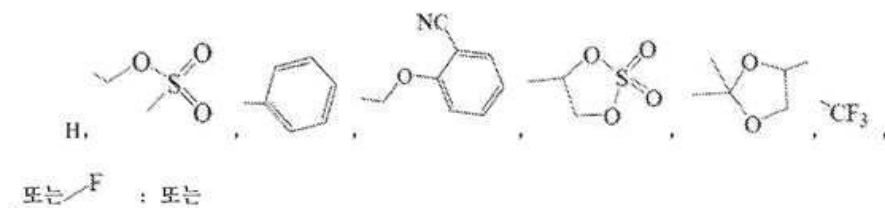
여기서, R<sub>0</sub>은 C<sub>1-6</sub>알킬렌로부터 선택되고, R은 술폰닐, 메틸술폰닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴 또는 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴로부터 선택되며;


여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R이 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, 술폰닐, 메틸술폰닐, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴, C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택되는, 전해액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>가 각각 독립적으로 하기의 기로부터 선택되며:



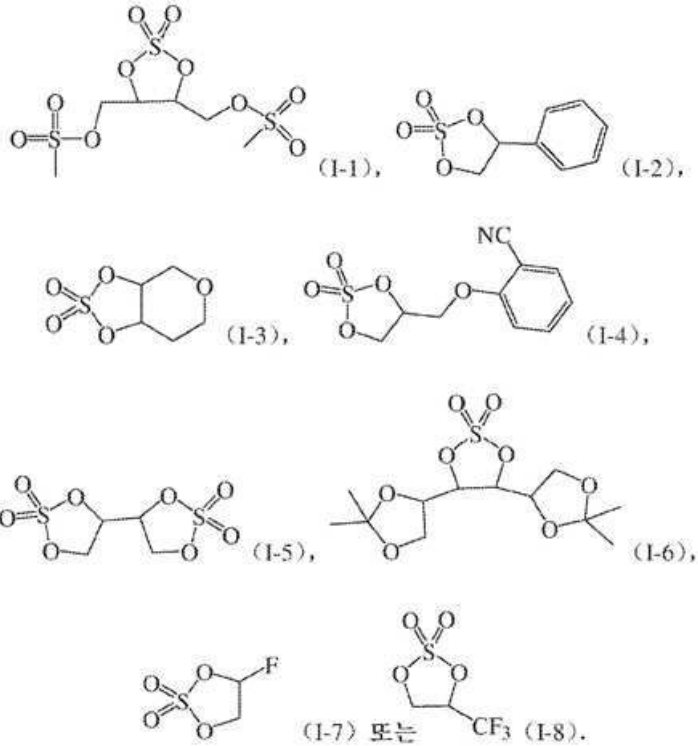
R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>가 이들에 연결되는 탄소원자와 함께 연결되어  를 형성하고,

전해액 중 상기 식 (I)의 화합물의 중량 퍼센트가 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, a wt%이며, a가 0.001-5인, 전해액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

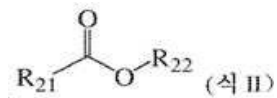
상기 식 (I)의 화합물이 하기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인, 전해액:



**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 카르복실산에스테르 화합물이 식 (II)의 화합물을 포함하되:



여기서,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ 는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된  $C_{1-20}$ 알킬, 치환 또는 미치환된  $C_{3-20}$ 사이클로알킬, 치환 또는 미치환된  $C_{2-20}$ 알케닐, 치환 또는 미치환된  $C_{1-20}$ 알콕시, 치환 또는 미치환된  $C_{6-20}$ 아릴 또는 치환 또는 미치환된  $C_{6-20}$ 헤테로아릴로부터 선택되고;

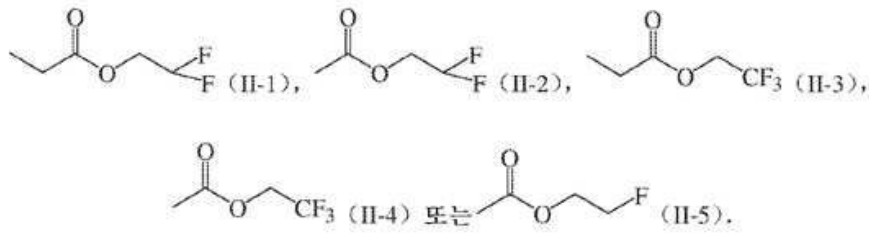
여기서,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ 가 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노,  $C_{1-20}$ 알킬,  $C_{3-20}$ 사이클로알킬,  $C_{1-20}$ 알콕시,  $C_{2-20}$ 알케닐,  $C_{6-20}$ 아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택되고;

여기서, 상기 카르복실산에스테르 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, b wt%이며, b가 0.05-75인, 전해액.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

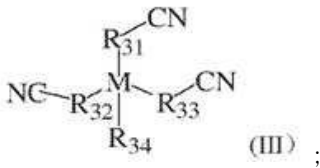
상기 카르복실산에스테르 화합물이 하기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인, 전해액:



**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 전해액에 식 (III)의 화합물이 더 포함되되:



여기서, M는 C, Si로부터 선택되는 1종이고;

R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌, 치환 또는 미치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐렌, -R<sub>35</sub>-S-R<sub>36</sub>- 또는 -R<sub>37</sub>-O-R<sub>38</sub>-로부터 선택되고, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 미치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬렌 혹은 치환 또는 미치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐렌이며;

R<sub>34</sub>는 H, 치환 또는 미치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐로부터 선택되고;

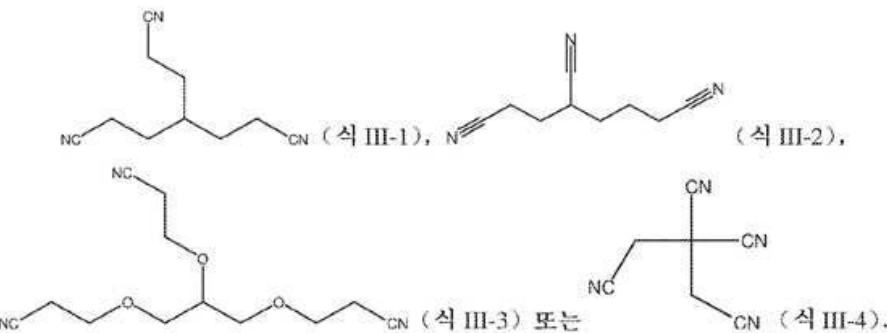
여기서 R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>이 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>알킬, C<sub>3</sub>-<sub>20</sub>사이클로알킬, C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>알콕시, C<sub>2</sub>-<sub>20</sub>알케닐, C<sub>6</sub>-<sub>20</sub>아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택되고;

상기 식 (III)의 화합물의 중량 퍼센트가 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01 wt%-5 wt%인 전해액.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 식 (III)의 화합물이 하기 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 전해액:



**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 전해액에 리튬염 첨가제가 더 포함되고, 상기 리튬염 첨가제가 하기 리튬염 중 적어도 하나를 포함하며:

LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드, 리튬 비스(옥살레이트)

보레이트, 리튬 테트라플루오로(옥살라토)인산염, 또는 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트;

상기 리튬염 첨가제의 중량 퍼센트가 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.001 wt%-5 wt%인, 전해액.

**청구항 9**

양극 활물질이 들어있는 양극 활물질층을 구비한 양극과, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는, 전기화학 디바이스.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 전기화학 디바이스의 전해액에 구리이온이 더 포함되고,

여기서, 상기 구리이온의 함유량이 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01ppm-50ppm인 전기화학 디바이스.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 양극 활물질에 Ti 원소가 포함되고,

상기 Ti 원소의 함유량이 상기 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로,  $t \times 10^2$  ppm이며, t가 2-10이면서,  $(a+b)/t \leq 35$ 에 만족되는 전기화학 디바이스.

**청구항 12**

전자 디바이스로서, 제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 전기화학 디바이스가 구비된, 전자 디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 전기화학 디바이스 기술분야에 관한 것으로, 더 상세하게는, 전해액 및 이를 사용하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고에너지밀도는 리튬이온 전지의 발전에 있어서 상대적으로 큰 추세 중의 하나이다. 최근 몇 년 동안 5G가 급속히 발전되고 스마트 장치가 지속적으로 박형화 및 소형화로 발전됨에 따라, 전지에게 남겨진 공간의 부피가 점점 줄어들고 있으나, 전지에 의해 공급받아야 할 에너지의 양이 점점 많아지고 있다. 고전압은 에너지밀도의 향상을 위해 보다 효과적인 솔루션과 방법을 제공하였지만 고전압에는 심각한 안전 문제가 수반된다. 리튬이온 전지가 고전압으로 발전함에 있어서, 안전 문제는 반드시 해결해야 할 과제로 되고 있다.

[0003] 본 출원은 상술한 과제를 해결하기 위해, 전해액 및 이를 사용하는 전기화학 디바이스를 제공한다.

**발명의 내용**

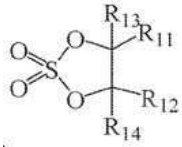
**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 출원에 따른 실시예는, 해당 분야에 존재하는 과제를 적어도 어느 정도로 해결하기 위해, 전해액 및 이를 사용하는 전기화학 디바이스를 제공한다. 본 출원에 따른 실시예는 또한 해당 전해액을 사용하는 전기화학 디바이스 및 전자 디바이스를 더 제공한다.

[0005] 본 출원의 일 측면에 따르면, 본 출원은 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 포함하는 전해액을 제

공하되:



(식 I)

[0006]

[0007]

여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>헤테로고리기, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 -R<sub>0</sub>-O-R기, 치환 또는 미치환된 술통(sultone), 치환 또는 미치환된 아황산락톤, 치환 또는 미치환된 황산락톤으로부터 선택되며, 여기서, 상기 헤테로고리기 중의 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이거나; 또는 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>가 이들에 연결되는 탄소원자와 함께 5원 내지 10원의 고리형 구조를 형성하고, 상기 고리형 구조에 헤테로원자가 임의로 함유되며, 상기 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이며;

[0008]

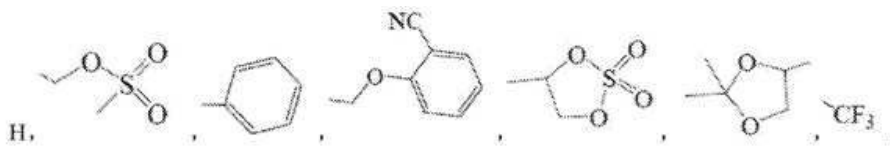
여기서, R<sub>0</sub>은 C<sub>1-6</sub>알킬렌로부터 선택되고, R은 술포닐(sulfonyl), 메틸술포닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴 또는 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴로부터 선택되며;

[0009]

여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R는 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기가 할로젠, 시아노, 술포닐, 메틸술포닐, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴, C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0010]

일부 실시예에 있어서, 상기 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 하기 기(group)로부터 선택되되:



[0011]

또는 : 또는

[0012]

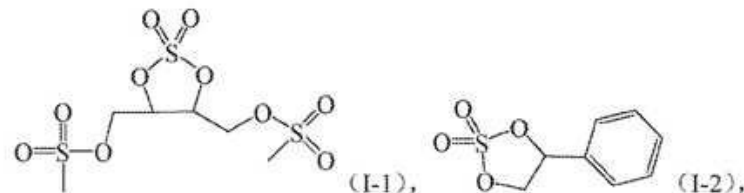
R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>는 이들에 연결되는 탄소원자와 함께 연결하여 를 형성한다.

[0013]

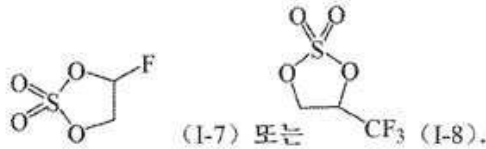
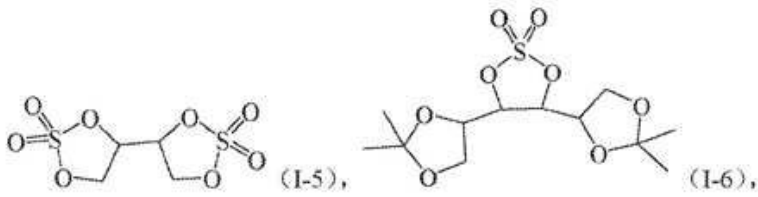
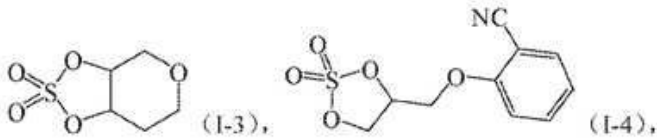
일부 실시예에 있어서, 상기 식 (I)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, a wt%이고, a는 0.001-5이다.

[0014]

일부 실시예에 있어서, 상기 식 (I)의 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다:

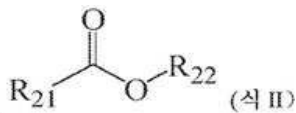


[0015]



[0016]

[0017] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물은 식 (II)의 화합물을 포함한다:



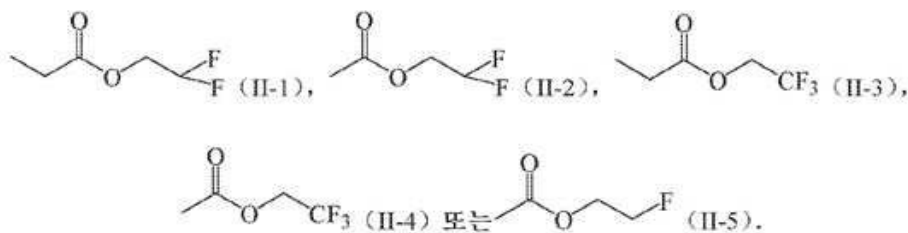
[0018]

[0019] 여기서, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴 또는 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴로부터 선택되고;

[0020] 여기서, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

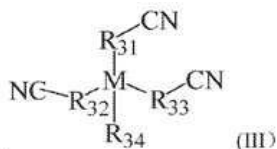
[0021] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, b wt%이고, b는 0.05-75이다.

[0022] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다:



[0023]

[0024] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 식 (III)의 화합물을 더 포함한다:



[0025]

[0026] 여기서, M는 C, Si로부터 선택되는 1종이고;

[0027] R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬렌, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐렌, -R<sub>35</sub>-S-R<sub>36</sub>- 또는 -R<sub>37</sub>-O-R<sub>38</sub>로부터 선택되고, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-</sub>

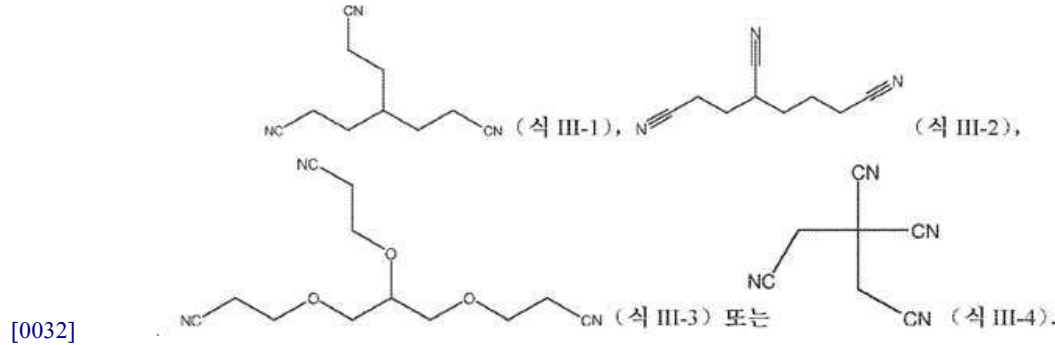
C<sub>20</sub>알킬렌 혹은 치환 또는 미치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐렌이고;

[0028] R<sub>34</sub>는 H, 치환 또는 미치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐로부터 선택되고;

[0029] 여기서, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>이 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0030] 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (III)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01 wt%-5 wt%이다.

[0031] 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (III)의 화합물은 하기 화합물 중 적어도 하나를 포함한다:



[0032] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 리튬염 첨가제를 더 포함하되, 상기 리튬염 첨가제는 하기 리튬염 중 적어도 하나를 포함한다: LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트, 리튬 테트라플루오로(옥살라토)인산염, 또는 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트.

[0034] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬염 첨가제의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.001 wt%-5 wt%이다.

[0035] 본 출원의 다른 일 측면에 따르면, 본 출원은, 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층을 구비한 양극과, 본 출원의 실시예에 따른 전해액을 포함하는 전기화학 디바이스를 제공한다.

[0036] 일부 실시예에 있어서, 상기 전기화학 디바이스의 전해액은 구리이온을 더 포함하되, 상기 구리이온의 함유량은 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01ppm-50ppm이다.

[0037] 일부 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질은 Ti 원소를 포함하고, 상기 Ti 원소의 함유량은 상기 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로,  $t \times 10^2$  ppm이고, t는 2-10이면서,  $(a+b)/t \leq 35$ 에 만족된다.

[0038] 본 출원의 다른 일 측면에 따르면, 본 출원은 본 출원의 실시예에 따른 전기화학 디바이스를 구비한 전자 디바이스를 제공한다.

[0039] 본 출원의 전해액에 의해 제조된 리튬이온 전지는 낮은 저장임피던스, 향상된 저장 팽창 현상, 과충전 성능 및 핫박스 성능을 갖는다.

[0040] 본 출원에 따른 실시예의 다른 측면 및 유익점은 후속의 설명에서 부분적으로 설명, 표시 또는 본 출원의 실시예의 실시를 통해 해명할 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 아래에 본 출원의 실시예를 상세하게 설명한다. 본 출원은, 본 출원의 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0042] 발명의 실시를 위한 구체적인 내용 및 청구의 범위에 있어서, 용어 "중 하나", "중 1개", "중 1종" 또는 기타 유사한 용어에 연결되는 항의 리스트는 나열된 항 중의 임의의 하나를 의미할 수 있다. 예를 들어, 항 A와 B가 나열된 경우, 어구 "A와 B 중 하나"는 오로지 A 또는 오로지 B를 의미한다. 다른 예에서, 항 A, B 및 C가 나열된 경우, 어구 "A, B 및 C 중 하나"는 오로지 A; 오로지 B; 또는 오로지 C를 의미한다. 항 A는 단일 요소 또는

복수 개의 요소를 포함 가능하다. 항 B는 단일 요소 또는 복수 개의 요소를 포함 가능하다. 항 C는 단일 요소 또는 복수 개의 요소를 포함 가능하다.

[0043] 발명의 실시를 위한 구체적인 내용 및 청구의 범위에 있어서, 용어 "중 적어도 하나", "중 적어도 1개", "중 적어도 1종" 또는 기타 유사한 용어로 연결된 항의 리스트는 나열된 항의 임의의 조합을 의미할 수 있다. 예를 들어, 항 A와 B가 나열된 경우, 어구 "A와 B 중 적어도 하나"는 오로지 A, 오로지 B 또는 A와 B를 의미한다. 다른 예에서, 항 A, B 및 C가 나열된 경우, "A, B 및 C 중 적어도 하나"는 오로지 A 또는 오로지 B, 오로지 C, A와 B(C 제외), A와 C(B 제외), B와 C(A 제외) 또는 A, B 및 C의 전체를 의미한다. 항 A는 단일 요소 또는 복수 개의 요소를 포함 가능하다. 항 B는 단일 요소 또는 복수 개의 요소를 포함 가능하다. 항 C는 단일 요소 또는 복수 개의 요소를 포함 가능하다.

[0044] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬"은 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진 직쇄 포화 탄화수소 구조로 예상된다. "알킬"은 또한, 3개 내지 20개의 탄소 원자를 가진 분지형 또는 고리형 탄화수소 구조를로 예상된다. 예를 들어, 알킬은 1-20개의 탄소원자의 알킬, 1-10개의 탄소 원자의 알킬, 1-5개의 탄소원자의 알킬, 5-20개의 탄소원자의 알킬, 5-15개의 탄소원자의 알킬 또는 5-10개의 탄소원자의 알킬일 수 있다. 특정 탄소수를 가진 알킬로 명시된 경우, 해당 탄소수를 가진 모든 기하 이성질체를 포함하는 것으로 예상된다. 따라서, 예를 들어, "부틸"의 의미에는 n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및 사이클로부틸이 포함되고; "프로필"은 n-프로필, 이소프로필 및 사이클로프로필을 포함한다. 알킬의 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 사이클로부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 메틸사이클로펜틸, 에틸사이클로펜틸, n-헥실, 이소헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, 옥틸, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 노르보르닐 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 알킬은 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0045] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "사이클로알킬"은 고리형 알킬을 포함한다. 사이클로알킬은 3-20개의 탄소원자의 사이클로알킬, 6-20개의 탄소원자의 사이클로알킬, 3-12개의 탄소원자의 사이클로알킬, 3-6개의 탄소원자의 사이클로알킬일 수 있다. 예를 들어, 사이클로알킬은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등일 수 있다. 또한, 사이클로알킬은 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0046] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알콕시"는 L-0-기를 지칭하되, 여기서, L는 알킬이다. 예를 들어, 알콕시는 1-20개의 탄소원자의 알콕시, 1-12개의 탄소원자의 알콕시, 1-5개의 탄소원자의 알콕시, 5-20개의 탄소원자의 알콕시, 5-15개의 탄소원자의 알콕시 또는 5-10개의 탄소원자의 알콕시일 수 있다. 또한, 알콕시는 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0047] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알케닐기"는, 직쇄 또는 분지쇄를 갖고 또한 적어도 하나, 일반적으로 1개, 2개 또는 3개의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 1가 불포화 탄화수소기일 수 있다는 것을 의미한다. 별도로 정의되지 않는 한, 상기 알케닐기는 일반적으로 2-20개 탄소원자를 함유하되, 예를 들어, 2-20개 탄소원자의 알케닐, 6-20개의 탄소원자의 알케닐, 2-12개의 탄소원자의 알케닐 또는 2-6개의 탄소원자의 알케닐일 수 있다. 대표적인 알케닐은 (예를 들어)비닐기, n-프로페닐기, 이소프로페닐기, n-부트-2-에닐기, 부트-3-에닐기, n-헥스-3-에닐기 등을 포함한다.

[0048] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬렌"은, 직쇄 또는 분지쇄를 갖는 2가 포화 탄화수소기를 의미한다. 예를 들어, 알킬렌은 1-20개의 탄소원자의 알킬렌, 1-5개의 탄소 원자의 알킬렌, 1-10개의 탄소 원자의 알킬렌, 1-5개의 탄소원자의 알킬렌, 5-20개의 탄소원자의 알킬렌, 5-15개의 탄소원자의 알킬렌 또는 5-10개의 탄소원자의 알킬렌일 수 있다. 대표적인 알킬렌은 (예를 들어)메틸렌, 에탄-1,2-디일("에틸렌"), 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일 등을 포함한다.

[0049] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어"알케닐렌"은 직쇄와 분지쇄의 알케닐렌을 포함한다. 특정 탄소수를 가진 알케닐렌로 명시된 경우, 해당 탄소수를 가진 모든 기하 이성질체를 포함하는 것으로 예상된다. 예를 들어, 알케닐렌은 2-20개의 탄소원자의 알케닐렌, 2-15개의 탄소원자의 알케닐렌, 2-10개의 탄소원자의 알케닐렌, 2-5개의 탄소원자의 알케닐렌, 5-20개의 탄소원자의 알케닐렌, 5-15개의 탄소원자의 알케닐렌, 또는 5-10개의 탄소원자의 알케닐렌일 수 있다. 대표적인 알케닐렌은 (예를 들어)비닐리렌, 프로페닐렌, 부테닐렌 등을 포함한다. 또한, 알케닐렌은 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0050] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어"헤테로고리기"는 방향족 고리형기와 비방향족 고리형기를 포함한다. 헤테로방향족고리형기는 또한 헤테로아릴기를 의미한다. 일부 실시예에 있어서, 헤테로방향족고리형기와 헤테로비방향족고리형기는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>헤테로고리기, C<sub>3</sub>-C<sub>150</sub>헤테로고리기,

C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>헤테로고리기, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>헤테로고리기, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>헤테로고리기, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>헤테로고리기이다. 예를 들어 모르폴리닐, 피페리디닐, 피롤리디닐 등 및 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등과 같은 고리형 에테르. 모르폴리닐, 피페리디닐, 피롤리디닐 등과, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 고리형 에테르이다. 또한, 헤테로고리기는 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0051] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "아릴"은 단환계와 다환계를 포함한다. 다환은 고리 중 2개의 탄소가 인접한 두 고리(상기 고리는 "접합된 것")에 의해 공동으로 사용되는 2개 또는 더 이상 개의 고리를 가질 수 있다, 여기서, 상기 고리 중 적어도 하나가 방향족 고리이며, 예를 들어, 기타 고리가 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 아릴, 헤테로고리 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 예를 들어, 아릴은 C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>아릴 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>아릴일 수 있다. 대표적인 아릴은 (예를 들어)페닐, 메틸페닐, 프로필페닐, 이소프로필페닐, 벤질 및 나프탈렌-1-일, 나프탈렌-2-일 등 동일 수 있다. 또한, 아릴은 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0052] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "헤테로아릴"은 예를 들어, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 트리아졸, 피라졸, 피리딘, 피라진 및 피리미딘 등의 1개 내지 3개의 헤테로원자를 포함 가능한 단환 헤테로방향족계를 포함한다. 용어 헤테로아릴은 또한 고리 중, 2개의 원자가 인접한 두 고리(상기 고리는 "접합된 것")에 의해 공동으로 사용되는 2개 또는 더 이상 개의 고리를 갖는 다환헤테로방향족계를 더 포함하되, 여기서, 상기 고리 중 적어도 하나가 헤테로아릴이고, 기타 고리는 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 아릴, 헤테로고리 및/또는 헤테로아릴일 수 있다. 헤테로아릴 중 헤테로원자는 예를 들어, O, S, N, Se 동일 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴은 C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>헤테로아릴, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>헤테로아릴, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>헤테로아릴일 수 있다. 또한, 헤테로아릴은 임의로 치환된 것일 수 있다.

[0053] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "디니트릴화합물"은 2개의 -CN 관능기를 함유하는 화합물을 지칭한다.

[0054] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "헤테로원자"는 O, S, P, N, B 또는 이들의 등배전자체를 포함한다.

[0055] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "할로젠"은 F, Cl, Br, I를 포함한다.

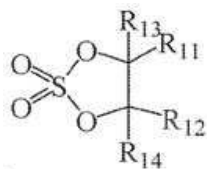
[0056] 상기 치환기가 치환된 경우, 이들의 치환기는 각각 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다: 할로젠, 알킬, 알케닐, 아릴.

[0057] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "치환" 또는 "치환된"은 1개 또는 복수 개(예를 들어 2개, 3개)의 치환기에 의해 치환된 것을 지칭한다.

[0058] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 각 성분의 함유량은 전해액의 총 중량을 기준으로 얻은 것이다.

[0059] I. 전해액

[0060] 일부 실시예에 있어서, 본 출원은 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 포함하는 전해액을 제공하되:



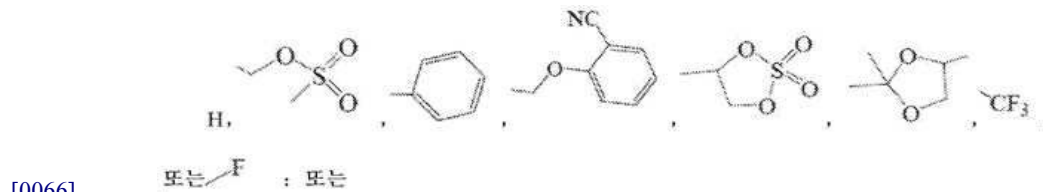
(식 I)

[0061] 여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>헤테로고리기, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 -R<sub>0</sub>-O-R기, 치환 또는 미치환된 술폰, 치환 또는 미치환된 아황산라톤, 치환 또는 미치환된 황산라톤으로부터 선택되되, 여기서, 상기 헤테로고리기 중의 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이거나; 또는 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>가 이들에 연결되는 탄소원자와 함께 5원 내지 10원의 고리형 구조를 형성하고, 상기 고리형 구조에 헤테로원자가 임의로 함유되며, 상기 헤테로원자가 O, S, N 또는 P로부터 선택되는 적어도 1종이며; 상기 고리형 구조는 포화 또는 불포화 구조일 수 있고;


[0063] 여기서, R<sub>0</sub>은 C<sub>1-6</sub>알킬렌로부터 선택되고, R은 술포닐, 메틸술포닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴 또는 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴로부터 선택되며;

[0064] 여기서, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는, R가 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기가 할로젠, 시아노, 술포닐, 메틸술포닐, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴, C<sub>6-20</sub>헤테로아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0065] 일부 실시예에 있어서, 상기 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>는 각각 독립적으로 하기 기(group)로부터 선택되며:

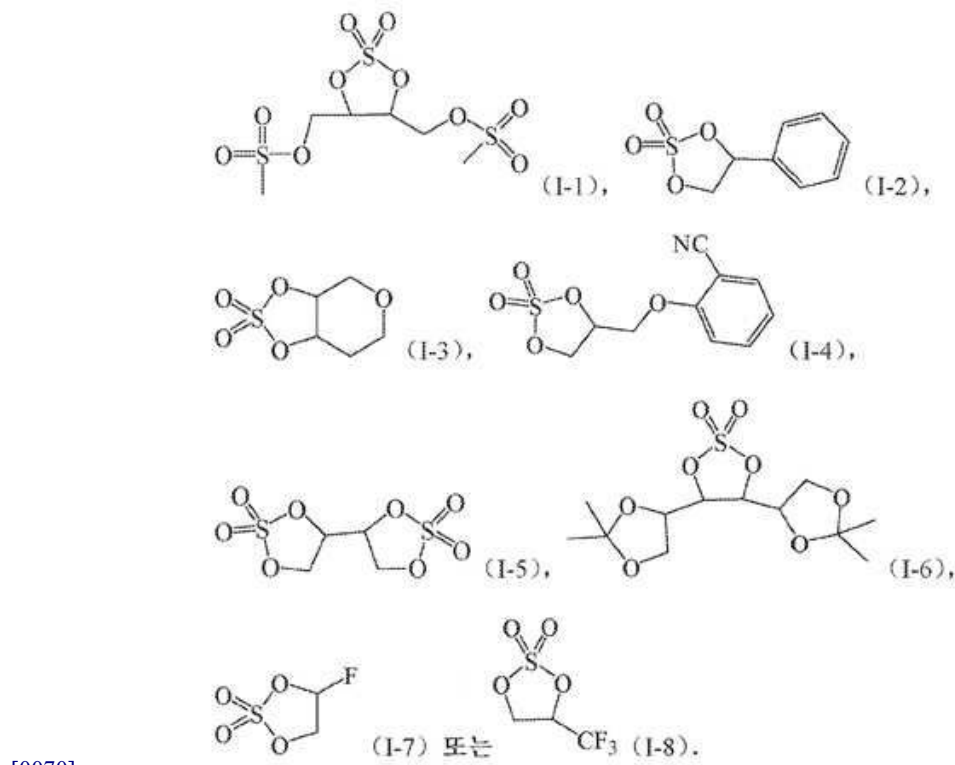


[0066]

[0067] R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>가 이들에 연결되는 탄소원자와 함께  를 형성한다.

[0068] 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (I)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, a wt%이고, a는 0.001-5이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (I)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.001 wt%, 0.005 wt%, 0.01 wt%, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.15 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%, 0.8 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 3.5 wt%, 4 wt%, 4.5 wt%, 5 wt% 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다. 상기 식 (I)의 화합물의 함유량이 해당 범위 내인 경우, 더욱 훌륭한 보호막을 형성할 수 있고, 전해액과 양극 또는 음극과의 이차 반응을 더욱 효과적으로 억제할 수 있다.

[0069] 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (I)의 화합물은 하기 화합물 중의 적어도 1종을 포함하거나 이들에서 선택된다:

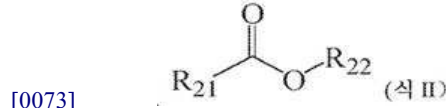


[0070]

[0071] 식 (I)의 화합물과 플루오로카르복실산에스테르의 조합에 의해 유기보호막의 안정성과 전해액의 내산화성을 충분히 발휘할 수 있고, 핫박스 성능과 과충전 성능을 효과적으로 개선할 수 있다. 이런 효과를 얻을 수 있는 구

체적인 작용 메커니즘은 명확하지 않지만, 아래와 같이 생각된다: 식 (I)의 화합물과 플루오로카르복실산에스테르과의 공동작용에 의해, 전해액 체계의 내산화성이 향상되어, 양극/음극에서의 첨가제의 막형성에 더욱 유리하게 되어, 활물질을 효과적으로 보호 가능하다. 온도가 높아짐에 따라, 활물질에 대한 유기 보호막의 보호가 점점 약해진다. 식 (I)의 화합물과 플루오로카르복실산에스테르과의 공동작용은, 화학적 발열을 효과적으로 감소하고, 전기화학 디바이스의 안전 성능을 향상시킨다.

[0072] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물은 식 (II)의 화합물을 포함하거나 이들에서 선택되되:

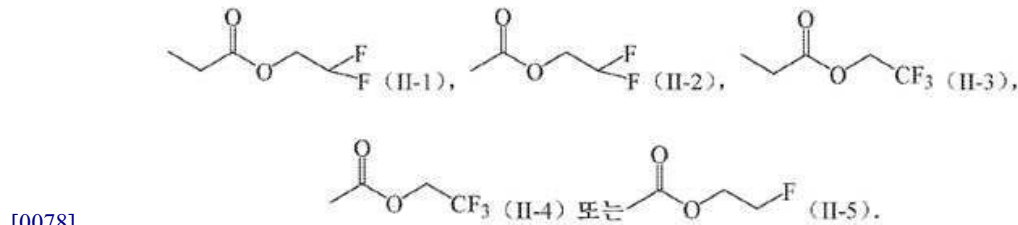


[0074] 여기서, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>아릴 또는 치환 또는 미치환된 C<sub>6-20</sub>헤테로아릴로부터 선택되고;

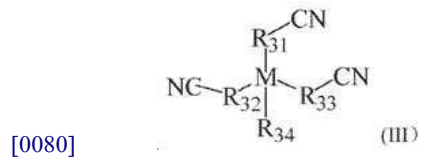
[0075] 여기서, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>가 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0076] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, b wt%이고, b는 0.05-75이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 25 wt%, 30 wt%, 35 wt%, 40 wt%, 45 wt%, 50 wt%, 55 wt%, 60 wt%, 65 wt%, 70 wt%, 75 wt% 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다. 상기 카르복실산에스테르의 함유량이 해당 범위 내인 경우, 전기화학 디바이스는 더욱 훌륭한 과충전 성능과 핫박스 성능을 갖는다.

[0077] 일부 실시예에 있어서, 상기 카르복실산에스테르 화합물은 하기 화합물 중의 적어도 1종을 포함하거나 이들 중에서 선택된다:



[0079] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 식 (III)의 화합물을 더 포함하되:



[0081] 여기서, M는 C, Si로부터 선택되는 1종이고;

[0082] R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬렌, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐렌, -R<sub>35</sub>-S-R<sub>36</sub>- 또는 -R<sub>37</sub>-O-R<sub>38</sub>로부터 선택되고, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬렌 혹은 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐렌이고;

[0083] R<sub>34</sub>는 H, 치환 또는 미치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 치환 또는 미치환된 C<sub>2-20</sub>알케닐로부터 선택되고;

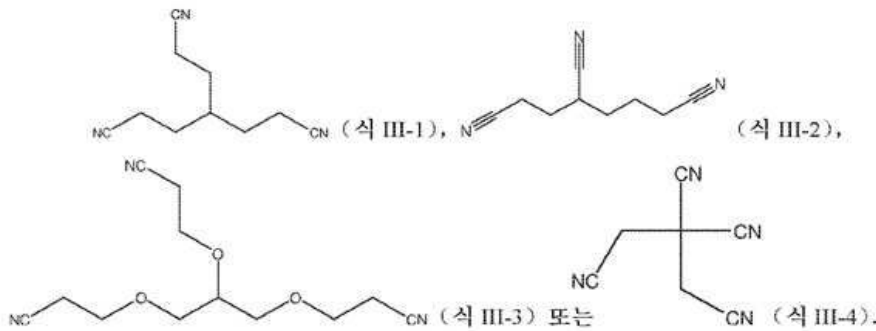
[0084] 여기서, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>37</sub> 및 R<sub>38</sub>이 각각 독립적으로 치환된 경우, 치환기는 할로젠, 시아노, C<sub>1-20</sub>알킬, C<sub>3-20</sub>사이클로알킬, C<sub>1-20</sub>알콕시, C<sub>2-20</sub>알케닐, C<sub>6-20</sub>아릴 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0085] 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 및 식 (III)의 화합물의 공동작용에 의해 전기화학 디바이스의 과

충전 성능을 더 한층 개선하는 동시에 전기화학 디바이스의 고온 저장 팽창 문제를 개선할 수 있다. 이런 효과를 얻을 수 있는 구체적인 작용 메커니즘은 명확하지 않지만, 아래와 같이 생각된다: 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 및 식 (III)의 화합물의 공동작용에 의해 전해액이 산화되는 리스크가 더 한층 감소되면서, 양극에 대한 보호가 향상되고, 양극 활물질 계면과 전해액과의 직접적인 접촉을 감소시킬 수 있으므로, 고온 저장시 전해액과 양극 활물질과의 접촉으로 인한 팽창을 감소시킬 수 있다 .

[0086] 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (III)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01 wt%-5 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 식 (III)의 화합물의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01 wt%, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 3 wt%, 3.5 wt%, 4 wt%, 4.5 wt%, 5 wt% 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다. 식 (III)의 화합물의 중량 퍼센트가 해당 범위 내인 경우, 더욱 훌륭한 과충전 성능과 더욱 훌륭한 고온 저장 성능을 얻을 수 있다.

[0087] 일부 실시예에 있어서, 식 (III)의 화합물은 하기 화합물 중의 적어도 하나를 포함하거나 이들에게서 선택된다:



[0088] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 리튬염 첨가제를 더 포함하되, 상기 리튬염 첨가제는 하기 리튬염 중 적어도 하나를 포함한다:  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ , 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로(옥살레이토)인산염, 또는 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트.

[0090] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬염 첨가제의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.001 wt%-5 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬염 첨가제의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.001 wt%, 0.005 wt%, 0.01 wt%, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 3 wt%, 3.5 wt%, 4 wt%, 4.5 wt%, 5 wt% 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다.

[0091] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 디니트릴화합물을 더 포함한다. 디니트릴화합물은 입체 장애가 상대적으로 작기 때문에, 화학식 (III)의 화합물의 막형성 결함을 보완 가능하고, 이로써, 양극 활물질에 대한 계면 보호를 향상시킬 수 있다.

[0092] 일부 실시예에 있어서, 상기 디니트릴화합물은, 숙시노니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 1,5-디시아노펜탄, 1,6-디시아노헥산, 1,7-디시아노헵탄, 1,8-디시아노옥탄, 1,9-디시아노노난, 1,10-디시아노데칸, 1,12-디시아노도데칸, 테트라메틸숙시노니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 2,4-디메틸글루타로니트릴, 2,2,4,4-테트라메틸글루타로니트릴, 1,4-디시아노펜탄, 2,5-디메틸-2,5-헥산디카르보니트릴, 2,6-디시아노헵탄, 2,7-디시아노옥탄, 2,8-디시아노노난, 1,6-디시아노데칸, 1,2-디시아노벤젠, 1,3-디시아노벤젠, 1,4-디시아노벤젠, 3,5-디옥사-헵탄디니트릴, 1,4-비스(시아노에톡시)부탄, 에틸렌글리콜 비스(2-시아노에틸)에테르, 디에틸렌글리콜 비스(2-시아노에틸)에테르, 트리에틸렌글리콜 비스(2-시아노에틸)에테르, 테트라에틸렌글리콜 비스(2-시아노에틸)에테르, 3,6,9,12,15,18-헥사옥사아이크산디니트릴, 1,3-비스(2-시아노에톡시)프로판, 1,4-비스(2-시아노에톡시)부탄, 1,5-비스(2-시아노에톡시)펜탄 및 에틸렌글리콜 비스(4-시아노부틸)에테르, 1,4-디시아노-2-부텐, 1,4-디시아노-2-메틸-2-부텐, 1,4-디시아노-2-에틸-2-부텐, 1,4-디시아노-2,3-디메틸-2-부텐, 1,4-디시아노-2,3-디에틸-2-부텐, 1,6-디시아노-3-헥센, 1,6-디시아노-2-메틸-3-헥센, 1,6-디시아노-2-메틸-5-메틸-3-헥센을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0093] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 0.1 wt%-15 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 0.1 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 0.5 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴

화합물의 중량 퍼센트는 2 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 4 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 15 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 10 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 디니트릴화합물의 중량 퍼센트는 8 wt%보다 작거나 같다.

- [0094] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 고리형 에테르를 더 포함한다. 고리형 에테르는 양극/음극에서 모두 막형성 가능하고, 전해액과 활물질과의 반응을 감소시킬 수 있다.
- [0095] 일부 실시예에 있어서, 상기 고리형 에테르는, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 디메톡시프로판포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0096] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 고리형 에테르의 중량 퍼센트는 0.1 wt%-10 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 고리형 에테르의 중량 퍼센트는 0.1 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 고리형 에테르의 중량 퍼센트는 0.5 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 고리형 에테르의 중량 퍼센트는 2 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 고리형 에테르의 중량 퍼센트는 5 wt%보다 작거나 같다.
- [0097] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 사슬형 에테르를 더 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 사슬형 에테르는, 디메톡시메탄, 1,1-디메톡시메탄, 1,2-디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 1,1-디에톡시메탄, 1,2-디에톡시메탄, 에톡시메톡시메탄, 1,1-에톡시메톡시메탄, 1,2-에톡시메톡시메탄을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0098] 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.1 wt%-10 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.5 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 3 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 10 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 사슬형 에테르의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 5 wt%보다 작거나 같다.
- [0099] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 인함유유기용매를 더 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매는, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디메틸에틸포스페이트, 메틸디에틸포스페이트, 에틸렌에틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트, 트리스(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필)포스페이트를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0100] 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.1 wt%-10 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.1 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.5 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 3 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 인함유유기용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 5 wt%보다 작거나 같다.
- [0101] 일부 실시예에 있어서, 상기 전해액은 방향족 불소함유용매를 더 포함한다. 방향족 불소함유용매는 급속히 막을 형성하여, 활물질을 보호할 수 있고, 또한 불소함유재료은 활물질에 대한 전해액의 침윤성을 향상시킬 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매는, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 트리플루오로벤젠, 테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리플루오로메틸벤젠을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0102] 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 wt%-10 wt%이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.5 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 크거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 2 wt%보다 작거나 같다.

량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 4 wt%보다 작거나 같다. 일부 실시예에 있어서, 상기 방향족 불소함유용매의 중량 퍼센트는 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 8 wt%보다 작거나 같다.

[0103] II. 전해질

[0104] 본 출원의 실시예에 따른 전해액에서 사용되는 전해질은 종래 기술에서 공지된 전해질일 수 있되, 전해질은, 무기리튬염, 예컨대,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  등; 불소함유 유기리튬염, 예컨대,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ , 고리형 리튬 1,3-헥사플루오로프로판디술폰포닐이미드, 고리형 리튬 1,2-테트라플루오로에탄디술폰포닐이미드,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ; 디카르복실산착물함유 리튬염, 예컨대, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트, 리튬 트리스(옥살라토)인산염, 리튬 디플루오로비스(옥살라토)인산염, 리튬 테트라플루오로(옥살라토)인산염 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 전해질은 단독으로 1종 사용할 수도 있고, 동시에 2종 또는 2종 이상을 사용할 수도 있다. 예컨대, 일부 실시예에 있어서, 전해질은  $\text{LiPF}_6$ 과  $\text{LiBF}_4$ 의 조합을 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 전해질은  $\text{LiPF}_6$  또는  $\text{LiBF}_4$  등 무기리튬염과  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  등 불소함유 유기리튬염의 조합을 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 전해질의 농도는 0.8-3mol/L의 범위 내, 예컨대, 0.8-2.5mol/L의 범위 내, 0.8-2mol/L의 범위 내, 1-2mol/L의 범위 내, 0.5-1.5mol/L, 0.8-1.3mol/L, 0.5-1.2mol/L이고, 또한 예를 들어 1mol/L, 1.15mol/L, 1.2mol/L, 1.5mol/L, 2mol/L 또는 2.5mol/L이다.

[0105] III. 전기화학 디바이스

[0106] 본 출원의 전기화학 디바이스는 전기화학 반응이 일어나는 모든 디바이스를 포함하되, 그의 구체적인 예로는, 모든 종류의 1차전지, 2차전지, 연료전지, 태양전지 또는 커패시터를 포함한다. 특히, 해당 전기화학 디바이스는 리튬 2차전지로서, 리튬금속 2차전지, 리튬이온 2차전지, 리튬 중합체 2차전지 또는 리튬이온중합체 2차전지를 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 본 출원의 전기화학 디바이스는 금속이온을 흡장/방출 가능한 양극 활물질이 들어 있는 양극과 금속이온을 흡장/방출 가능한 음극 활물질이 들어 있는 음극이 구비된 전기화학 디바이스에 있어서, 본 출원의 상술한 어느 한 실시예에 따른 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 디바이스이다.

[0107] 1. 전해액

[0108] 본 출원의 전기화학 디바이스에서 사용되는 전해액은 본 출원의 상술한 어느 한 실시예에 따른 전해액이다.

[0109] 일부 실시예에 있어서, 본 출원의 전기화학 디바이스의 전해액은 구리이온을 더 포함하되, 여기서, 상기 구리이온의 함유량은 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01-50ppm이다. 일부 실시예에 있어서, 상기 구리이온의 함유량은 상기 전해액의 총 중량을 기준으로, 0.01ppm, 0.05ppm, 0.1ppm, 0.5ppm, 1ppm, 2ppm, 3ppm, 4ppm, 5ppm, 7ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm, 30ppm, 35ppm, 40ppm, 45ppm, 50ppm 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다.

[0110] 또한, 본 출원의 전기화학 디바이스에서 사용되는 전해액은 본 출원의 취지에 벗어나지 않는 범위 내의 기타 전해액을 더 포함할 수도 있다.

[0111] 2. 음극

[0112] 본 출원의 전기화학 디바이스에서 사용되는 음극의 재료, 구성 및 그의 제조방법은 종래 기술에서 개시된 모든 기술을 포함 가능하다. 일부 실시예에 있어서, 음극은 미국 특허출원 US9812739B에 기재된 음극이고, 그의 전부 내용은 참조로서 본 출원에 인용된다.

[0113] 일부 실시예에 있어서, 음극은 집전체와 해당 집전체 위에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다. 음극 활물질은 리튬이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션하는 재료를 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 리튬이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션하는 재료는 탄소재료를 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 탄소재료는 리튬이온 충전식 전지에서 일반적으로 사용되는 임의의 탄소기반 음극 활물질일 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 탄소재료는, 결정성 탄소, 비결정성 탄소 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 결정성 탄소는 비정질적인 것, 시트형, 작은 시트형, 구형 혹은 섬유상 천연흑연 또는 인조흑연일 수 있다. 비정

질 탄소는 소프트카본, 하드카본, 메조페이즈피치 탄화물, 소성코크스 등일 수 있다.

- [0114] 일부 실시예에 있어서, 음극 활물질층은 음극 활물질을 함유한다. 일부 실시예에 있어서, 음극 활물질은, 리튬 금속, 구조화된 리튬금속, 천연흑연, 인조흑연, 메소카본마이크로비즈(MCMB), 하드카본, 소프트카본, 규소, 규소-탄소 복합체, Li-Sn합금, Li-Sn-O합금, Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>, 스피넬 구조의 리튬화 TiO<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li-Al합금 또는 이들의 임의의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0115] 음극에 규소탄소 화합물이 포함된 경우, 음극 활물질의 총 중량을 기준으로, 규소:탄소=1:10-10:1이고, 규소탄소 화합물의 중위직경 Dv50은 0.1 μm-100 μm이다.
- [0116] 음극에 합금재료가 포함된 경우, 증착법, 스퍼터링법, 도금법 등의 방법으로 음극 활물질층을 형성 가능하다. 음극에 리튬금속이 포함된 경우, 음극 활물질층은 예컨대, 볼힌지(ball-hinge) 모양의 도전성 골격과 도전성 골격에 분산된 금속 입자로 형성된다. 일부 실시예에 있어서, 볼힌지 모양의 도전성 골격은 5%-85%의 공극율을 가질 수 있다. 일부 실시예에 있어서, 리튬금속 음극 활물질층에는 보호층도 설치 가능하다.
- [0117] 일부 실시예에 있어서, 음극 활물질층은 점착제를 더 포함하고, 또한 선택적으로 도전재를 포함한다. 점착제는 음극 활물질의 입자 간의 결합 및 음극 활물질과 집전체과의 결합을 향상시킨다. 일부 실시예에 있어서, 점착제는, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리염화비닐, 카르복실화된 폴리염화비닐, 폴리불화비닐, 에틸렌옥사이드가 함유된 중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌 부타디엔 고무, 아크릴화(에스테르화)된 스티렌 부타디엔 고무, 에폭시 수지, 나일론 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0118] 일부 실시예에 있어서, 도전재는, 탄소기반 재료, 금속기반 재료, 도전성 중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 실시예에 있어서, 탄소기반 재료는 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 일부 실시예에 있어서, 금속기반 재료는 금속분말, 금속섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은으로부터 선택된다. 일부 실시예에 있어서, 도전성 중합체는 폴리페닐렌 유도체이다.
- [0119] 일부 실시예에 있어서, 집전체는, 구리박, 니켈박, 스테인리스강박, 티타늄박, 발포 니켈, 발포 구리, 도전성 금속으로 피복된 중합체기재와 이들의 임의의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0120] 음극은 해당 분야에서 공지된 제조 방법으로 제조 가능하다. 예컨대, 음극은 하기 방법에 의해 얻을 수 있다: 용매에 활물질, 도전재 및 점착제를 혼합하여, 활물질 조성물을 제조하고, 해당 활물질 조성물을 집전체에 코팅한다. 일부 실시예에 있어서, 용매는 물 등을 포함 가능하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0121] 3. 양극
- [0122] 본 출원의 전기화학 디바이스에서 사용되는 양극의 재료는 해당 분야에서 공지된 재료, 구조 및 제조 방법으로 제조 가능하다. 일부 실시예에 있어서, US9812739B에 기재된 기술을 이용하여 본 출원의 양극을 제조 가능하되, 이의 전부 내용은 참조로서 본 출원에 인용된다.
- [0123] 일부 실시예에 있어서, 양극은 집전체과 해당 집전체 위에 위치하는 양극 활물질층을 포함한다. 양극 활물질은 리튬이온을 가역적으로 인터칼레이션과 디인터칼레이션하는 적어도 1종의 리튬화 삽입(intercalation) 화합물이다. 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질은 복합산화물을 포함한다. 일부 실시예에 있어서, 해당 복합산화물은 리튬, 그리고, 코발트, 망간 및 니켈로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유한다.
- [0124] 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질은 리튬 코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈코발트망간(NCM) 3원계재료, 리튬 인산철(LiFePO<sub>4</sub>), 리튬 망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0125] 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질은 그의 표면에 코팅층을 갖거나, 코팅층을 가진 다른 화합물과 혼합할 수 있다. 해당 코팅층은 코팅된 원소의 산화물, 코팅된 원소의 수산화물, 코팅된 원소의 하이드록시산화물, 코팅된 원소의 옥시카보네이트 및 코팅된 원소의 하이드록시카보네이트로부터 선택되는 적어도 1종의 코팅된 원소의 화합물을 포함 가능하다. 코팅층에 사용되는 화합물은 비결정성 또는 결정성일 수 있다.
- [0126] 일부 실시예에 있어서, 코팅층에 함유하는 코팅된 원소는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, F 또는 이들의 임의의 조합을 포함 가능하다. 양극 활물질의 성능에 불리한 영향이 미치지 않는 방법이라면, 임의의 방법으로 코팅층을 설치 가능하다. 예컨대, 해당 방법은 스프레이 코팅, 디핑 코팅 등과 같

은, 해당 분야에서 공지된 임의의 코팅 방법을 포함 가능하다.

- [0127] 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질은 Ti 원소를 포함하고, 상기 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로, 상기 Ti 원소의 함유량은  $t \times 10^2$  ppm이고, t는 2-10이면서,  $(a+b)/t \leq 35$ 에 만족된다.
- [0128] 일부 실시예에 있어서, t는 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다.
- [0129] 일부 실시예에 있어서,  $(a+b)/t$ 는 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 1, 0.5, 0.4, 0.3 또는 이들 수치 중 임의의 두 수치의 조합에 의해 이루어진 범위이다.
- [0130] 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질층은 점착제를 더 포함하고, 또한 선택적으로 도전재를 포함한다. 점착제는 양극 활물질의 입자 간의 결합을 향상시키고, 또한 양극 활물질과 집전체와의 결합을 향상시킨다.
- [0131] 일부 실시예에 있어서, 점착제는, 폴리비닐알코올, 하이드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리염화비닐, 카르복실화폴리염화비닐, 폴리불화비닐, 에틸렌옥사이드 함유중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌 부타디엔 고무, 아크릴화(에스테르화)된 스티렌 부타디엔 고무, 에폭시수지, 나일론 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0132] 일부 실시예에 있어서, 도전재는, 탄소기반 재료, 금속기반 재료, 도전성 중합체과 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 실시예에 있어서, 탄소기반 재료는 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 일부 실시예에 있어서, 금속기반 재료는 금속 분말, 금속섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은으로부터 선택된다. 일부 실시예에 있어서, 도전성 중합체는 폴리페닐렌 유도체이다.
- [0133] 일부 실시예에 있어서, 집전체는 알루미늄일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0134] 양극은 해당 분야에서 공지된 제조 방법으로 제조 가능하다. 예컨대, 양극은 하기 방법에 얻을 수 있다: 용매에 활물질, 도전재 및 점착제를 혼합하여, 활물질 조성을 제조하고, 해당 활물질 조성을 집전체에 코팅한다. 일부 실시예에 있어서, 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 포함 가능하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0135] 일부 실시예에 있어서, 양극은 리튬전이금속계 화합물 분말과 바인더를 포함하는 양극 활물질층을 사용하여 집전체 위에 양극재료를 형성하여 제조한다.
- [0136] 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질층은 일반적으로 하기의 수업을 통해 제작 가능하다: 양극재료와 바인더(수요에 따라 사용되는 도전재와 증점제 등)를 건식 혼합하여 시트 형태로 만들고, 얻어진 시트를 양극집전체에 압착하거나, 액체 매체에 이런 재료를 용해 또는 분산시켜 슬러리 형태로 만들어, 양극 집전체에 코팅하고 건조시킨다. 일부 실시예에 있어서, 양극 활물질층의 재료는 해당 분야에서 공지된 임의의 재료를 포함한다.
- [0137] 4, 분리막
- [0138] 일부 실시예에 있어서, 본 출원의 전기화학 디바이스는 단락을 방지하기 위하여, 양극과 음극 사이에 분리막을 설치한다. 본 출원의 전기화학 디바이스에서 사용되는 분리막의 재료와 형태는 종래 기술에서 개시된 임의의 기술일 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시예에 있어서, 분리막은 본 출원에 따른 전해액에 대해 안정적인 재료로 형성된 중합체 또는 무기물 등을 포함한다.
- [0139] 예컨대, 분리막은 기재층과 표면처리층을 포함 가능하다. 기재층은 다공질 구조를 갖는 부직포, 막 또는 복합막이고, 기재층의 재료는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리이미드로부터 선택되는 적어도 1종이다. 구체적으로, 폴리프로필렌 다공질막, 폴리에틸렌 다공질막, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에틸렌 부직포 또는 폴리프로필렌-폴리에틸렌-폴리프로필렌 다공질복합막을 선택하여 사용 가능하다.
- [0140] 기재층의 적어도 한 표면에 표면처리층이 설치되어 있고, 표면처리층은 중합체층 또는 무기물층일 수도 있고, 혼합중합체와 무기물로 형성된 층일 수도 있으며, 기재층의 두께와 표면처리층의 두께와의 비는 1:1 내지 20:1이고, 기재층의 두께는 4  $\mu$ m 내지 14  $\mu$ m, 표면처리층의 두께는 1  $\mu$ m 내지 5  $\mu$ m이다.
- [0141] 무기물층은 무기 입자와 바인더를 포함하고, 무기 입자는 산화알루미늄, 산화규소, 산화마그네슘, 산화티타늄, 산화하프늄, 산화주석, 이산화세륨, 산화니켈, 산화아연, 산화갈륨, 산화지르코늄, 산화이트륨, 탄화규소, 베마이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화갈륨과 황산바륨으로부터 선택되는 1종 또는 어느 몇 종의 조합이다. 바인더는 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리아미드, 폴리아크틸로

니트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리헥사플루오로프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 어느 몇 종의 조합이다. 중합체층에는 중합체가 포함되고, 중합체의 재료는 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴레이트중합체, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리불화비닐리덴 또는 폴리(불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌)중의 적어도 1종을 포함한다.

[0142] IV, 응용  
 [0143] 본 출원의 실시예에 따른 전해액에 의하면, 전지의 저장임피던스, 상온 저장 용량 유지율, 그리고 사이클 성능, 고온 저장 성능, 과충전 성능 및 핫박스 성능을 향상시키는데 사용될 수 있고, 전기화학 디바이스를 포함하는 전자 디바이스에 적용된다.

[0144] 본 출원의 전기화학 디바이스의 용도로는 노트북, 펜 입력 컴퓨터, 모바일 컴퓨터, 전자책 플레이어, 휴대용 전화기, 휴대용 팩스, 휴대용 복사기, 휴대용 프린터, 헤드셋, 비디오, 액정 TV, 휴대용 청소기, 휴대용 CD 플레이어, 미니디스크, 송수신기, 전자 메모장, 계산기, 메모리 카드, 휴대용 녹음기, 라디오, 백업 전원 공급 장치, 모터, 자동차, 오토바이, 전동 자전거, 자전거, 조명 장비, 장난감, 게임기, 시계, 전동 공구, 선풍등, 카메라, 가정용 대용량 축전지 및 리튬이온 커패시터 등과 같은 공지된 다양한 용도에 사용될 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0145] 아래에 리튬이온 전지를 예로, 본 출원의 전해액을 제조하는 구체적인 실시예 및 전기화학 디바이스에 대한 테스트 방법을 결합하여 본 출원의 리튬이온 전지의 제조와 효능을 설명하되, 당업자라면, 본 출원에서 설명되는 제조 방법은 단지 예시일 뿐, 기타 모든 적합한 제조 방법도 모두 본 출원의 범위 내에 있다는 것을 이해할 것이다.

[0146] 비록, 상술에서 리튬이온 전지를 예로 설명하였으나, 당업자라면, 본 출원을 읽은 후, 본 출원의 양극 재료는 다른 적합한 전기화학 디바이스에도 사용될 수 있음을 상상할 수 있다. 이러한 전기화학 디바이스는 전기화학 반응이 일어나는 모든 디바이스를 포함하되, 그의 구체적인 예로는, 모든 종류의 1차전지, 2차전지, 연료전지, 태양전지 또는 커패시터를 포함한다. 특히, 해당 전기화학 디바이스는 리튬 2차전지이고, 리튬금속 2차전지, 리튬이온 2차전지, 리튬 중합체 2차전지 또는 리튬이온중합체 2차전지를 포함한다.

[0147] 실시예

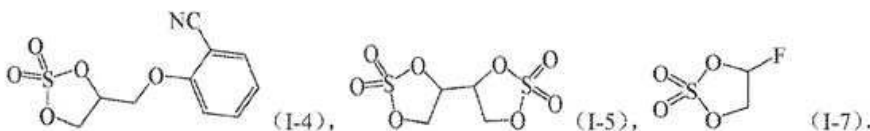
[0148] 아래에, 실시예와 비교예를 예시하여, 본 출원을 더 상세하게 설명하나, 본 출원의 취지에 벗어나지 않는 한, 본 출원은 이들의 실시예에 의해 한정되지 않는다.

[0149] 1, 리튬이온 전지의 제조

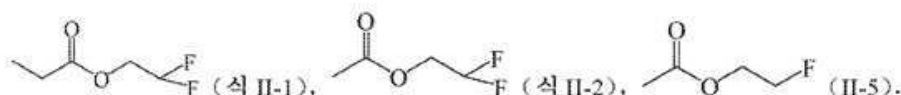
[0150] 1) 전해액의 제조:

[0151] 함유량 <10ppm인 아르곤가스 분위기의 글러브 박스 내에서, 에틸렌카보네이트(약자는 EC), 디에틸카보네이트(약자는 DEC), 프로필렌카보네이트(약자는 PC)를 3:4:3의 중량비로 균일하게 혼합한 다음, 상기 혼합된 용매에 충분히 건조된 리튬염 LiPF<sub>6</sub>을 용해시켜 기초 전해액을 얻는다. 여기서, 기초 전해액 중 LiPF<sub>6</sub>의 농도는 1mol/L이다. 기초 전해액에 아래 각 표에 표시된 상이한 함유량의 재료를 가하여 상이한 실시예와 비교예의 전해액을 얻는다. 아래에 설명되는 전해액 중 각 재료의 함유량은 모두 전해액의 총 중량을 기준으로 산출된 것이다.

[0152] 식 (I)의 화합물의 예는 아래와 같다:

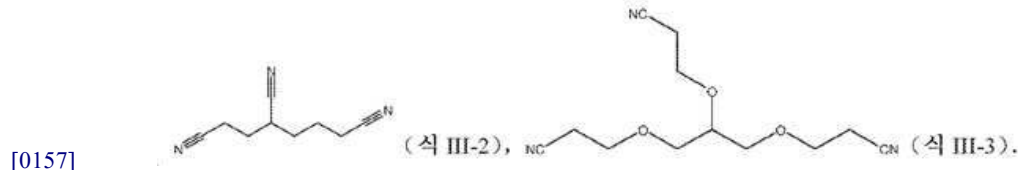


[0153] 카르복실산에스테르 화합물의 예는 아래와 같다:  
 [0154]



[0155]

[0156] 식 (III)의 화합물의 예는 아래와 같다:



[0157] 2)양극의 제조:

[0159] 적당 량의 N-메틸피롤리돈(약자는 NMP)용매에 Ti 원소를 함유하는 양극 활물질인 리튬 코발트산화물 (분자식은  $\text{LiCoO}_2$ )과 아세틸렌블랙, 바인더인 폴리불화비닐리덴(약자는 PVDF)을 중량비 96:2:2로 혼합하여 충분히 교반하여, 균질화된 양극 슬러리를 형성하고; 해당 슬러리를 양극 집전체인 Al박 위에 코팅하고, 건조시키고, 냉간 압축시켜, 양극 활물질층을 얻으며, 그 다음에 시트 절단, 탭 용접을 거쳐, 양극을 얻는다. 여기서, 양극 활물질인 리튬 코발트산화물에 Ti 원소가 함유되어 있고, 달리 명시하지 않는 한, 아래의 실시예와 비교예에 있어서, 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로, Ti 원소의 함유량은 400ppm이다.

[0160] 아래에, 예시를 통해, 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로 산출한 Ti 원소 함유량이 400ppm에 만족되는 양극 활물질인 리튬 코발트산화물의 제조 방법을 설명한다:  $\text{CoCl}_2$ 과  $\text{TiCl}_4$ 를 각각 수용액으로 조제하고, 이들을 활물질의 몰비가 1:n( $0 \leq n \leq 0.00081787$ )인 비율에 따라 혼합시키고,  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCO}_3$ 용액을 가하여 혼합물의 pH 값을 10.5로 조정하여, 침전물질을 얻는다. 얻어진 침전물질을 400℃에서 5h 소성하여, Ti 원소를 함유하는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 을 얻는다. 얻어진  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 과  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 몰비가 2:3.15인 비율에 따라 균일하게 혼합시킨 후, 1000℃의 온도에서 8h 소성하여  $\text{LiCoO}_2$ 를 얻는다. 얻어진  $\text{LiCoO}_2$ 를 몰비가 1:( $0.00081787-n$ )인 배합 비율에 따라  $\text{TiO}_2$ 를 가하여 균일하게 혼합시키고, 균일하게 혼합시킨 물질을 800℃에서 8h 소성하여, Ti 원소를 함유하는 양극 활물질인 리튬 코발트산화물 (분자식은  $\text{LiCoO}_2$ )을 얻는다.

[0161] 3)음극의 제조:

[0162] 적당량의 탈이온수 용매에 음극 활물질인 흑연, 도전제인 아세틸렌블랙, 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(약자는 SBR), 중점제인 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(약자는 CMC)을 중량비 95:2:2:1에 따라 혼합시켜 충분히 교반하여, 균질화된 음극 슬러리를 형성한다. 해당 슬러리를 음극 집전체인 Cu박 위에 코팅하고, 건조시키고, 냉간 압축시켜, 음극 활물질층을 얻으며, 그 다음에 시트 절단, 탭 용접을 거쳐, 음극을 얻는다.

[0163] 4)분리막: 7.5μm-8.5μm의 폴리에틸렌(PE)다공질 중합체 박막을 기재로 하고, 기재 위에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자층이 있고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자층의 두께가 2μm-4μm이다.

[0164] 5)리튬이온 전지의 제조: 분리막이 양극과 음극 사이에 위치하여 분리 작용을 발휘하도록 양극, 분리막, 음극을 순서대로 적층하고 권취하여, 외부 포장박 내에 두고, 상기 제조한 전해액을 건조된 전지 내로 주입하고, 진공 밀봉 포장, 정치, 포메이션, 성형 등 공정을 거치면, 리튬이온 전지의 제조가 바로 완료된다. 리튬이온 전지의 전해액에는 Cu 이온이 함유되고, 달리 명시하지 않는 한, 아래의 실시예와 비교예에 있어서 Cu이온의 함유량은 4ppm이다.

[0165] 2, 리튬이온 전지의 성능 테스트 방법

[0166] 1)과충전 테스트:

[0167] 전지를 0.5C의 전류로 3.0V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 3C의 전류로 6.5V까지 충전시키고, 6.5V 전압에서 1h동안 정전압 충전한다. 발화, 폭발이 일어나지 않으면, 테스트 통과(pass)로 기록한다. 각 조에 전지 5개 씩 테스트하고, 테스트를 통과한 전지수를 기록한다.

[0168] 2)핫박스 테스트:

[0169] 전지를 0.5C의 전류로 3.0V까지 방전시키고, 5분간 휴식한 후, 0.5C의 전류로 4.4V까지 충전시키고, 4.4V 전압에서 정전압으로 0.05C까지 충전한다. 풀 충전된 전지를 140℃의 핫박스에서 정온도로 60min 방치한다. 폭발이 일어나지 않으면, 테스트 통과(pass)로 기록한다. 고온 박스의 특정 위치에서, 각 조에 전지 5개 씩 테스트하고, 테스트를 통과한 전지수를 기록한다.

[0170] 3)저장 팽창 테스트:

[0171] 25℃에서 전지를 0.5C의 전류로 4.4V까지 방전시킨 다음, 0.5C의 전류로 4.4V까지 충전시키고, 4.4V에서 전류가 0.05C될 때까지 정전압 충전시켜, 평판 경압력 두께 측정기(sheet shickness meter)를 사용하여 700g의 압력으로 만충전된 경우 전지의 두께를 테스트하여  $a_1$ 로 기록한다. 전지를 60℃의 오븐에 방치하고, 60℃의 저장 조건에서 21일(21d) 저장하고, 21일 후의 두께를 테스트하여  $b_1$ 로 기록하되, 전지의 두께 팽창율의 계산 공식은 아래와 같다:

[0172]  $(b_1 - a_1) / a_1 \times 100\%$ .

[0173] 4)저장임피던스 테스트:

[0174] 25℃에서 전지를 0.5C의 전류로 4.4V까지 방전시킨 다음, 0.5C의 전류로 4.4V까지 충전시키고, 4.4V에서 전류가 0.05C될 때까지 정전압 충전시킨 후, 전지를 60℃의 오븐에 방치하고, 60℃의 저장 조건에서 21일 저장하고, 저항을 측정기를 사용하여 저장 후의 저항 값을 모니터링하고, 기록한다.

[0175] 3, 리튬이온 전지의 물리화학적 테스트 방법

[0176] 1) Cu이온 테스트

[0177] 전지를 0.5C의 전류로 2.8V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 0.05C의 전류로 2.8V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 0.01C의 전류로 2.8V까지 방전시킨다. 방전 완료된 전지의 외층의 알루미늄 플라스틱 필름을 제거한다. 원심분리기로 리튬이온 전지 내의 전해액을 원심 분리한다. 원심분리된 전해액을 분취하고, 샘플을 번호가 매겨진 소화 탱크에 두고 전자저울을 사용하여 0.0001g로 정확하게 칭량하고, 샘플 중량을  $c(c \leq 10)$ g로 기록한다. 진한  $HNO_3$ (질량분율이 68%) 10mL를 천천히 가하고, 내벽에 있는 샘플을 탱크 바닥부로 씻어내리고, 소화 탱크를 가볍게 흔든다. 소화 탱크 외면의 물방울을 무진지로 깨끗이 닦아주고, 산제거장치에 넣어 180℃에서 20분간 소화시킨다. 용액이 증발하여 1ml 내지 2ml로 되면, 소화 탱크를 탈착시켜 실온으로 냉각시키고, 초순수로 소화 탱크를 3번 세척하고, 세척한 후, 액체를 50ml의 플라스틱 부피플라스크에 부어 넣고, 부피를 채우고 균일하게 흔든다. 플라즈마 방출 분광계(ICP)를 사용하여 표준곡선법으로 샘플에 대해 테스트를 수행하고, 테스트 샘플의 농도를  $p_1$  g/ml로 기록한다. Cu이온의 산출결과는 아래와 같다:

[0178]  $(p_1 \times 50) / c$ .

[0179] 2)Ti 원소 테스트

[0180] 전지를 0.5C의 전류로 2.8V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 0.05C의 전류로 2.8V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 0.01C의 전류로 2.8V까지 방전시키고, 5분간 휴식하고, 0.01C의 전류로 방전을 3번 반복한다. 깨끗한 글러브를 끼고 전지를 분해하고, 양극과 음극을 서로 접촉되지 않게 조심스럽게 분리시킨다. 글러브 박스에서, 양극을 고순도 DMC(디메틸카보네이트, 순도  $\geq 99.99\%$ )에 10분간 침지시킨후, 꺼내어 30분간 건조시킨다. (DMC용량:  $> 15ml / 1540mm^2$  웨이퍼 면적). 건조한 환경속에서, 세라믹 스크레이퍼를 사용하여 분말  $> 0.4g$ 을 긁어내어, 칭량용 종이로 싸놓는다. 전자 저울을 사용하여 0.0001g로 정확하게 칭량하고, 샘플 중량을  $d(d \leq 0.4)$ g로 기록한다. 진한 질산과 진한 염산의 질량비가 1:1인 왕수 10mL를 천천히 가하고, 내벽에 있는 샘플을 탱크 바닥부로 씻어내리고, 소화 탱크를 가볍게 흔든다. 소화 탱크 외면의 물방울을 무진지로 깨끗이 닦아주고, 소화 장치를 장착하고, 마이크로파 소화기에 설치한다. 소화 탱크를 탈착하고, 초순수로 덮개를 3번 세척하고, 세척액을 소화 탱크에 넣는다. 샘플 용액을 흔들면서, 천천히 누두에 부어 부피플라스크로 흘러내리게 하고, 소화 탱크를 3번 세척하고, 부피 100ml가 되도록 하고, 균일하게 흔든다. 플라즈마 방출 분광계(ICP)를 사용하여 표준 곡선법으로 샘플에 대해 테스트를 수행하고, 테스트 샘플의 농도를  $p_2$  g/ml로 기록한다. Ti 이온의 산출결과는 아래와 같다:

[0181]  $(p_2 \times 100) / d$ .

[0182] A, 상기 제조 방법에 따라 실시예 1.1-1.19 및 비교예 1.1-1.4의 전해액과 리튬이온 전지를 제조하되, 여기서, 전해액 중 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물의 함유량은 표 1-1에서 표시한 바와 같다.

[0183] [표 1-1]

번호	식 (I)의 화합물(wt%)			카르복실산에스테르 화합물(wt%)		
	I-4	I-5	I-7	II-1	II-2	III-5
실시예 1.1	—	0.1	—	—	5	—
실시예 1.2	—	0.2	—	—	5	—
실시예 1.3	—	0.3	—	—	5	—
실시예 1.4	—	0.5	—	—	5	—
실시예 1.5	—	0.7	—	—	5	—
실시예 1.6	—	1	—	—	5	—
실시예 1.7	—	2	—	—	5	—
실시예 1.8	—	3	—	—	5	—
실시예 1.9	—	0.5	—	—	1	—
실시예 1.10	—	0.5	—	—	3	—
실시예 1.11	—	0.5	—	—	10	—
실시예 1.12	—	0.5	—	—	15	—
실시예 1.13	—	0.5	—	—	20	—
실시예 1.14	—	0.5	—	—	30	—
실시예 1.15	—	0.5	—	—	70	—
실시예 1.16	0.5	—	—	10	—	—
실시예 1.17	0.5	—	—	—	—	10
실시예 1.18	—	—	0.5	10	—	—
실시예 1.19	—	—	0.5	—	—	10
비교예 1.1	—	0.5	—	—	—	—
비교예 1.2	—	—	—	—	10	—
비교예 1.3	—	5	—	—	—	—
비교예 1.4	—	—	—	—	80	—

[0184]

[0185] 여기서, "-"는 해당 재료를 첨가하지 않았음을 의미한다.

[0186] 표1-2는 실시예 1.1-1.19 과 비교예 1.1-1.4의 리튬이온 전지에 대한 과충전 테스트, 핫박스 테스트의 테스트 결과를 표시한다.

[0187] [표 1-2]

번호	과충전 테스트 (3C/6.5V)	핫박스 테스트 (140°C-60min)
실시예 1.1	4/5 통과	4/5 통과
실시예 1.2	4/5 통과	4/5 통과
실시예 1.3	5/5 통과	5/5 통과
실시예 1.4	5/5 통과	5/5 통과
실시예 1.5	5/5 통과	5/5 통과
실시예 1.6	5/5 통과	5/5 통과
실시예 1.7	5/5 통과	5/5 통과
실시예 1.8	5/5 통과	5/5 통과

[0188]

실시에 1.9	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.10	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.11	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.12	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.13	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.14	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.15	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.16	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.17	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.18	5/5 통과	5/5 통과
실시에 1.19	5/5 통과	5/5 통과
비교예 1.1	0/5 통과	0/5 통과
비교예 1.2	1/5 통과	1/5 통과
비교예 1.3	1/5 통과	1/5 통과
비교예 1.4	2/5 통과	2/5 통과

[0189]

[0190]

실시에 1.1-1.19와 비교예 1.1-1.4의 테스트 결과에서 보다시피, 전해액에 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 동시에 가함으로써 리튬이온 전지의 과충전 성능과 핫박스 성능을 현저히 개선할 수 있다.

[0191]

B, 상기 제조 방법에 따라 실시예 1.11과 실시예 2.1-2.12의 전해액과 리튬이온 전지를 제조하되, 여기서, 전해액 중 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 및 식 (III)의 화합물의 함유량은 표 2-1에 표시한 바와 같다. 또한, 표 2-1은 실시예 1.11과 실시예 2.1-2.12의 리튬이온 전지에 대한 과충전 테스트와 저장 팽창 테스트의 테스트 결과를 표시한다.

[0192]

[표 2-1]

번호	화합물 I-5 (wt%)	화합물 II-2(wt%)	식 (III)의 화합물 (wt%)		과충전 테스트 (3C/6.5V)	저장팽창율 (60°C-21d)
			III-2	III-3		
실시에 1.11	0.5	10	—	—	5/5 통과	7.50%
실시에 2.1	0.5	10	1	—	5/5 통과	6.50%
실시에 2.2	0.5	10	3	—	5/5 통과	5.00%
실시에 2.3	0.5	10	—	1	5/5 통과	6.50%
실시에 2.4	0.5	10	—	3	5/5 통과	5.00%
실시에 2.5	0.3	5	2	—	5/5 통과	6.20%
실시에 2.6	0.5	15	2	—	5/5 통과	5.80%
실시에 2.7	0.5	20	2	—	5/5 통과	5.70%
실시에 2.8	0.3	20	2	—	5/5 통과	5.90%
실시에 2.9	0.3	5	—	2	5/5 통과	6.10%
실시에 2.10	0.5	15	—	2	5/5 통과	5.70%
실시에 2.11	0.5	20	—	2	5/5 통과	5.60%
실시에 2.12	0.3	20	—	2	5/5 통과	5.80%

[0193]

여기서, "-"는 해당 재료를 첨가하지 않았음을 의미한다.

[0194]

[0195]

실시에 2.1-2.12와 실시예 1.11의 테스트 결과에서 보다시피, 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 함유하는 전해액에 식 (III)의 화합물을 가함으로써, 리튬이온 전지의 저장팽창율을 현저히 감소할 수 있다. 그 이유로는, 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물과 식 (III)의 화합물의 공동작용에 의해 전해액이 산화되는 리스크가 더 한층 감소되는 동시에 양극에 대한 보호가 향상되고, 양극 활물질 계면과 전해액과의 직접적인 접촉이 감소될 수 있기 때문에, 고온 저장시 전해액과 양극 활물질과의 접촉으로 인한 팽창이 감소될 수 있다고 생각된다.

[0196]

C, 상기 제조 방법에 따라 실시예 1.11과 실시예 3.1-실시예 3.7의 전해액 및 리튬이온 전지를 제조하되, 여기서, 전해액 중 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물, 리튬염 첨가제의 함유량은 표 3-1에 도시한 바와 같다. 또한, 표 3-1은 실시예 1.11과 실시예 3.1-3.7의 핫박스 테스트와 저장임피던스 테스트의 테스트 결과를 표시한다.

[0197] [표 3-1]

번호	화합물 I-5 (wt%)	화합물 II-2 (wt%)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (wt%)	핫박스 테스트 (140°C-60min)	저장임피던스 60°C-21d(mΩ)
실시예 1.11	0.5	10	—	5/5 통과	27.2
실시예 3.1	0.5	10	0.1	5/5 통과	27.0
실시예 3.2	0.5	10	0.3	5/5 통과	25.7
실시예 3.3	0.5	10	0.5	5/5 통과	26.4
실시예 3.4	0.3	5	0.3	5/5 통과	26.2
실시예 3.5	0.5	15	0.3	5/5 통과	26.1
실시예 3.6	0.5	20	0.3	5/5 통과	26.0
실시예 3.7	0.3	20	0.3	5/5 통과	26.2

[0198] 여기서, "-"는 해당 재료를 첨가하지 않았음을 의미한다.  
 [0199]

[0200] 실시예 3.1-3.7과 실시예 1.11의 테스트 결과에서 보다시피, 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 함유하는 전해액에 리튬염 첨가제 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>을 가하여, 리튬이온 전지의 저장임피던스를 현저히 감소시킬 수 있다. 그 이유로는, 식 (I)의 화합물, 카르복실산에스테르 화합물과 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>의 공동작용에 의하여, 유기 보호막 중 LiF 성분이 증가될 수 있기 때문에, 유기 보호막의 안정성이 향상되고, 고온 내성이 향상 되며, 이로써 저장임피던스가 개선될 수 있다고 생각된다.

[0201] D, 상기 제조 방법에 따라 실시예 1.11과 실시예 4.1-4.9의 전해액 및 리튬이온 전지를 제조하되, 여기서, 전해액 중 관련 재료의 함유량은 표4-1에 표시한 바와 같다. 또한, 표4-1은 실시예1.11과 실시예4.1-4.9의 리튬이온 전지에 대한 과충전 테스트와 저장임피던스 테스트의 결과를 표시한다.

[0202] [표 4-1]

번호	화합물 I-5 (wt%)	화합물 II-2 (wt%)	Cu이온 (ppm)	과충전 테스트 (3C/6.5V)	저장임피던스 테스트 (60°C-21d(mΩ))
실시예 1.11	0.5	10	4	5/5 통과	27.2
실시예 4.1	0.5	10	1	5/5 통과	30.0
실시예 4.2	0.5	10	5	5/5 통과	27.0

[0203]

실시예 4.3	0.5	10	10	5/5 통과	26.4
실시예 4.4	0.5	10	20	5/5 통과	26.7
실시예 4.5	0.5	10	30	5/5 통과	27.1
실시예 4.6	0.3	5	5	5/5 통과	27.6
실시예 4.7	0.5	15	7	5/5 통과	26.5
실시예 4.8	0.5	20	8	5/5 통과	26.4
실시예 4.9	0.3	20	6	5/5 통과	26.8

[0204] 여기서, "-"는 해당 재료를 첨가하지 않았음을 의미한다.  
 [0205]

[0206] 리튬이온 전지의 제조 과정에서, 액체 주입 후의 전지를 고온에서 정치시킨다. 이 과정에서, 리튬이온 전지 내의 전해액은 일부 화학 반응에 참여하여, 리튬이온 전지의 음극으로부터 미소량의 Cu금속 잡질이 용출될 수 있는데, 미소량의 Cu이온은 전해액의 도전성을 향상시켜, 임피던스를 감소시킨다. 실시예 4.1-4.9와 실시예 1.11의 테스트 결과에서 보다시피, 식 (I)의 화합물과 카르복실산 에스테르 화합물을 함유하는 전해액에 적당량의 Cu이온이 함유되고, 이로써 리튬이온 전지의 저장임피던스가 현저히 감소될 수 있다.

[0207] E, 상기 제조 방법에 따라 실시예1.11 및 실시예 5.1-5.10의 전해액과 리튬이온 전지를 제조한다. 실시예 1.11과 실시예 5.1-5.10의 전해액 중 관련 재료의 함유량, 양극 활물질층 중 Ti원소의 함유량 및 핫박스 테스트 결과를 표5-1에 표시한다.

[0208] [표 5-1]

번호	화합물 I-5 (wt%)	화합물 II-2 (wt%)	Ti원소 (ppm)	핫박스 테스트 (140°C-60min)
실시에 1.11	0.5	10	400	5/5 통과
실시에 5.1	0.5	10	100	1/5 통과
실시에 5.2	0.5	10	200	2/5 통과
실시에 5.3	0.5	10	300	3/5 통과
실시에 5.4	0.5	10	500	5/5 통과
실시에 5.5	0.5	10	600	5/5 통과
실시에 5.6	0.5	10	800	5/5 통과
실시에 5.7	0.3	5	500	5/5 통과
실시에 5.8	0.5	15	500	5/5 통과
실시에 5.9	0.5	20	500	5/5 통과
실시에 5.10	0.3	20	500	5/5 통과

[0209]

[0210]

양극 활물질에 Ti 원소가 포함됨에 따라, 양극 활물질과 전해액의 계면 접촉이 증가되고, 또한 Ti 원소에 의해 양극 활물질의 산소라디칼이 안정화되어, 산소라디칼과 전해액의 접촉이 감소되고, 양극 활물질과 전해액과의 산화 반응이 감소되며, 특히 안전 테스트 수행시, 산소라디칼에 의해 전해액의 촉매화 산화가 가속화될 수 있다. 본 출원은 식 (I)의 화합물과 플루오로카르복실산에스테르의 조합은, 양극 계면에 대해 약간의 보호작용이 있고, 또한 자체의 내산화성을 향상시킬 수 있으며, 이에 더불어 Ti 원소를 도핑하는 것은, 양극 활물질과 전해액의 반응을 더 한층 감소시킬 수 있고, 핫박스 안전 효과를 구현할 수 있다. 실시예 1.11과 실시예 5.1-5.10의 테스트 결과에서 보듯이, Ti의 도핑 함유량이 증가됨에 따라 핫박스 개선 효과가 현저하다.

[0211]

F, 상기 제조 방법에 따라 실시예 1.11과 실시예 6.1-6.3의 전해액 및 리튬이온 전지를 제조한다. 실시예 1.11과 실시예 6.1-6.3의 전해액 중 관련 재료의 함유량을 표 6-1에 표시한다.

[0212]

[표 6-1]

번호	화합물 I-5 (wt%)	화합물 II-2 (wt%)	화합물 III-3 (wt%)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (wt%)	Cu이온 (ppm)	Ti원소 (ppm)
실시에 1.11	0.5	10	—	—	7	400
실시에 6.1	0.5	10	1	0.2	7	400
실시에 6.2	0.5	10	2	0.3	8	500
실시에 6.3	0.5	10	2	0.5	5	500

[0213]

여기서, "-"는 해당 재료를 첨가하지 않았음을 의미한다.

[0215]

표 6-2는 실시예 1.11과 실시예 6.1-6.3의 과충전 테스트, 핫박스 테스트, 저장 팽창 테스트 및 저장임피던스 테스트의 테스트 결과를 표시한다.

[0216]

[표 6-2]

번호	과충전 테스트 (3C/6.5V)	핫박스 테스트 (140°C-60min)	저장팽창율 (60°C-21d)	저장임피던스 테스트 (60°C-21d(mΩ))
실시에 1.11	5/5 통과	5/5 통과	7.50%	27.2
실시에 6.1	5/5 통과	5/5 통과	6.50%	26.8
실시에 6.2	5/5 통과	5/5 통과	6.20%	26.5
실시에 6.3	5/5 통과	5/5 통과	6.10%	26.6

[0217]

실시에 1.11과 실시예 6.1-6.3의 테스트 결과에서 보듯이, 식 (I)의 화합물과 카르복실산에스테르 화합물을 함유하는 전해액에 트리니트릴화합물과 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>을 동시에 가하고, 양극 활물질층에 적당량의 Ti 원소가 함유되며, 전해액 중 Cu이온 함유량이 특정 범위 내인 경우, 리튬이온 전지의 과충전 성능과 핫박스 성능이 현저히 개선되

고, 저장팽창율과 저장임피던스가 현저히 감소될 수 있다.

[0219] 명세서 전체에 걸쳐, "일부 실시예", "부분 실시예", "일 실시예", "다른 예시", "예시", "구체적 예시" 또는 "일부 예시"에 대한 인용은, 본 출원의 적어도 하나의 실시예 또는 예시에 해당 실시예 또는 예시에서 설명한 특정된 특징, 구조, 재료 또는 특성이 포함되어 있음을 의미한다. 따라서, 명세서 전체에 걸쳐, 각 부분에 나타난, 예컨대, "일부 실시예에 있어서", "실시예에 있어서", "일 실시예에 있어서", "다른 예시에 있어서", "일 예시에 있어서", "특정 예시에 있어서" 또는 "예시"와 같은 설명은, 꼭 본 출원의 동일한 실시예 또는 예시를 인용한다는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에서의 특정된 특징, 구조, 재료 또는 특성은, 임의의 적합한 방식으로 하나 또는 복수 개의 실시예 또는 예시에서 결합될 수 있다.

[0220] 본 명세서에서 예시적인 실시예를 선보이고 설명하였지만, 당업자라면, 본 출원은 전술한 실시예에 의해 제한된다는 것으로 해석되어서는 안 되며, 본 출원의 사상, 원리 및 범위로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 실시예를 변경, 동등 치환 및 수정할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.