

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 9월 20일 (20.09.2018) **WIPO | PCT**

WO 2018/169368 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/003133

(22) 국제출원일: 2018년 3월 16일 (16.03.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0034037 2017년 3월 17일 (17.03.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임영민 (**LIM, Young Min**); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이
철행 (**LEE, Chul Haeng**); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김하은 (**KIM,
Ha Eun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술
연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP
GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층,
Seoul (KR).

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

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

(54) 발명의 명칭: 전해질 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질

(57) Abstract: An electrolyte additive composition of the present invention comprises a novel borate-based lithium compound as well as a nitrile-based compound. Therefore, when used for electrolyte, the present invention can enhance high-rate charging and discharging properties and high-temperature storage characteristics and lifetime characteristics of a lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명의 전해질 첨가제 조성물은 신규한 보레이트계 리튬 화합물을 포함하면서 동시에 니트릴계 화합물을 포함하여 전해질에 사용될 경우, 리튬 이차전지의 고율 충방전 특성과 고온 저장 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.



WO 2018/169368 A1

명세서

발명의 명칭: 전해질 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2017년 03월 17일자 한국 특허 출원 제2017-0034037호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 전지의 성능을 개선할 수 있는 전해질 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해질에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 이들의 전력원으로 고에너지 밀도를 갖는 이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [7] 상기 이차전지로는 니켈-카드뮴 전지, 니켈-메탈 하이드라이드 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이차전지 등을 들 수 있으며, 이 중에서 기존의 알칼리 수용액을 사용하는 전지보다 2배 이상 높은 방전 전압을 나타낼 뿐만 아니라, 단위 중량 당 에너지 밀도가 높고 급속 충전이 가능한 리튬이차전지에 대한 연구가 대두되고 있다.
- [8] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해질을 주입하여 이차 전지를 제조한다.
- [9] 이러한 리튬 이차 전지는 양극의 리튬 금속 산화물로부터 리튬 이온이 음극의 흑연 전극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 막이라고 하는데, 충전 초기에 형성된 SEI 막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기용매들이 탄소 음극에 함께

코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다.

- [10] 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차 전지의 음극에 견고한 SEI 막을 형성하여야만 한다. SEI 막은 최초 충전시 일단 형성되고 나면 이후 전지 사용에 의한 충방전 반복시 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 전해질과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널(Ion Tunnel)로서의 역할을 수행하게 된다.
- [11] 종래에는 전해질 첨가제를 포함하지 않거나 열악한 특성의 전해질 첨가제를 포함하는 전해질의 경우 불균일한 SEI 막의 형성으로 인해 저온 출력 특성의 향상을 기대하기 어려웠다. 더욱이, 전해질 첨가제를 포함하는 경우에도 그 투입량을 필요량으로 조절하지 못하는 경우, 상기 전해질 첨가제로 인해 고온 반응시 양극 표면이 분해되거나 전해질이 산화 반응을 일으켜 궁극적으로 이차 전지의 비가역 용량이 증가하고 출력 특성이 저하되는 문제가 있었다.
- [12] 이에, 음극에 견고한 SEI 피막을 형성하여 고율 충방전 특성이나, 고온 성능 특성, 그리고 수명 특성과 같은 전반적인 전지의 성능을 개선하기 위한 전해질의 첨가제로 사용할 수 있는 화합물에 대한 개발 요구가 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

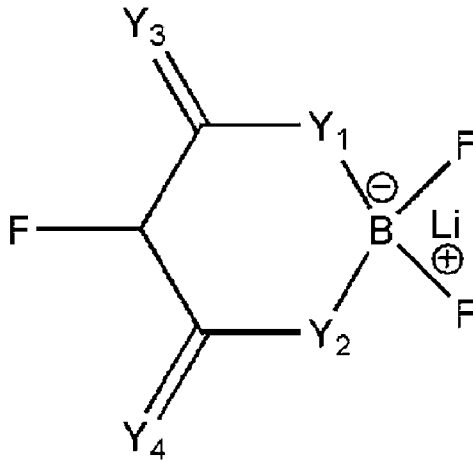
기술적 과제

- [13] 본 발명은 리튬 이차전지의 고율 충방전 특성을 향상시키고, 고온 저장시의 가스 발생량을 억제할 수 있으며, 수명 특성을 개선하기 위한 신규한 전해질 첨가제를 제공하고자 하며, 이와 함께 혼용되면 성능 개선에 시너지 효과를 가져올 수 있는 첨가제를 제공함으로써, 위와 같은 리튬 이차전지의 성능을 개선할 수 있는 전해질 첨가제 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 니트릴계 화합물;을 포함하고, 포스페이트계 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제 조성물이 제공된다.
- [15] [화학식 1]

[16]

[17] 상기 화학식 1에서, Y₁ 내지 Y₄는 각각 독립적으로 O 또는 S이다.

[18]

[19] [화학식 2]

[20]

[21] 상기 화학식 2에서, R₁은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

발명의 효과

[22] 본 발명의 전해질 첨가제 조성물은 신규한 전해질 첨가제와 이와 함께 혼합되는 니트릴계 화합물의 시너지 효과로 인하여, 리튬 이차전지의 고율 충방전 특성을 향상시킬 수 있고, 고온 저장시의 가스 발생량을 억제할 수 있으며, 고온 작동시 수명 특성을 개선할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하 본 발명의 바람직한 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[24] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 구현예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

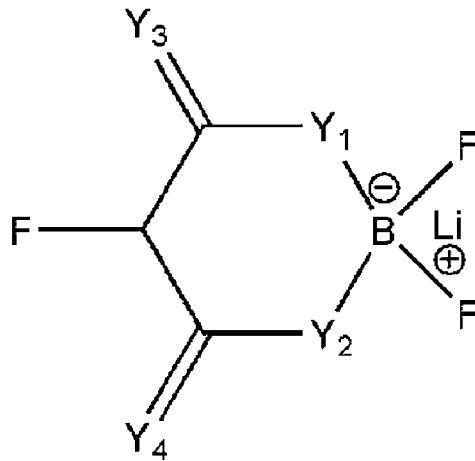
[25]

[26] 전해질 첨가제 조성물

[27] 본 명세서에 따르면, 신규한 전해질 첨가제 조성물이 제공되고, 이 전해질 첨가제 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 니트릴계 화합물;을 포함하고, 포스페이트계 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 한다.

[28] [화학식 1]

[29]

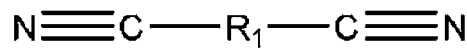


[30] 상기 화학식 1에서, Y₁ 내지 Y₄는 각각 독립적으로 O 또는 S이다.

[31]

[32] [화학식 2]

[33]



[34] 상기 화학식 2에서, R₁은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

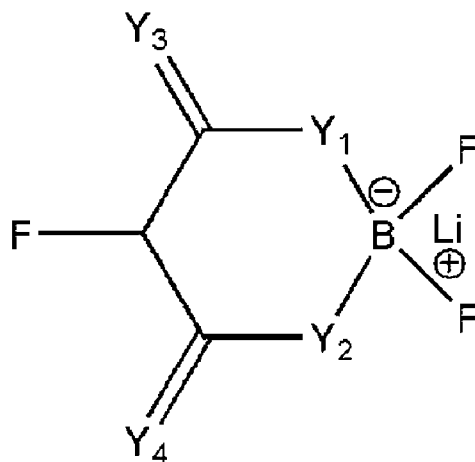
[35]

[36] 1) 보레이트계 리튬 화합물

[37] 본 명세서에 따르면, 상기 전해질 첨가제 조성물에는 하기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물이 포함된다.

[38] [화학식 1]

[39]



[40] 상기 화학식 1에서, Y₁ 내지 Y₄는 각각 독립적으로 O 또는 S이다.

바람직하게는, 상기 Y₁ 내지 Y₄는 동일하게 O일 수 있다.

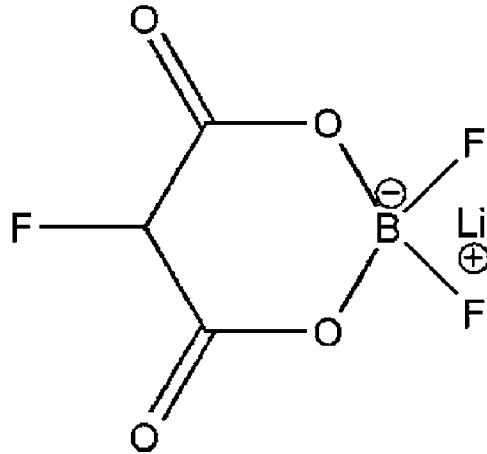
[41] 상기 보레이트계 리튬 화합물은 전해질에 첨가제로써 포함될 수 있고, 이 보레이트계 리튬 화합물은 양극 및 음극에 균일하고 얇은 피막을 형성하며, 특히 양극 SEI 형성에 주로 작용하여 다른 물질의 양극 반응을 저감시켜 균일하고

얇은 피막을 형성하여 전지의 내구성을 향상 시킨다. 또한, 전지 구동시 음극 표면에서 견고한 SEI 피막을 형성할 수 있으며, 이와 같이 견고하게 형성된 피막으로 인하여 전지의 고율 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.

[42] 상기와 같은 보레이트계 리튬 화합물은, 구체적으로 예를 들면, 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[43] [화학식 1a]

[44]



[45] 상기 보레이트계 리튬 화합물은, 전해질 첨가제가 전해질에 일반적으로 투입되는 함량에 따라 적절하게 사용될 수 있으며, 예를 들면, 전해질 총 중량의 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 2 중량부의 함량이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량부, 또는 0.1 내지 2 중량부, 더 바람직하게는 0.5 내지 1 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 이와 같은 함량을 적용하는 경우에, 전술한 바와 같이 음극에 견고한 SEI 피막을 안정적으로 형성할 수 있으며, 그에 따른 효과를 얻을 수 있다.

[46]

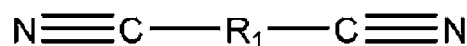
[47] 2) 니트릴계 화합물

[48] 본 명세서에 따르면, 상기 전해질 첨가제 조성물에는 니트릴계 화합물이 포함된다.

[49] 상기 니트릴계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다.

[50] [화학식 2]

[51]



[52] 상기 화학식 2에서, R_1 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

[53] 상기 니트릴계 화합물은 니트릴기를 2개 함유하는 화합물로서, 2개의 니트릴기를 연결하는 연결기로는 알킬렌기이며 탄소수는 1 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4일 수 있다.

[54] 상기 연결기인 알킬렌기의 탄소수가 2 내지 4인 니트릴계 화합물은 숙시노 니트릴, 글루타로 니트릴 또는 아디포 니트릴이며, 이들 화합물들 중 1 이상이

포함되어 상기 전해질 첨가제 조성물의 일 구성으로 포함될 수 있다. 이들 중 바람직하게는 숙시노 니트릴 또는 아디포 니트릴이 적용될 수 있다.

[55] 상기 니트릴계 화합물은 전술한 바와 같은 보레이트계 리튬 화합물의 리튬 이차전지 성능 개선에 시너지 효과를 줄 수 있는 화합물로서, 일반적으로 리튬 이차전지의 비수 전해질에 적용되는 첨가제로서, 양극 전이금속 용출 억제와 같은 효과를 구현할 수 있으며, 상기 보레이트계 리튬 화합물과 함께 사용할 경우에는 양/음극 피막 안정화로 고온특성 개선 등의 효과를 기대할 수 있다.

[56] 즉, 상기 니트릴계 화합물은 상기 보레이트계 리튬 화합물이 발현하는 효과에 더불어 음극 SEI 피막을 형성하는 데에 보완제 역할을 할 수 있고, 전해질 내 용매의 분해를 억제하는 역할을 할 수 있으며, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[57] 상기 니트릴계 화합물은 전해질에 포함되는 경우, 전해질 총 중량 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 10 중량부의 함량이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 10 중량부, 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[58] 한편, 전술한 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물은 양극 및 음극에 균일하고 얇은 피막을 형성하며, 특히 양극 SEI 형성에 주로 작용하여 다른 물질의 양극 반응을 저감시켜 균일하고 얇은 피막을 형성하여 전지의 내구성을 향상 시킨다.

[59] 다만, 활성화 시에 음극 무기성분의 SEI 피막을 먼저 형성하여 리튬 양이온의 전도성을 향상시키고 내구성이 우수한 피막을 형성하나, 단일물질로 위와 같은 효과를 얻기 어렵다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물과 음극 피막 형성에 도움을 줄 수 있는 상기 니트릴계 화합물을 함께 혼용하여 전해질 첨가제 조성물을 구현함으로써, 양극 및 음극의 SEI 피막을 안정화하여 리튬 이차전지의 고율 충방전 특성, 고온 저장 특성, 수명 특성과 같은 전반적인 성능 향상을 도모할 수 있는 것이다.

[60] 상기와 같이 안정적으로 피막이 형성되기 때문에, 전해질 내의 용매가 전극 주변에서 분해되는 등의 부반응이 억제될 수 있고, 그에 따라 고온 환경에서 장기간 저장하더라도, 가스 발생량이 현저하게 저감될 수 있으며, 이러한 저장 특성 향상으로 인하여 수명 성능 역시 함께 향상될 수 있다.

[61] 나아가, 상기 보레이트계 리튬 화합물은 고온에서도 분해되지 않고 안정적일 수 있어서, 양극 표면이 분해되거나 전해질이 산화되는 등의 부반응이 없어서 전지의 비가역 용량 증가를 방지할 수 있고 그에 따라 가역 용량 상승의 효과를 볼 수 있다.

[62]

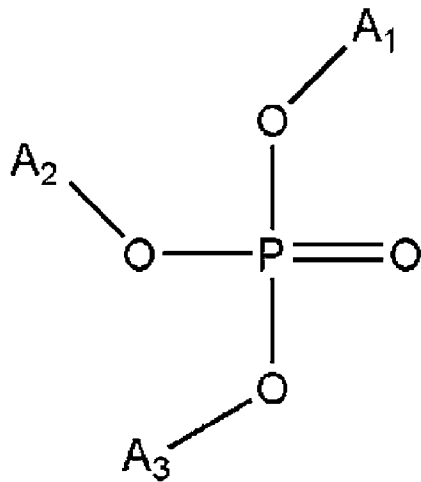
[63] 3) 기타

[64] 본 명세서에 따른 전해질 첨가제 조성물은 포스페이트(phosphate)계 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 포스페이트계 화합물은 아래

화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[65] [화학식 3]

[66]



[67] 상기 화학식 3에서, A_1 내지 A_3 는 각각 독립적으로, $-\text{Si}(\text{R}_2)_n(\text{R}_3)_{3-n}$, 또는 프로피닐기($-\text{C}\equiv\text{C}$)이고, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4인 알킬기이며, n 은 0 내지 3의 정수이다.

[68] 상기 포스페이트계 화합물은, 예컨대, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트, 트리스(트리에틸실릴) 포스페이트, 트리스(트리프로필실릴) 포스페이트, 비스(트리메틸실릴)(트리에틸실릴) 포스페이트, 비스(트리에틸실릴)(트리메틸실릴) 포스페이트, 비스(트리프로필실릴)(트리메틸실릴) 포스페이트, 비스(트리디메틸실릴)(트리프로필실릴) 포스페이트 등일 수 있다.

[69] 상기와 같은 포스페이트계 화합물은 전해질 자체의 경시 변화 특성에 상당한 악영향을 줄 수 있고, 이와 같은 경시 변화에의 악영향 외에도 상기 보레이트계 리튬 화합물과 니트릴계 화합물의 시너지 효과를 저해하는 작용을 할 우려가 있다. 이에 상기 포스페이트계 화합물은 포함되지 않는 것이 전지의 고온 성능 향상 측면에서 바람직하고, 특히 트리부틸 포스페이트 또는 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트는 포함되지 않는 것이 좋다.

[70]

[71] 본 명세서에 따른 전해질 첨가제 조성물은 상기 보레이트계 리튬 화합물 및 니트릴계 화합물의 중량비가 1:0.5 내지 1:6일 수 있고, 바람직하게는 1:1 내지 1:5일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1:2 내지 1:5일 수 있다.

[72] 이와 같은 비율 범위를 만족하는 경우에는 고온에서의 용량 유지율의 향상과 고온 저장시 가스 발생량을 억제하여 고온 저장 특성에서의 향상을 기대할 수 있다. 즉, 보레이트계 리튬 화합물과 니트릴계 화합물의 중량비 조절을 통해서 고온에서의 전지 성능과 저장 특성을 모두 만족시킬 수 있는 전해질을 구현할 수 있으며, 이는 상기 범위들 중 바람직한 범위에 속할수록 구현 가능성이 더 커질 수 있다.

[73]

[74] 또한, 상기 전해질 첨가제 조성물은 추가적으로 불화 카보네이트계 화합물을 더 포함할 수 있고, 상기 불화 카보네이트계 화합물은 예컨대, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 또는 디플루오로 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 바람직하게는 플루오로 에틸렌 카보네이트일 수 있다.

[75] 상기 불화 카보네이트계 화합물은 전해질에 포함되는 경우, 전해질 총 중량 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 10 중량부의 함량이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 10 중량부, 더 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있으며, 상기 보레이트계 리튬 화합물과는 이 함량 범위 내에서, 중량비로써 1:0.5 내지 1:6의 비율로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1:1 내지 1:4의 중량비로 포함될 수 있다.

[76] 상기 범위로 불화 카보네이트계 화합물, 특히 플루오로 에틸렌 카보네이트가 포함되는 경우에는 고온에서의 용량 유지율, 즉 고온 성능 특성의 개선이 부가적으로 구현될 수 있는 장점을 얻을 수 있다.

[77]

[78] 4) 기타 첨가제

[79] 본 명세서에 따른 전해질 첨가제 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물과 화학식 2로 표시되는 니트릴계 화합물, 그리고 불화 카보네이트계 화합물 외에도 다른 첨가제들을 더 포함할 수 있다.

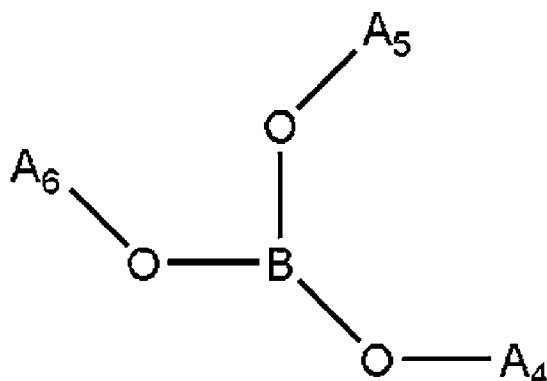
[80] 추가로 포함될 수 있는 첨가제로는 카보네이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 설파이트(sulfite)계 화합물, 설톤(sultone)계 화합물, 설펜(sulfone)계 화합물 또는 불화벤젠계 화합물이 적용될 수 있고, 이들 중에서 선택된 2 이상의 혼합물이 적용될 수 있다.

[81] 상기 카보네이트 화합물은, 예를 들면, 비닐렌 카보네이트, 또는 비닐에틸렌 카보네이트가 적용될 수 있으며, 상기 화합물에 탄소수 1 내지 3의 알킬기와 같은 치환기가 치환되어 있어도 좋다. 또한, 상기 불화 벤젠계 화합물은 플루오로 벤젠, 디플루오로 벤젠, 트리플루오로 벤젠 등 불소가 수소 대신 치환된 벤젠 화합물일 수 있다.

[82] 상기 보레이트계 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[83] [화학식 4]

[84]



[85] 상기 화학식 4에서, A_4 내지 A_6 은 각각 독립적으로, $-\text{Si}(\text{R}_2)_m(\text{R}_3)_{3-m}$, 또는 프로피닐기($-\text{C}\equiv\text{C}$)이고, 상기 R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4인 알킬기이며, m 은 0 내지 3의 정수이다.

[86] 상기 보레이트계 화합물은, 예컨대, 트리스(트리메틸실릴) 보레이트, 트리스(트리에틸실릴) 보레이트, 트리스(트리프로필실릴) 보레이트, 비스(트리메틸실릴)(트리에틸실릴) 보레이트, 비스(트리에틸실릴)(트리메틸실릴) 보레이트, 비스(트리프로필실릴)(트리메틸실릴) 보레이트, 비스(트리디메틸실릴)(트리프로필실릴) 보레이트 등이 적용될 수 있으며, 각 실릴기의 알킬기가 서로 상이한 것이 적용될 수도 있다.

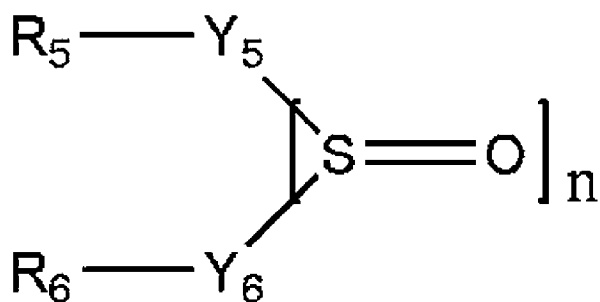
[87] 또한, 상기 보레이트계 화합물은 디프로피닐 에틸 보레이트, 디에틸 프로피닐 보레이트 등이 적용될 수도 있다.

[88] 상기 보레이트계 화합물은 리튬염의 이온쌍 분리를 촉진시켜, 리튬 이온의 이동도를 향상시킬 수 있고, SEI 피막의 계면 저항을 저하시킬 수 있으며, 전지 반응간 생성될 수 있으나, 잘 분리되지 않는 LiF 등의 물질도 해리시킴으로써, 불산 가스 발생 등의 문제를 해결할 수 있다.

[89] 상기 설파이트계 화합물, 설통계 화합물 및 설펜계 화합물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[90] [화학식 5]

[91]



[92] 상기 화학식 5에서, Y_5 및 Y_6 은 각각 독립적으로, 직접결합, C 또는 O이고, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는

비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 서로 연결되어 4원환 내지 7원환의 고리를 형성하는 것이고, n 은 1 또는 2이다.

[93] 상기 화학식 5에서, n 이 1이어서 $S=O$ 결합이 1개이고, R_5 와 R_6 가 서로 연결되어 환을 형성함과 동시에, Y_5 및 Y_6 가 O인 경우에는 설파이트(sulfite) 계열의 황 함유 화합물이 될 수 있고, n 이 2이어서 $S=O$ 결합이 2개이고, R_5 와 R_6 가 서로 연결되어 환을 형성함과 동시에, Y_5 또는 Y_6 중 어느 하나가 탄소이고 다른 하나가 산소인 경우에는 설통(sultone) 계열의 황 함유 화합물이 될 수 있다. 또한, 상기 n 이 2이어서 $S=O$ 결합이 2개이면서 R_5 및 R_6 가 환을 형성하지 않는다면, 설펜(sulfone) 계열의 화합물이 될 수 있다.

[94] 구체적으로 예를 들면, 상기 설파이트 계열의 황 함유 화합물은 메틸렌 설파이트, 에틸렌 설파이트, 트리메틸렌 설파이트, 테트라메틸렌 설파이트 또는 이들 알킬렌기에 치환기가 결합된 설파이트가 적용될 수 있다.

[95] 또한, 상기 설펜 계열의 황 함유 화합물은, 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 결합된 디알킬 설펜, 탄소수 6 내지 12의 아릴기가 결합된 디아릴 설펜 또는 상기 디알킬 또는 디아릴에 치환기가 결합된 설펜이 적용될 수 있고, 상기 설통 계열의 황 함유 화합물은 1,3-프로판 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부탄 설통, 1,5-펜탄 설통, 또는 이들 알킬렌기에 치환기가 결합된 설통이 적용될 수 있다.

[96] 상기 설파이트계, 설통계 및 설펜계 화합물들은 일반적으로 음극 표면에 SEI 피막 형성을 보완해 주는 역할을 할 수 있으며, 전술한 보레이트계 리튬 화합물과 마찬가지로 안정적인 SEI 피막 형성에 기여하여, 고온 저장 성능, 고율 충방전 특성 등의 효과를 발현시킬 수 있다.

[97]

[98] 리튬 이차전지용 전해질

[99] 본 명세서에 따르면, 전술한 전해질 첨가제 조성물; 리튬염; 및 비수성 유기용매;를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질이 제공된다.

[100] 상기 전해질 첨가제 조성물에 관한 설명은 전술한 내용과 중복되므로, 그 기재를 생략한다.

[101] 다만, 전해질 첨가제 조성물의 함량 관련하여, 전해질 첨가제 조성물은 전해질 총 중량에 대하여, 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 더 바람직하게는 1.0 내지 7.0 중량%로 포함될 수 있다.

[102] 즉, 니트릴계 화합물이 상기 보레이트계 리튬 화합물을 보완하고 시너지 효과를 낼 수 있기 위해서는 각각의 화합물이 적어도 0.1 중량% 이상은 포함되어야 하며, 각각의 화합물이 15 중량%를 초과하게 되면, 상대적으로 유기용매와 리튬염의 함량이 감소할 수 있기 때문에, 첨가제의 역할을 넘어, 전지의 기본 성능을 열화시킬 우려가 있으므로, 가능한 한 0.1 내지 15 중량%의 범위 내에서 적절하게 함량을 조절할 필요가 있다.

[103]

- [104] 한편, 상기 본 명세서에 따른 전해질에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 통상의 리튬 이차전지 제조시 비수성 전해질로 사용 가능한 종류의 유기용매를 포함할 수 있다. 이때, 이들의 함량 또한 일반적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경하여 포함할 수 있다.
- [105] 구체적으로, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트 용매, 선형 카보네이트 용매, 에스테르 용매 또는 케톤 용매 등 리튬 이차전지의 비수성 유기용매로 사용 가능한 통상의 유기용매들을 포함할 수 있으며, 이들을 단독으로뿐만 아니라 2종 이상 혼용하여 사용할 수 있다.
- [106] 상기 환형 카보네이트 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 용액을 들 수 있다.
- [107] 또한, 상기 선형 카보네이트 용매로는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 용액을 들 수 있다.
- [108] 또한, 상기 에스테르 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 용액을 들 수 있다. 또한, 케톤 용매로는 폴리메틸비닐 케톤 등이 사용될 수 있다.
- [109] 다른 한편으로, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트 계열 용매를 3 종 혼합한 혼합 유기용매를 사용할 수 있으며, 3원계 비수성 유기용매를 사용할 경우, 보다 바람직할 수 있으며, 예를 들어 혼합하는 데에 사용될 수 있는 화합물로는, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오르에틸렌 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 또는 에틸프로필 카보네이트 등이 있을 수 있고, 상기 카보네이트계 화합물들 중에서 선택된 3 종을 혼합한 혼합 용매가 적용될 수 있다.
- [110]
- [111] 상기 전해질에 포함될 수 있는 리튬염은, 소정의 리튬 이온 전도도를 제공할 수 있는 것으로서, 리튬 이차 전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $F_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 리튬염이 사용될 수 있다.

[112]

[113] 리튬 이차전지

[114] 본 명세서에 따르면, 전술한 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지가 제공될 수 있고, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 게재된 분리막 및 전술한 전해질을 포함한다.

[115] 본 발명의 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 분리막이 순차적으로 적층되어 전극 조립체를 형성하여 리튬염이 용해되어 있는 전해질을 투입하여 제조할 수 있다.

[116]

[117] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축 및 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[118] 상기 양극은 양극활물질을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조하는 단계에 의해 제조된다. 이때, 상기 양극활물질은 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, $x\text{Li}_2\text{MO}_3(1-x)\text{LiMeO}_2$ (M 은 Ni, Co 또는 Mn이며, Me는 Ni, Co, Mn, Cr, Fe, V, Al, Mg, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 2 이상의 전이금속이고, $0 < x < 1$ 임)와 같이 특정 전이 금속이 고함량인 활물질도 적용될 수 있다.

[119] 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[120] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 $500\ \mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[121] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [122] 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [123] 상기 도전제는 일반적으로 당업계에서 사용할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 인조 흑연, 천연 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 탄소 섬유, 금속 섬유, 알루미늄, 주석, 비스무트, 실리콘, 안티몬, 니켈, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금, 란타늄, 루테튬, 백금, 이리듐, 산화티탄, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [124] 상기 바인더는 일반적으로 당업계에서 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVDF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 (EPDM) 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 재생 셀룰로오스, 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [125] 양극은, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다. 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [126]
- [127] 한편, 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축 및 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [128] 한편, 상기 음극 활물질로는 비정질 카본 또는 정질 카본을 포함하며, 구체적으로는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료, 또는 Li-Ti-O계 재료 등을 사용할 수 있다.

- [129] 상기 음극에 포함되는 바인더 및 도전제는 양극에 적용되는 것과 동일하게 적용될 수 있다.
- [130] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리 한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [131]
- [132] 상기 양극과 음극 사이에서 이 전극들을 절연시키는 분리막으로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 분리막이나, 또는 올레핀계 기재에 유무기 복합층이 형성된 복합 분리막 등을 모두 사용할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.
- [133]
- [134] 상기와 같은 구조로 이루어진 양극, 음극 및 분리막을 파우치 외장재에 수납한 다음, 상기 비수성 전해질을 주입하여 파우치형 전지를 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 본 명세서에 따른 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없고, 캔을 사용한 원통형 또는 각형이 적용될 수 있고, 코인(coin)형 등이 적용될 수 있다.
- [135]
- [136] 응용 제품
- [137] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전지모듈은 전술한 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하며, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전지팩은 상기 전지모듈을 포함한다.
- [138] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지모듈에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지들을 포함하는 중대형 전지팩에 단위전지로도 사용될 수 있으며, 다만, 바람직하게는 산화 안정성이 우수하여 소형 디바이스의 고전압 전원으로 사용될 수 있고, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것에 비하여 보다 적합한 전해질 시스템일 수 있다.
- [139]
- [140] 실시예
- [141] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

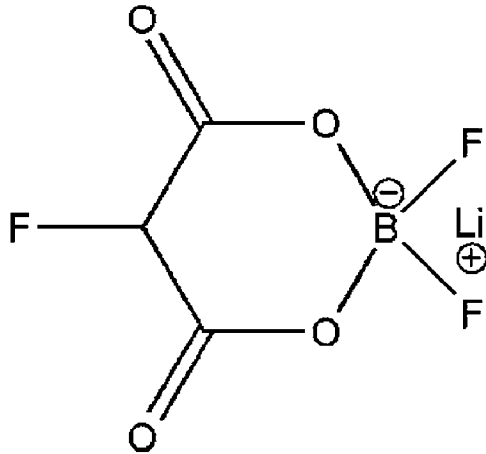
[142]

[143] 실시예 1 내지 6

[144] 하기 화학식 1a로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물을 전체 전해질 대비 1.0 중량%, 그리고 숙시노 니트릴을 전체 전해질 대비 1.0 중량%가 되도록 혼합하여 1:1의 중량비로 혼합된 전해질 첨가제 조성물을 제조하여 실시예 1로 하였고, 하기 표 1에 기재된 중량비로 보레이트계 리튬 화합물 및 숙시노 니트릴을 혼합하여 실시예 2 내지 8의 전해질 첨가제 조성물을 제조하였다.

[145] [화학식 1a]

[146]



[147]

[148] 실시예 7 및 8

[149] 하기 표 1에 기재된 중량비와 같이 실시예 3에서 플루오로 에틸렌 카보네이트를 더 혼합하여 실시예 7 및 8의 전해질 첨가제 조성물을 제조하였다.

[150]

[151] 비교예 1 내지 7

[152] 하기 표 1에 기재된 것과 같이 첨가제의 종류 및 함량을 조절하여 비교예 1 내지 7의 전해질 첨가제 조성물을 제조하였다.

[153] [표1]

	첨가제 합량 ¹⁾					첨가제 중 량비 ⁶⁾	총량 ¹⁾
	화학식 1a	SN ²⁾	FEC ³⁾	TBP ⁴⁾	TMSP ⁵⁾		
실시예 1	1.0	0.5				1:0.5	1.5
실시예 2	1.0	1.0				1:1	2
실시예 3	1.0	2.0				1:2	3
실시예 4	1.0	3.0				1:3	4
실시예 5	1.0	5.0				1:5	6
실시예 6	1.0	6.0				1:6	7
실시예 7	1.0	3.0	1.0			1:3:1	4
실시예 8	1.0	3.0	2.0			1:3:2	6
비교예 1	1.0			0.5		1:0.5	1.5
비교예 2	1.0				0.5	1:0.5	1.5
비교예 3	1.0	3.0		0.5		1:3:0.5	4.5
비교예 4	1.0	3.0			0.5	1:3:0.5	4.5
비교예 5	3.0					-	3.0
비교예 6		1.0	2.0			-	3.0
비교예 7		1.0		0.5		-	1.5

[154]

[155] 1) 전해질 총 중량에 대한 중량%

[156] 2) SN: 숙시노 니트릴

[157] 3) FEC: 플루오로 에틸렌 카보네이트

[158] 4) TBP: 트리부틸 포스페이트

[159] 5) TMSP: 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트

[160] 6) 화학식 1a의 보레이트계 리튬 화합물에 대한 첨가제들의 중량비

[161]

[162] 실험예: 리튬 이차전지의 성능 평가

[163] **(1) 전해질의 제조**

[164] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸프로피오네이트(EP): 디메틸

카보네이트(DMC)=2:4:4 (중량비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 1 mole/l 첨가하고, 상기 실시예 1 내지 8 및

비교예 1 내지 7의 전해질 첨가제 조성물을 상기 표 1에 기재된 함량대로 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[165]

[166] **(2) 리튬 이차전지의 제조**

[167] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 의 혼합물 89 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 8 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[168] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVDF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 97 중량%, 2 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 $10\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[169] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리올레핀 분리막과 함께 통상적인 방법으로 리튬 이차전지를 제작 후, '1)'에서 제조된 상기 전해질을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[170]

[171] 이와 같이 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 7의 전해질이 포함된 리튬 이차전지를 하기의 항목에 대하여 성능 평가를 수행하였다.

[172]

[173] **(3) 평가 항목**

[174] **1) 고온 수명 특성 평가**

[175] 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 7의 전해질 첨가제가 적용된 리튬 이차전지를 45°C 에서 $1.0\text{C}/4.45\text{V}$ 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 $4.45\text{V}/112\text{ mA}$ 까지 충전하고 1.0C 로 3.0 V 까지 방전시키는 것을 400 사이클 반복하고 하기 식 1을 이용하여 용량 유지율을 계산하였다.

[176] [식 1]

[177] 용량 유지율(%) = (400 사이클 후 방전 용량)/(초기 방전 용량) × 100

[178]

[179] **2) 고온 저장 특성 평가**

[180] **(a) 용량 유지율(%)**

[181] 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 7의 전해질 첨가제가 적용된 리튬 이차전지를 제조한 리튬 이차전지를 상온에서 $0.2\text{C}/4.45\text{V}$ 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 $4.45\text{V}/112\text{ mA}$ 까지 충전하고 0.2C 로 3.0 V 까지 방전하여 초기 방전 용량을 측정하였다.

[182] 이후, 상온에서 $0.2\text{C}/4.45\text{V}$ 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 $4.45\text{V}/112\text{ mA}$ 까지

충전한 다음 60°C에서 21일간 저장하였고, 저장 후 상기 이차전지들을 상온에서 0.2C/4.45V 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.45V/112 mA까지 충전하고 0.2C로 3.0 V까지 방전하여 저장 후 방전 용량을 측정하였다.

[183] [식 2]

[184] 용량 유지율(%) = 21일 저장 후 방전 용량(mAh) / 초기 방전 용량(mAh)

[185]

[186] (b) 두께 증가율

[187] 위 (a) 실험에서 초기 충방전 후 각 전지를 방전용량 기준으로 SOC 50%으로 설정하여 두께를 측정하여 이를 초기두께로 정의하고, SOC 100%에서 고온 저장 이후 60°C에서 측정한 전지 두께를 최종두께로 정의하여, 전지의 두께 증가율(%)을 하기 식 3을 이용하여 계산하였다.

[188] [식 3]

[189] 두께 증가율(%) = (최종두께 - 초기두께 / 초기두께) × 100(%)

[190]

[191] **(4) 평가 결과**

[192] 상기 평가 항목에 따라 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 7의 전해질 첨가제 조성물이 적용된 리튬 이차전지의 성능을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[193] [표2]

	용량 유지율(%)	용량 유지율(%)	두께 증가율(%)
	45°C, 400 cycle	60°C, 21일	60°C, 21일
실시예 1	79.4	76.3	15.2
실시예 2	82.5	88.5	12.1
실시예 3	84.7	90.7	11.2
실시예 4	85.2	91.4	10.7
실시예 5	83.4	85.9	10.3
실시예 6	86.8	87.6	11.8
실시예 7	88.0	86.4	12.6
실시예 8	76.2	80.5	10.4
비교예 1	70.1	63.2	25.8
비교예 2	69.6	-	Vent ¹⁾
비교예 3	74.8	68.9	19.9
비교예 4	75.8	57.3	30.7
비교예 5	62.5	75.1	10.2
비교예 6	79.1	-	Vent ¹⁾
비교예 7	72.5	59.8	33.1

[194] 1) vent: 과량의 가스 발생으로 전지의 두께 증가가 심각하여 평가 불능이 된 상태

[195]

[196] 상기 표 2를 참조하면, 보레이트계 리튬 화합물과 니트릴계 화합물(숙시노 니트릴)을 1:0.5 내지 1:6의 비율로 혼합한 실시예 1 내지 8이, 니트릴계 화합물을 적용하지 않았거나 포스페이트계 화합물을 추가로 적용한 비교예 1 내지 7에 비하여 고온 수명 특성과 고온 저장 특성 측면에서 모두 우수한 것으로 평가되었음을 확인할 수 있다.

[197] 구체적으로, 니트릴계 화합물을 적용하지 않고 포스페이트계 화합물을 화학식 1a의 보레이트계 리튬 화합물과 함께 적용한 비교예 1과 2의 경우, 고온에서의 수명 특성과 저장 특성이 모두 상당히 열악하다는 것을 확인할 수 있었고 특히 비교예 2의 경우 가스 발생량이 과다하여 전지에 이상이 발생한 것을 확인할 수 있다.

[198] 또한, 니트릴계 화합물을 적용하였으나, 포스페이트계 화합물을 추가로 더 적용한 비교예 3과 4는 용량 유지율이 비교예 1 및 2 대비 상대적으로

우수하기는 하나, 역시 실시예들에 비해서는 수준이 크게 낮으며, 특히 용량 회복율과 두께 증가율이 열악하여 고온 저장 특성이 좋지 못함을 확인할 수 있다. 이를 통해서, 포스페이트계 화합물은 전해질 첨가제로써 적절하지 못하다는 것을 확인하였다.

[199] 그리고, 화학식 1a의 화합물만을 적용한 비교예 5와 화학식 1a의 화합물을 적용하지 않은 비교예 6 및 7의 경우, 고온에서의 사이클 성능이 열악하거나, 고온 저장시 가스 발생량이 상당하여 전지가 vent되거나 또는 두께 증가가 심각한 수준임을 확인할 수 있다.

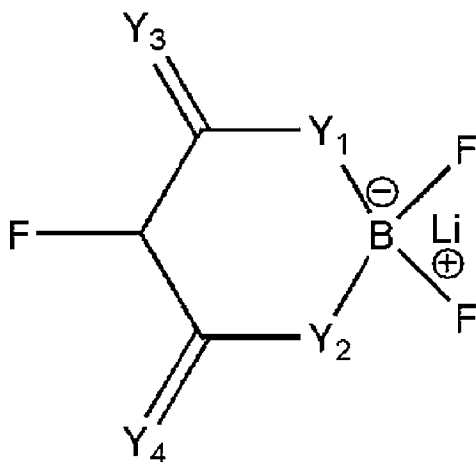
[200]

[201] 나아가, 본 명세서에 따른 실시예 1 내지 8의 경우, 위 데이터를 보면 화학식 1a의 보레이트계 리튬 화합물과 니트릴계 화합물을 1:0.5 내지 1:6의 비율을 적용함으로써 그 효과를 나타내었지만, 1:1 내지 1:5로 적용한 경우가 보다 바람직하다는 것을 확인할 수 있고, 추가적으로 플루오로 에틸렌 카보네이트를 적용하는 경우에는 고온 수명 특성과 고온 저장 특성이 보다 더 향상이 가능함을 확인하였다.

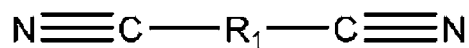
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 보레이트계 리튬 화합물; 및
 하기 화학식 2로 표시되는 니트릴계 화합물;을 포함하고,
 포스페이트계 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 전해질
 첨가제 조성물:

[화학식 1]



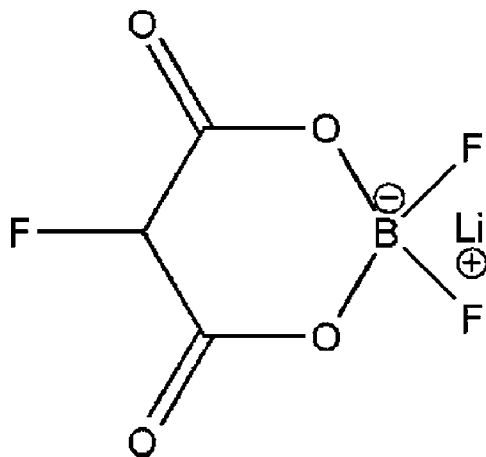
상기 화학식 1에서,
 Y_1 내지 Y_4 는 각각 독립적으로 O 또는 S이다.
 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 R_1 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 보레이트계 리튬 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을
 포함하는 것인 전해질 첨가제 조성물:

[화학식 1a]



- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 니트릴계 화합물은 숙시노 니트릴, 글루타로 니트릴 및 아디포
니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것인 전해질 첨가제 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전해질 첨가제 조성물은 플루오르 에틸렌 카보네이트를 더
포함하는 것인 전해질 첨가제 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 보레이트계 리튬 화합물 및 니트릴계 화합물은 중량비가 1:0.5 내지
1:6인 것인 전해질 첨가제 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 보레이트계 리튬 화합물 및 니트릴계 화합물은 중량비가 1:1 내지
1:5인 것인 전해질 첨가제 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 포스페이트계 화합물은 트리부틸 포스페이트, 또는
트리스(트리메틸실릴) 포스페이트인 것인 전해질 첨가제 조성물.
- [청구항 8] 제1항의 전해질 첨가제 조성물; 리튬염; 및 비수성 유기용매;를 포함하는
리튬 이차전지용 전해질.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 전해질 첨가제 조성물은 전해질 총 중량에 대하여, 0.1 내지 15
중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 전해질.
- [청구항 10] 제8항의 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/003133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C07F 5/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/052; H01M 10/0587; H01M 10/42; C07F 5/02

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), Google & Keywords: borate based lithium, nitrile based, phosphate based, electrolyte, additive, lithium secondary battery, non-aqueous electrolyte, succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014-0113202 A1 (UT-BATTELLE, LLC.) 24 April 2014 See paragraphs [0009]-[0010], [0031], [0105]; figure 1.	1-10
Y	KR 10-2014-0116720 A (LG CHEM, LTD.) 06 October 2014 See abstract; claim 1; paragraph [11].	1-10
A	KR 10-2009-0039211 A (LG CHEM, LTD.) 22 April 2009 See claims 1-3, 8; paragraph [12].	1-10
A	KR 10-0814827 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 March 2008 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2010-0016393 A (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 12 February 2010 See the entire document.	1-10
A	KR 10-1537848 B1 (LG CHEM, LTD.) 17 July 2015 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 JUNE 2018 (27.06.2018)

Date of mailing of the international search report

27 JUNE 2018 (27.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/003133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0113202 A1	24/04/2014	US 9300009 B2	29/03/2016
KR 10-2014-0116720 A	06/10/2014	KR 10-1605935 B1	23/03/2016
KR 10-2009-0039211 A	22/04/2009	KR 10-1033697 B1	09/05/2011
KR 10-0814827 B1	20/03/2008	US 2008-0248397 A1	09/10/2008
		US 2015-0093602 A1	02/04/2015
		US 8906559 B2	09/12/2014
		US 9287585 B2	15/03/2016
KR 10-2010-0016393 A	12/02/2010	CA 2686890 A1	20/11/2008
		CA 2686890 A1	20/11/2008
		CA 2686890 C	20/10/2015
		CN 101682083 A	24/03/2010
		CN 101682083 B	28/11/2012
		EP 2156503 A1	24/02/2010
		EP 2156503 B1	23/09/2015
		JP 2010-527101 A	05/08/2010
		JP 5304782 B2	02/10/2013
		KR 10-1488542 B1	02/02/2015
		US 2010-0119951 A1	13/05/2010
		US 8895193 B2	25/11/2014
		WO 2008-138110 A1	20/11/2008
KR 10-1537848 B1	17/07/2015	KR 10-2014-0089112 A	14/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C07F 5/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/052; H01M 10/0587; H01M 10/42; C07F 5/02

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), 구글 & 키워드: 보레이트계 리튬, 니트릴계, 포스페이트계, 전해질, 첨가제, 리튬이차전지, 비수전해액, 숙시노 니트릴, 글루타로 니트릴, 아디포 니트릴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2014-0113202 A1 (UT-BATTELLE, LLC) 2014.04.24 단락 [0009]-[0010], [0031], [0105]; 도면 1 참조.	1-10
Y	KR 10-2014-0116720 A (주식회사 엘지화학) 2014.10.06 요약; 청구항 1; 단락 [11] 참조.	1-10
A	KR 10-2009-0039211 A (주식회사 엘지화학) 2009.04.22 청구항 1-3, 8; 단락 [12] 참조.	1-10
A	KR 10-0814827 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2008.03.20 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2010-0016393 A (내셔널 리서치 카운실 오브 캐나다) 2010.02.12 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-1537848 B1 (주식회사 엘지화학) 2015.07.17 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 06월 27일 (27.06.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 06월 27일 (27.06.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

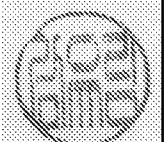
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0113202 A1	2014/04/24	US 9300009 B2	2016/03/29
KR 10-2014-0116720 A	2014/10/06	KR 10-1605935 B1	2016/03/23
KR 10-2009-0039211 A	2009/04/22	KR 10-1033697 B1	2011/05/09
KR 10-0814827 B1	2008/03/20	US 2008-0248397 A1	2008/10/09
		US 2015-0093602 A1	2015/04/02
		US 8906559 B2	2014/12/09
		US 9287585 B2	2016/03/15
KR 10-2010-0016393 A	2010/02/12	CA 2686890 A1	2008/11/20
		CA 2686890 A1	2008/11/20
		CA 2686890 C	2015/10/20
		CN 101682083 A	2010/03/24
		CN 101682083 B	2012/11/28
		EP 2156503 A1	2010/02/24
		EP 2156503 B1	2015/09/23
		JP 2010-527101 A	2010/08/05
		JP 5304782 B2	2013/10/02
		KR 10-1488542 B1	2015/02/02
		US 2010-0119951 A1	2010/05/13
		US 8895193 B2	2014/11/25
		WO 2008-138110 A1	2008/11/20
KR 10-1537848 B1	2015/07/17	KR 10-2014-0089112 A	2014/07/14