

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 19일 (19.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/010820 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007652
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 14일 (14.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0100815 2015년 7월 16일 (16.07.2015) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 신정주 (SHIN, Jeong-Joo); 16281 경기도 수원시 장안구 금당로 39 번길 34, 215-1001, Gyeonggi-do (KR). 하재민 (HA, Jae-Min); 16418 경기도 수원시 장안구 화산로 141 번길 9-1, Gyeonggi-do (KR). 박대운 (PARK, Dae-Woon); 07913 서울시 양천구 가로공원로 56 길 10, 104-102, Seoul (KR). 김종량 (KIM, Jong Ryang); 13528 경기도 성남시 분당구 동판교로 123, 112-1103, Gyeonggi-do (KR). 방지민 (BANG, Ji-min); 05614 서울시 송파구 백제고분로 36 가길 13, 202 호, Seoul (KR). 고종관 (KO, Jong-kwan); 13111 경기도 성남시 수정구 모란로 87 번길 12, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2017/010820 A1

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte additive for a secondary battery, an electrolyte comprising the same, and a secondary battery. The electrolyte additive for a secondary battery of the present invention is contained in an electrolyte so as to provide a secondary battery having excellent physical properties in view of output characteristics, lifetime characteristics, storage characteristics, and withstand voltage characteristics, and therefore is suitable for use in a secondary battery for a mobile device, electric vehicle, power tool, electric bike, robot, or drone.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 이차전지에 관한 것으로서, 본 발명의 이차전지용 전해액 첨가제는 전해액에 포함되어 출력 특성, 수명 특성, 저장 특성 및 내전압 특성 측면에서 우수한 물성을 갖는 이차전지를 제공할 수 있어, 모바일용, 전기자동차용, 전동공구용, 전기바이크용, 로봇용 또는 드론용 이차전지 등에 사용하기 적합하다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요도 급격히 증가하고 있다. 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 우수한 사이클 수명 및 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등의 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 리튬이온계 이차전지가 사용되고 있으며, 이와 같은 리튬 이차전지와 해당 소재의 출력 안정성 및 에너지 밀도를 개선하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 이러한 리튬 이차전지는 리튬 이온을 흡착 및 방출하는 탄소재 등의 음극, 리튬 함유 산화물 등으로 된 양극, 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수계 전해액으로 구성되어 있다.
- [5] 종래에는 전지의 출력 특성 또는 수명 특성 개선을 목적으로 특정 첨가제를 이차전지용 전해액에 첨가하는 기술이 다수 보고되었다. 예컨대, 대한민국 등록특허 제1486618호는 설폰산 페닐 화합물을 포함하는 전해액을 사용하여 저온사이클 특성을 개선할 수 있음을 개시하고 있으며, 대한민국 공개특허 제2015-0050493호는 에틸렌 설페이트를 전해액에 첨가하여 고온 및 저온에서 전지의 출력 특성을 개선시키는 것을 개시하고 있다. 또한, 대한민국 공개특허 제2015-0050082호는 설퍼닐기를 포함하는 화합물을 전해액에 첨가하여 전지의 사이클 특성을 개선할 수 있음을 개시하고 있으며, 대한민국 등록특허 제0976958호는 설텨계 화합물을 첨가제로 사용하여 전지의 고온 안정성을 개선할 수 있음을 개시하고 있고, 일본 등록특허 제4190162호는 프로펜설텨을 포함하는 전해액을 사용하여 전지의 고온 안정성을 개선할 수 있음을 개시하고 있다. 나아가, 국제 공개특허 제 WO 2012-053644호는 황산에스테르 화합물을 포함하는 전해액을 사용하여 전지의 고온보존용량을 유지할 수 있음을 개시하고 있다.
- [6] 그러나, 상술한 바와 같은 종래의 기술들은 전지의 출력 특성 또는 저장 특성을 어느 정도 개선하였으나, 모바일용, 전기자동차용, 전동공구용, 전기바이크용,

로봇용 또는 드론용 전지에서 요구되는 높은 출력 특성과 수명 특성을 충분히 확보하기에는 부족함이 있었다. 따라서, 이차전지의 출력 특성을 더욱 개선함과 동시에 수명 특성을 만족시킬 수 있는 이차전지용 전해액 첨가제와 이를 포함하는 전해액 및 이차전지의 개발이 여전히 절실하다.

- [7] 이에, 본 발명자들이 연구를 지속적으로 수행한 결과, 이차전지의 출력 특성 향상, 저장 특성 개선, 수명 특성 개선 및 전해액의 내전압 특성을 개선할 수 있는 화합물을 발견하고, 이를 이차전지용 전해액에 적용함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

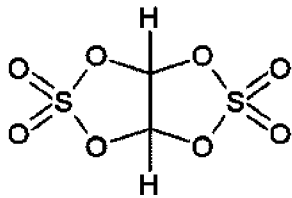
- [8] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 이차전지용 전해액에 포함되어 전지의 출력 특성을 개선시키고, 전해액의 전기화학적 분해를 낮춰 수명과 저장 특성을 개선시킬 수 있는 전해액 첨가제를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 내전압특성이 향상된 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



- [13] 또한, 본 발명은 비수계 용매; 리튬염; 및 상기 전해액 첨가제를 포함하는 이차전지용 전해액을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명의 이차전지용 전해액 첨가제는 전해액에 포함되어 출력 특성, 수명 특성, 저장 특성 및 내전압 특성의 측면에서 우수한 물성을 갖는 이차전지를 제공할 수 있어, 모바일용, 전기자동차용, 전동공구용, 전기바이크용, 로봇용 또는 드론용 이차전지 등에 유용하게 사용될 수 있다.

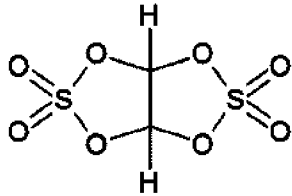
[16]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [18] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[19] [화학식 1]

[20]



[21] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액 첨가제는 전해액의 계면 저항을 낮추어 전지의 출력 성능을 개선시키고, 저장 특성 및 수명 특성을 향상시켜 전지의 장시간 사용을 가능하게 하며, 전해액의 내전압 특성을 향상시킬 수 있다.

[22] 상기 화학식 1의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 496-45-7)로서, 바이사이클로글리옥살설페이트(bicyclo-glyoxal sulfate), 글리옥살설페이트(glyoxal sulfate), 또는 3a,6a-디하이드로-[1,3,2]디옥사티올로[4,5-d][1,3,2]디옥사티올 2,2,5,5-테트라옥사이드(3a,6a-dihydro-[1,3,2]dioxathiolo[4,5-d][1,3,2]dioxathiole 2,2,5,5-tetraoxide) 등의 명칭으로 불리며, 시중에서 구매할 수 있다.

[23] 또한 상기 화학식 1의 화합물은 공지의 합성법으로 제조될 수 있으며, 예를 들어, 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 출발물질로 하여 발연 황산 등과 반응시키는 공지의 합성법으로 제조될 수 있다(미국 등록특허 제1,999,995호 및 미국 등록특허 제2,415,397호 참조).

[24] 상기 화학식 1의 화합물은 단독으로 또는 통상적으로 사용가능한 공지의 전해액 첨가제와 조합되어 전해액에 사용될 수 있다.

[25]

[26] 또한, 본 발명은 비수계 용매; 리튬염; 및 상술한 바와 같은 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는, 이차전지용 전해액을 제공한다.

[27] 상기 이차전지용 전해액에는 통상적으로 사용가능한 공지의 전해액 첨가제가 추가로 포함될 수 있다.

[28]

[29] 상기 비수계 용매는 선형 또는 환형의 카보네이트계 용매이거나 락톤계 용매로서, 리튬염 및 이차전지용 전해액 첨가제에 대한 용해도가 높은 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 비수계 용매는 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸프로필카보네이트(ethyl propyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate) 등의 선형 카보네이트계 용매; 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌카보네이트(butylene carbonate), 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate) 등의 환형 카보네이트계 용매; 및 감마부티로락톤(gamma-butyrolactone) 등의 락톤계 용매로 구성된

군으로부터 선택되는 1종의 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

- [30] 바람직하게는, 상기 비수계 용매는 탈수된 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 비수계 용매의 수분 함량은 150 중량ppm 이하일 수 있다. 비수계 용매의 수분 함량이 150 중량ppm 이하인 경우, 전지 내 리튬염의 분해와 전해액 첨가제의 가수분해를 억제하여 전해액 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[31]

- [32] 상기 리튬염은 전해액의 이온 전도도를 향상시키기 위한 것으로서, 예를 들면, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 , LiI , LiCl , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [33] 전해액에서 상기 리튬염의 농도(함량)는 0.9 M 내지 3.0 M(mol/liter), 구체적으로 1.0 M 내지 2.0 M일 수 있다. 상기 함량 범위로 리튬염을 포함함으로써, 전해액의 이온 전도도를 적절한 수준으로 확보하는데 유리하고, 첨가한 리튬염의 양에 대비한 전해액의 이온 전도도의 향상 효율을 보다 높일 수 있다.

[34]

- [35] 본 발명의 예에 따르면, 본 발명에 따른 전해액 첨가제는 전해액 총 중량 대비 0.05 내지 20 중량%, 0.05 내지 15 중량%, 0.05 내지 10 중량%, 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 8 중량%, 0.1 내지 6 중량%, 0.1 내지 4 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 0.2 내지 5 중량%, 0.5 내지 15 중량%, 0.5 내지 10 중량%, 0.5 내지 8 중량%, 0.5 내지 6 중량%, 0.5 내지 4 중량%, 0.5 내지 3 중량%, 1 내지 10 중량%, 1 내지 8 중량%, 3 내지 10 중량%, 3 내지 8 중량%, 3 내지 6 중량%, 4 내지 10 중량%, 4 내지 8 중량%, 4 내지 7 중량% 또는 5 내지 7 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 화학식 1의 화합물을 포함할 경우, 저항의 증가를 억제하여 출력 특성을 보다 개선할 수 있고, 상기 전해액을 포함하는 이차전지의 저장 특성 유지와 전해액의 내전압 특성 향상 면에서 보다 효과적일 수 있다.

[36]

- [37] 또한, 상기 이차전지용 전해액은 그 외 공지의 첨가제인 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate), 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate), 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 비닐에틸렌카보네이트(vinylethylene carbonate), 리튬디플루오로디옥살토포스페이트(lithium difluorodioxalato phosphate), 리튬테트라플로로옥살토포스페이트(lithium tetrafluorooxalato phosphate), 리튬디플루오로옥살토포레이트(lithium difluorooxalato borate), 리튬디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate), 프로펜설통(propene sultone), 프로판설통(propane sultone), 에틸렌설페이트(ethylene sulfate) 또는 에틸렌설파이트(ethylene sulfite)를 단독으로 또는 조합하여 포함할 수 있다. 상기 공지의 첨가제는 상기 화학식 1의 화합물의 효능 및 전해액의 성능에 영향을

주지 않는 함량 범위로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 전해액에 각각 0.1 중량% 이상, 예를 들어 0.1 내지 10 중량%의 함량으로 첨가될 수 있다.

[38]

[39] 본 발명의 이차전지용 전해액은, 비수계 용매, 리튬염 및 상기 이차전지용 전해액 첨가제를 혼합하고 교반하여 제조할 수 있으며, 이때 전해액에 통상적으로 사용되는 공지의 전해액 첨가제가 더 혼합될 수 있다.

[40]

[41] 나아가, 본 발명은 상술한 바와 같은 이차전지용 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다. 본 발명의 이차전지는 상술한 이차전지용 전해질을 포함하는 모든 종류의 이차전지가 가능하다. 예를 들어 본 발명의 이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막; 및 상술한 이차전지용 전해액을 구성요소로 포함할 수 있다.

[42]

상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 흡착 및 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하며, 이러한 양극활물질로는 코발트, 망간, 철, 알루미늄 및 니켈로 이루어진 군 중 선택되는 1종 이상; 또는 리튬 복합 금속 산화물을 사용할 수 있다. 양극활물질에 사용되는 금속 배합은 다양하게 이루어질 수 있으며, 이들 금속 외에 K, Na, Ca, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Cr, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 성분을 더 포함할 수 있다.

[43]

상기 음극은 리튬 이온을 흡착 및 탈리할 수 있는 음극활물질을 포함하며, 이러한 음극활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소; 탄소 복합체의 탄소계 음극활물질(열적으로 분해된 탄소, 코크스, 흑연); 연소된 유기 중합체 화합물; 탄소 섬유; 산화 주석 화합물; 리튬 금속; 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 비정질 탄소로는 하드카본, 코크스, 1,500°C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메조상 피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber; MPCF) 등을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소로는 흑연계 재료가 있으며, 구체적으로, 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등을 들 수 있다. 상기 리튬 합금 중 리튬과 합금을 이루는 다른 원소로는 실리콘, 티타늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐이 사용될 수 있다.

[44]

상기 분리막은 양극과 음극 사이의 단락을 방지하기 위한 것으로, 폴리올레핀계인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막; 미세다공성 필름; 직포; 및 부직포 등이 사용될 수 있다.

[45]

발명의 실시를 위한 형태

[46]

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[63]

[64] 실시예 4. 전해액의 제조

[65] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 10 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[66]

[67] 실시예 5. 전해액의 제조

[68] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 15 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[69]

[70] 실시예 6. 전해액의 제조

[71] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 0.01 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[72]

[73] 비교예 1. 전해액의 제조

[74] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[75]

[76] 비교예 2. 전해액의 제조

[77] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트 대신 1,3-트리메틸렌설통(1,3-trimethylene sultone)을 3 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[78]

[79] 비교예 3. 전해액의 제조

[80] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트 대신 비스(카르복시메틸)디설파이드(bis(carboxymethyl)disulfide)를 3 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[81]

[82] 비교예 4. 전해액의 제조

[83] 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트 대신 에틸렌설파이트(ethylene sulfite)를 3 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[84]

[85] 실험예 1. 이차전지의 임피던스($m\Omega$) 측정

[86] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ 와 LiMnO_2 을 1:1(중량비)로 혼합한 양극과 인조흑연과 천연흑연을 1:1(중량비)로 혼합한 음극을 사용하여 통상의 방법으로 1.3 Ah 파워치 전지를 조립하고, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 전해액

6 g을 주입하여 이차전지를 완성하였다.

[87] 수득한 이차전지를 상온에서 만충전 대비 60% 충전상태 전압을 유지한 채 3C로 10초간 방전했을 때 얻어지는 임피던스를 측정하였다(사용장비: PNE-0506 충방전기). 상기 방식으로 이차전지의 상온 초기 임피던스 측정 후, 70°C 고온 오븐에서 저장하고 1주와 2주 경과 후 각각의 방전 임피던스를 측정하였다.

[88] 표 1은 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 포함하는 전해액 또는 미포함하는 전해액을 사용한 전지의 임피던스를 비교하여 나타낸 것이고, 표 2는 상기 화학식 1의 첨가제 또는 동일 함량의 다른 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 전지의 임피던스를 비교하여 나타낸 것이다.

[89] [표1]

구 분	임피던스(mΩ)		
	상온(초기)	70°C(1주 경과)	70°C(2주 경과)
실시예 1	32	39	46
실시예 2	34	36	39
실시예 3	38	39	40
실시예 4	41	40	42
실시예 5	42	43	46
실시예 6	34	49	73
비교예 1	34	55	80

[90] [표2]

구 분	임피던스(mΩ)		
	상온(초기)	70°C(1주 경과)	70°C(2주 경과)
실시예 3	38	39	40
비교예 2	44	51	58
비교예 3	47	56	96
비교예 4	35	51	70

[91]

[92] 상기 표 1에서 보듯이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가한 경우(실시예 1 내지 6)가, 첨가제를 첨가하지 않은 경우(비교예 1)보다 전지 방전시 임피던스가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 표 2에서 보듯이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가한 경우(실시예 3)가 다른 종류의 첨가제를 동일 함량으로 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)과 비교하여, 전지 방전시 임피던스가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 상기 화학식 1의 첨가제를

전해액에 첨가함으로써, 전지방전 과정에서 전극과 전해액 계면의 낮은 저항 특성으로 인해 전지의 출력 특성이 향상됨을 보여주는 것이다.

[93]

[94] 실험예 2. 이차전지의 수명 특성 측정

[95] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 전해액을 사용하여 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 1.3 Ah 파우치 형태의 이차전지를 제조하고, 상기 이차 전지에 대해 만충전 상태로 70°C의 고온에서 4.2 V 충전 1.3 A 및 2.7 V 방전 1.3 A의 속도로 충/방전을 실시하였다. 상기 방식으로 수행된 200회의 충/방전시의 방전용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 초기용량 대비 비율(%)을 계산하였다.

[96] 표 3은 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 포함하는 전해액 또는 미포함하는 전해액을 사용한 전지의 수명특성을 비교하여 나타낸 것이고, 표 4는 상기 화학식 1의 첨가제 또는 동일 함량의 다른 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 전지의 수명특성을 비교하여 나타낸 것이다.

[97] [표3]

구 분	초기용량 대비, 70°C에서 200회충/방전시 방전용량(%)
실시예 1	81
실시예 2	86
실시예 3	87
실시예 4	85
실시예 5	86
실시예 6	60
비교예 1	57

[98] [표4]

구 분	초기용량 대비, 70°C에서 200회충/방전시 방전용량(%)
실시예 3	87
비교예 2	71
비교예 3	56
비교예 4	69

[99]

[100] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가하는 경우(실시예 1 내지 6)가, 첨가제를 첨가하지 않은 경우(비교예 1)보다 전지의

70°C 수명 특성이 현저히 개선되었다. 또한, 상기 표 4에서 보듯이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가한 경우(실시예 3)가 다른 종류의 첨가제를 동일 함량으로 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여, 전지의 70°C 수명 특성이 현저히 개선되었다. 이는 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가함으로써, 70°C에서 전지의 충/방전 과정 중 발생하는 전기화학적 전극용량 감소가 현저하게 줄어들었음을 보여준다.

[101]

[102] **실험예 3. 이차전지의 저장 특성(용량회복성) 측정**

[103] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 전해액을 사용하여 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 1.3 Ah 파우치 형태의 이차전지를 제조하고, 상기 이차전지를 만충전 상태로 70°C 오븐에서 저장한 후, 1주 경과 및 2주 경과 후 각각의 초기 충전용량 대비 방전용량을 측정하였다(사용장비: PNE-0506 충방전기).

[104] 표 5는 상기 화학식 1의 바이사이클로글리옥살설페이트를 포함하는 전해액 또는 미포함하는 전해액을 사용한 전지의 수명특성을 비교하여 나타낸 것이고, 표 6은 상기 화학식 1의 첨가제 또는 동일 함량의 다른 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 전지의 수명특성을 비교하여 나타낸 것이다.

[105] [표5]

구 분	저장 특성(용량회복성, %)		
	초기(%)	70°C(1주 경과)	70°C(2주 경과)
실시예 1	100	91	81
실시예 2	100	94	83
실시예 3	100	95	91
실시예 4	100	93	85
실시예 5	100	91	84
실시예 6	100	86	78
비교예 1	100	85	74

[106] [표6]

구 분	저장 특성(용량회복성, %)		
	초기(%)	70°C(1주 경과)	70°C(2주 경과)
실시예 3	100	95	91
비교예 2	100	90	81
비교예 3	100	84	67
비교예 4	100	86	79

[107]

[108] 상기 표 5에서 보듯이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가하는 경우(실시예 1 내지 6)가 첨가제를 첨가하지 않는 경우(비교예 1)보다 전지 초기 충전용량 대비 70°C 저장 이후의 방전용량이 현저히 안정화되었다. 또한, 상기 표 6에서 보듯이, 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가한 경우(실시예 3)가 다른 종류의 첨가제를 동일 함량으로 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여, 전지 초기 충전용량 대비 70°C 저장 이후의 방전용량이 현저히 안정화된 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기 화학식 1의 첨가제를 전해액에 첨가함으로써 전지의 고온 저장중에 발생하는 전기화학적 전극용량 감소가 현저히 줄어들었음을 보여주는 것이다. 이로써 상기 화학식 1의 첨가제를 사용함으로써 고온에서도 안정적인 충방전 용량을 구현함을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

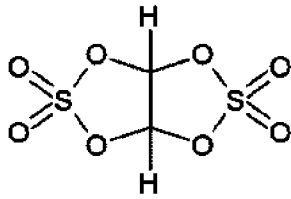
[109]

본 발명의 이차전지용 전해액 첨가제는 전해액에 포함되어 출력 특성, 수명 특성, 저장 특성 및 내전압 특성의 측면에서 우수한 물성을 갖는 이차전지를 제공할 수 있어, 모바일용, 전기자동차용, 전동공구용, 전기바이크용, 로봇용 또는 드론용 이차전지 등에 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

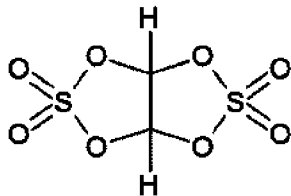
[청구항 1] 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액 첨가제.

[화학식 1]



[청구항 2] 비수계 용매;
리튬염; 및
하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 전해액 첨가제
를 포함하는, 이차전지용 전해액.

[화학식 1]



[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 전해액이 상기 전해액 첨가제를 전해액 총 중량
대비 0.05 내지 20 중량%의 함량으로 포함하는, 이차전지용 전해액.

[청구항 4] 제2항 또는 제3항에 따른 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007652**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 10/0569; H01M 4/13

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) & Keywords: bicyclo-glyoxal sulfate, electrolyte additives

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0018238 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 20 February 2013 See claim 1.	1-4
A	KR 10-2005-0095951 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 October 2005 See claim 1.	1-4
A	KR 10-2008-0026522 A (LG CHEM. LTD.) 25 March 2008 See claims 1, 5.	1-4
A	KR 10-2007-0103296 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 23 October 2007 See claim 1.	1-4
A	KR 10-2008-0055626 A (SONY CORPORATION) 19 June 2008 See claim 1.	1-4



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

19 OCTOBER 2016 (19.10.2016)

Date of mailing of the international search report

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

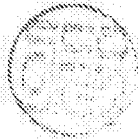
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0018238 A	20/02/2013	CN 102782927 A	14/11/2012
		CN 102782927 B	15/07/2015
		EP 2555309 A1	06/02/2013
		EP 2555309 A4	11/09/2013
		EP 2555309 B1	25/02/2015
		JP 5692219 B2	01/04/2015
		US 2013-0004862 A1	03/01/2013
		US 9203113 B2	01/12/2015
		WO 2011-122449 A1	06/10/2011
KR 10-2005-0095951 A	05/10/2005	CN 100433443 C	12/11/2008
		CN 100841832 A	04/10/2006
		JP 2005-285765 A	13/10/2005
		JP 4287396 B2	01/07/2009
		KR 10-0536252 B1	12/12/2005
		US 2005-0214649 A1	29/09/2005
		US 7037624 B2	02/05/2006
KR 10-2008-0026522 A	25/03/2008	CN 101517813 A	26/08/2009
		CN 101517813 B	25/05/2011
		JP 2010-503974 A	04/02/2010
		JP 5604105 B2	08/10/2014
		KR 10-0867535 B1	06/11/2008
		TW 200827324 A	01/07/2008
		TW 1382010 B	11/01/2013
		US 2009-0280414 A1	12/11/2009
		US 8349502 B2	08/01/2013
KR 10-2007-0103296 A	23/10/2007	WO 2008-035928 A1	27/03/2008
		CN 101060183 A	24/10/2007
		CN 101060183 B	15/06/2011
		JP 2007-287518 A	01/11/2007
		JP 4948025 B2	06/06/2012
		TW 200810178 A	16/02/2008
		US 2007-0243471 A1	18/10/2007
		US 7524588 B2	28/04/2009
KR 10-2008-0055626 A	19/06/2008	CN 101202364 A	18/06/2008
		CN 101202364 B	09/06/2010
		JP 2008-147119 A	26/06/2008
		JP 4836767 B2	14/12/2011
		US 2008-0286648 A1	20/11/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 10/0569; H01M 4/13 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) & 키워드: 바이사이클로글리옥살설페이트, 전해액 첨가제																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0018238 A (우베 고산 가부시키가이샤) 2013.02.20 청구항 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2005-0095951 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.10.05 청구항 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2008-0026522 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.25 청구항 1, 5 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2007-0103296 A (산요덴키가부시키가이샤) 2007.10.23 청구항 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2008-0055626 A (소니 가부시키가이샤) 2008.06.19 청구항 1 참조.</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2013-0018238 A (우베 고산 가부시키가이샤) 2013.02.20 청구항 1 참조.	1-4	A	KR 10-2005-0095951 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.10.05 청구항 1 참조.	1-4	A	KR 10-2008-0026522 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.25 청구항 1, 5 참조.	1-4	A	KR 10-2007-0103296 A (산요덴키가부시키가이샤) 2007.10.23 청구항 1 참조.	1-4	A	KR 10-2008-0055626 A (소니 가부시키가이샤) 2008.06.19 청구항 1 참조.	1-4
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	KR 10-2013-0018238 A (우베 고산 가부시키가이샤) 2013.02.20 청구항 1 참조.	1-4																		
A	KR 10-2005-0095951 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.10.05 청구항 1 참조.	1-4																		
A	KR 10-2008-0026522 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.25 청구항 1, 5 참조.	1-4																		
A	KR 10-2007-0103296 A (산요덴키가부시키가이샤) 2007.10.23 청구항 1 참조.	1-4																		
A	KR 10-2008-0055626 A (소니 가부시키가이샤) 2008.06.19 청구항 1 참조.	1-4																		
☐ 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 “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 2016년 10월 19일 (19.10.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 10월 20일 (20.10.2016)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0018238 A	2013/02/20	CN 102782927 A CN 102782927 B EP 2555309 A1 EP 2555309 A4 EP 2555309 B1 JP 5692219 B2 US 2013-0004862 A1 US 9203113 B2 WO 2011-122449 A1	2012/11/14 2015/07/15 2013/02/06 2013/09/11 2015/02/25 2015/04/01 2013/01/03 2015/12/01 2011/10/06
KR 10-2005-0095951 A	2005/10/05	CN 100433443 C CN 100841832 A JP 2005-285765 A JP 4287396 B2 KR 10-0536252 B1 US 2005-0214649 A1 US 7037624 B2	2008/11/12 2006/10/04 2005/10/13 2009/07/01 2005/12/12 2005/09/29 2006/05/02
KR 10-2008-0026522 A	2008/03/25	CN 101517813 A CN 101517813 B JP 2010-503974 A JP 5604105 B2 KR 10-0867535 B1 TW 200827324 A TW I382010 B US 2009-0280414 A1 US 8349502 B2 WO 2008-035928 A1	2009/08/26 2011/05/25 2010/02/04 2014/10/08 2008/11/06 2008/07/01 2013/01/11 2009/11/12 2013/01/08 2008/03/27
KR 10-2007-0103296 A	2007/10/23	CN 101060183 A CN 101060183 B JP 2007-287518 A JP 4948025 B2 TW 200810178 A US 2007-0243471 A1 US 7524588 B2	2007/10/24 2011/06/15 2007/11/01 2012/06/06 2008/02/16 2007/10/18 2009/04/28
KR 10-2008-0055626 A	2008/06/19	CN 101202364 A CN 101202364 B JP 2008-147119 A JP 4836767 B2 US 2008-0286648 A1	2008/06/18 2010/06/09 2008/06/26 2011/12/14 2008/11/20