

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6951002号
(P6951002)

(45) 発行日 令和3年10月20日 (2021. 10. 20)

(24) 登録日 令和3年9月28日 (2021. 9. 28)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/0569 (2010. 01) HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010. 01) HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0567 (2010. 01) HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010. 01) HO 1 M 10/052

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2020-541803 (P2020-541803)	(73) 特許権者	511302024
(86) (22) 出願日	平成31年3月7日 (2019. 3. 7)		アモグリーンテック カンパニー リミテッド
(65) 公表番号	特表2021-512465 (P2021-512465A)		大韓民国 1 0 0 1 4 キョンギード、キムポーシ、トンジンノーアップ、キムポーデロ
(43) 公表日	令和3年5月13日 (2021. 5. 13)		1 9 5 0 ボンギル、9 1
(86) 国際出願番号	PCT/KR2019/002648	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開番号	W02019/172674		アクシス国際特許業務法人
(87) 国際公開日	令和1年9月12日 (2019. 9. 12)	(72) 発明者	ジュ・ヒ・ジャン
審査請求日	令和2年7月30日 (2020. 7. 30)		大韓民国 1 1 7 3 7 キョンギード、ウィジョンブーシ、トンイルーロ・5 1 0 ボンギル、(シンゴクトン) 2 0
(31) 優先権主張番号	10-2018-0027389		
(32) 優先日	平成30年3月8日 (2018. 3. 8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液、これを含むバッテリーおよびフレキシブルバッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピルプロピオネート (P P) とエチルプロピオネート (E P) を含む非水性有機溶媒、リチウム塩および添加剤を含み、前記リチウム塩は濃度 0 . 6 ~ 1 . 6 M で含まれる、二次電池用電解液。

【請求項 2】

前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートは非水性有機溶媒の全体体積に対して 6 0 ~ 9 0 体積 % で備えられる、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 3】

非水性有機溶媒は

前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートを 1 : 0 . 2 ~ 0 . 8 の体積比で含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 4】

前記非水性有機溶媒はエチレンカーボネート (E C) およびプロピレンカーボネート (P C) からなる群から選択された 1 種以上をさらに含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 5】

前記非水性有機溶媒はプロピルプロピオネート 1 0 0 体積部に対して、エチルプロピオネートを 2 0 ~ 8 0 体積部、エチレンカーボネート 1 5 ~ 6 5 体積部およびプロピレンカーボネート 3 ~ 1 7 体積部で含む、請求項 4 に記載の二次電池用電解液。

10

20

【請求項 6】

前記添加剤はビニレンカーボネート (VC)、1, 3 - プロパンスルホン (PS)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチレンスルフィド (ESA)、LiBOB、LiPO₂F₂およびアジポニトリル (ADN) からなる群から選択された 1 種以上を二次電池用電解液の全体重量のうち 1 ~ 8 重量%で含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 7】

前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちビニレンカーボネート (VC) を 0 . 1 ~ 1 重量%、1, 3 - プロパンスルホン (PS) を 0 . 8 ~ 3 . 2 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1 . 2 ~ 3 . 8 重量%およびアジポニトリル (ADN) を 0 . 1 ~ 1 重量%で含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

10

【請求項 8】

前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) を 0 . 1 ~ 1 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1 . 2 ~ 3 . 8 重量%および LiBOB を 0 . 1 ~ 1 重量%で含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 9】

前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) を 0 . 1 ~ 1 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1 . 2 ~ 3 . 8 重量%および LiPO₂F₂ を 0 . 1 ~ 1 重量%で含む、請求項 1 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 10】

20

電極組立体；

請求項 1 に記載された電解液；および

前記電極組立体を電解液と共に封止する外装材；を含む、フレキシブルバッテリー。

【請求項 11】

下記の測定方法によって測定した放電容量が 80 % 以上である、請求項 10 に記載のフレキシブルバッテリー；

〔測定方法〕

フレキシブルバッテリーを 25℃ で充電し、-32℃ で 24 時間貯蔵後に放電容量を測定する。

【請求項 12】

30

請求項 1 に記載された電解液；を含む、二次電池用バッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は二次電池用電解液、これを含むバッテリーおよびフレキシブルバッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子製品のデジタル化と高性能化などで消費者の要求が変わるにつれて、市場の要求も薄型および軽量化と高エネルギー密度による高容量を有する電源供給装置の開発に流れが変わりつつある状況である。

40

【0003】

このような消費者の要求を満たすために高エネルギー密度および大容量のリチウムイオン二次電池、リチウムイオン高分子電池、スーパーキャパシタ (電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor) および擬似キャパシタ (Pseudo capacitor)) 等のような電源供給装置が開発されているのが実情である。

【0004】

最近、携帯用電話機、ノートパソコン、デジタルカメラなどのモバイル電子機器の需要が持続的に増加しており、特に巻取型ディスプレイ、フレキシブル電子ペーパー (flexible

50

xible e - paper)、フレキシブル液晶表示装置(flexible liquid crystal display、flexible - LCD)、フレキシブル有機発光ダイオード(flexible organic light - emitting diode、flexible - OLED)等が適用されたフレキシブルモバイル電子機器に対する関心が最近増加している。これに伴い、フレキシブルモバイル電子機器のための電源供給装置もフレキシブルな特性を有することが要求されるべきである。

【0005】

このような特性が反映できる電源供給装置の一つとしてフレキシブルバッテリーが開発されている。

【0006】

10

フレキシブルバッテリーはフレキシブルな性質を有するニッケル - カドミウムバッテリー、ニッケル - メタルハイドライドバッテリー、ニッケル - 水素バッテリー、リチウムイオンバッテリーなどが挙げられる。特に、リチウムイオンバッテリーは鉛蓄電池と、ニッケル - カドミウムバッテリー、ニッケル - 水素バッテリー、ニッケル - 亜鉛バッテリーなどの他のバッテリーと比較して、単位重量当たりのエネルギー密度が高く急速充電が可能であるため高い活用度を有する。

【0007】

前記リチウムイオンバッテリーは液体電解質を使うが、主に金属缶を容器にして溶接した形態で使われている。しかし、金属缶を容器として使う円筒形リチウムイオンバッテリーは形態が固定されるため電気製品のデザインを制限する短所があり、体積の低減が困難である。

20

【0008】

特に、前述したように、モバイル電子機器は発展して薄膜化され小型化されるだけでなくフレキシブルであるため、既存の金属缶を使ったりリチウムイオンバッテリーや角型構造のバッテリーは前記のようなモバイル電子機器への適用が困難な問題点がある。

【0009】

したがって、前記のような構造的な問題を解決するために、最近では電解質を二つの電極とセパレータを含むパウチに入れてシーリングして使うパウチ型バッテリーが開発されている。

【0010】

30

このようなパウチ型バッテリーは可撓性(flexible)を有する素材で製作されて多様な形態に製造が可能であり、高い質量当たりエネルギー密度を具現できるという長所がある。

【0011】

しかし、現在まで商用化または開発中のバッテリーに備えられる電解液は - 20℃ まで放電性能を保証するか、 - 32℃ では放電性能が顕著に低下する問題点がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は前述した問題点を解決するために案出されたものであって、バッテリーおよびフレキシブルバッテリーに適用時に極低温と高温でも優秀な放電性能を発現できる二次電池用電解液を提供することにその目的がある。

40

【0013】

また、本発明は反復的なベンディングが発生してもバッテリーとして要求される物性の低下を防止したり最小化できるフレキシブルバッテリーを提供することにさらに他の目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前述した課題を解決するために本発明は、プロピルプロピオネート(PP)とエチルプロピオネート(EP)を含む非水性有機溶媒、リチウム塩および添加剤を含み、前記リチ

50

ウム塩は濃度 0.6 ~ 1.6 M で含まれる二次電池用電解液を提供する。

【0015】

本発明の一実施例によると、前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートは非水性有機溶媒の全体体積に対して 60 ~ 90 体積% で備えられ得る。

【0016】

また、前記非水性有機溶媒は前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートを 1 : 0.2 ~ 0.8 の体積比で含むことができる。

【0017】

また、前記非水性有機溶媒はエチレンカーボネート (EC) およびプロピレンカーボネート (PC) からなる群から選択された 1 種以上をさらに含むことができる。

10

【0018】

また、前記非水性有機溶媒はプロピルプロピオネート 100 体積部に対して、エチルプロピオネートを 20 ~ 80 体積部、エチレンカーボネート 15 ~ 65 体積部およびプロピレンカーボネート 3 ~ 17 体積部で含むことができる。

【0019】

また、前記添加剤はビニレンカーボネート (VC)、1,3-プロパンスルホン (PS)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチレンスルフィド (ESA)、LiBOB、LiPO₂F₂ およびアジポニトリル (ADN) からなる群から選択された 1 種以上を二次電池用電解液の全体重量のうち 1 ~ 8 重量% で含まれ得る。

【0020】

20

また、前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちビニレンカーボネート (VC) を 0.1 ~ 1 重量%、1,3-プロパンスルホン (PS) を 0.8 ~ 3.2 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1.2 ~ 3.8 重量% およびアジポニトリル (ADN) を 0.1 ~ 1 重量% で含むことができる。

【0021】

また、前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) を 0.1 ~ 1 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1.2 ~ 3.8 重量% および LiBOB を 0.1 ~ 1 重量% で含むことができる。

【0022】

また、前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) を 0.1 ~ 1 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1.2 ~ 3.8 重量% および LiPO₂F₂ を 0.1 ~ 1 重量% で含むことができる。

30

【0023】

一方、本発明は電極組立体；前述した電解液；および前記電極組立体を電解液と共に封止する外装材；を含むフレキシブルバッテリーを提供する。

【0024】

本発明の一実施例によると、下記の測定方法によって測定した放電容量が 80 % 以上であり得る。

【0025】

[測定方法]

40

フレキシブルバッテリーを 25℃ で充電し、-32℃ で 24 時間貯蔵後に放電容量を測定する。

【0026】

一方、本発明は前述した電解液；を含む二次電池用バッテリーを提供する。

【発明の効果】

【0027】

本発明の二次電池用電解液は、バッテリーおよびフレキシブルバッテリーに適用時に極低温と高温でも優秀な放電性能を発現できる効果がある。

【0028】

また、本発明のフレキシブルバッテリーは、反復的なベンディングが発生してもバッテ

50

リーとして要求される物性の低下を防止したり最小化することができる。

【0029】

このような本発明の二次電池用電解液は、極低温および高温での高い放電容量の確保が要求される多様な分野に適用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の一実施例に係るフレキシブルバッテリーの細部構成を示した拡大図。

【図2】本発明の一実施例に係るフレキシブルバッテリーを示した全体概略図。

【図3】本発明の他の実施例に係るフレキシブルバッテリーを示した全体概略図。

【発明を実施するための形態】

10

【0031】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0032】

本発明の一実施例に係る二次電池用電解液は非水性有機溶媒、リチウム塩および添加剤を含む。

【0033】

まず、前記非水性有機溶媒について説明する。

【0034】

前記非水性有機溶媒はプロピルプロピオネート（PP）とエチルプロピオネート（EP）を含む。

20

【0035】

前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートは前記非水性有機溶媒の全体体積に対して60～90体積％で、好ましくは65～85体積％で含まれ得る。万一、前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートが前記非水性有機溶媒の全体体積に対して60体積％未満であるか、90体積％を超過すると極低温および／または高温での放電容量が低下し得る。

【0036】

また、前記非水性有機溶媒は前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートを1：0.2～0.8の体積比で、好ましくは1：0.3～0.7の体積比で含むことができる。万一、前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートの体積比が1：0.2未満であるか、1：0.8を超過すると極低温および／または高温での放電容量が低下し得る。

30

【0037】

そして、前記非水性有機溶媒は前記のようなプロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートの体積比を満足させるために、プロピルプロピオネート100体積部に対してエチルプロピオネートを20～80体積部、好ましくは35～65体積部で含むことができる。万一、前記プロピルプロピオネート100体積部に対してエチルプロピオネートが20体積部未満であるか、80体積部を超過すると極低温および／または高温での放電容量が低下し得る。

【0038】

40

一方、前記非水性有機溶媒は前記プロピルプロピオネートおよびエチルプロピオネートの他に、当業界で通常的に使用できる非水性有機溶媒であれば制限なくさらに含むことができ、好ましくはプロピオネート系非水性有機溶媒およびカーボネート系非水性有機溶媒からなる群から選択された1種以上をさらに含むことができ、より好ましくはカーボネート系非水性有機溶媒をさらに含むことができ、さらに好ましくはエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートからなる群から選択された1種以上をさらに含むことが、リチウム塩を解離させ、低温特性を向上させるのにさらに有利であり得る。

【0039】

前記非水性有機溶媒が前記エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートをさらに含む場合、前記非水性有機溶媒はプロピルプロピオネート100体積部に対してエチレ

50

ンカーボネート15～65体積部およびプロピレンカーボネート3～17体積部、好ましくはエチレンカーボネート20～60体積部およびプロピレンカーボネート5～15体積部を含むことができる。万一、前記エチレンカーボネートの含量が前記範囲を外れると抵抗が増加し得、前記プロピレンカーボネートの含量が前記範囲を外れると寿命が低下し得る。

【0040】

次に、前記リチウム塩について説明する。

【0041】

前記リチウム塩は当業界で通常的に使用できるリチウム塩であれば制限なく使うことができ、好ましくは LiPF_6 を使うことが極低温および高温での放電容量向上にさらに優秀であり得る。

10

【0042】

また、前記リチウム塩は本発明の二次電池用電解液に濃度0.6～1.6Mで含まれ、好ましくは濃度0.8～1.4Mで含まれ得る。万一、前記リチウム塩が本発明の二次電池用電解液に0.8M未満で含まれるとリチウムイオンが不足し得、1.4Mを超過して含まれると電解液の粘度の上昇によるイオン伝導度の低下が発生し得、温度特性が低下し得る。

【0043】

次に、前記添加剤について説明する。

【0044】

添加剤は極低温および高温での放電容量を向上させる機能をする。

20

【0045】

前記添加剤は当業界で通常的に使用できる添加剤であれば制限なく使用でき、好ましくはビニレンカーボネート(VC)、1,3-プロパンスルホン(PS)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチレンスルフィド(ESA)、LiBOB、 LiPO_2F_2 およびアジボニトリル(ADN)からなる群から選択された1種以上を含むことができる。

【0046】

また、前記添加剤は二次電池用電解液の全体重量のうち1～8重量%で、好ましくは2～7重量%で含まれ得る。万一、前記添加剤が二次電池用電解液の全体重量のうち1重量%未満であるか8重量%を超過すると極低温および/または高温での放電容量が低下し得る。

30

【0047】

一方、本発明の一実施例によると、前記添加剤はビニレンカーボネート(VC)、1,3-プロパンスルホン(PS)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)およびアジボニトリル(ADN)を含むことができる。

【0048】

この時、二次電池用電解液の全体重量のうちビニレンカーボネート(VC)を0.1～1重量%、1,3-プロパンスルホン(PS)を0.8～3.2重量%、フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.2～3.8重量%およびアジボニトリル(ADN)を0.1～1重量%で、好ましくはビニレンカーボネート(VC)を0.3～0.8重量%、1,3-プロパンスルホン(PS)を1.2～2.8重量%、フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.5～3.5重量%およびアジボニトリル(ADN)を0.3～0.8重量%で含むことができる。これに伴い、極低温および/または高温での放電容量が顕著に優秀であり得る。

40

【0049】

また、本発明の他の一実施例によると、前記添加剤はエチレンスルフィド(ESA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)およびLiBOBを含むことができる。

【0050】

この時、二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド(ESA)を0.1～

50

1重量%フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.2~3.8重量%およびLiBOBを0.1~1重量%で、好ましくはエチレンスルフィド(ESA)を0.3~0.8重量%フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.5~3.5重量%およびLiBOBを0.3~0.8重量%で含むことができる。これに伴い、極低温および/または高温での放電容量が顕著に優秀であり得る。

【0051】

そして、本発明のさらに他の一実施例によると、前記添加剤はエチレンスルフィド(ESA)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)およびLiPO₂F₂を含むことができる。

【0052】

この時、二次電池用電解液の全重量のうちエチレンスルフィド(ESA)を0.1~1重量%フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.2~3.8重量%およびLiPO₂F₂を0.1~1重量%で、好ましくはエチレンスルフィド(ESA)を0.3~0.8重量%フルオロエチレンカーボネート(FEC)を1.5~3.5重量%およびLiPO₂F₂を0.3~0.8重量%で含むことができる。これに伴い、極低温および/または高温での放電容量が顕著に優秀であり得る。

【0053】

以下、添付した図面を参照して本発明の実施例について、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。本発明は多様な異なる形態で具現され得、ここで説明する実施例に限定されない。図面で本発明を明確に説明するために説明と関係のない部分は省略し、明細書全体を通じて同一または類似する構成要素については同じ参照符号を付加する。

【0054】

本発明の一実施例に係るフレキシブルバッテリー100は図1に図示された通り、電極組立体110；前述した本発明に係る電解液；および前記電極組立体110を電解液と共に封止する外装材120；を含む。

【0055】

まず、前記電極組立体110について説明する。

【0056】

前記電極組立体110は後述する外装材120の内部に電解液と共に封止されるものであって、図1に図示された通り、正極112、負極116および分離膜114を含む。

【0057】

前記正極112は正極集電体112aおよび正極活物質112bを含み、前記負極116は負極集電体116aおよび負極活物質116bを含み、前記正極集電体112aおよび負極集電体116aは所定の面積を有する板状のシートの形態で具現され得る。

【0058】

すなわち、前記正極112および負極116はそれぞれの集電体112a、116aの一面または両面に活物質112b、116bが圧着または蒸着されるか塗布され得る。この時、前記活物質112b、116bは集電体112a、116a少なくとも一面の一部又は全部に備えられ得る。

【0059】

ここで、前記正極集電体112aは当業界で通常的にフレキシブルバッテリーの正極集電体として使用できる物質であれば制限なく使うことができ、好ましくはアルミニウム(Al)を使うことができる。

【0060】

そして、前記正極集電体112aは厚さが10~30μm、好ましくは厚さが15~25μmであり得る。

【0061】

また、前記負極集電体116aは当業界で通常的にフレキシブルバッテリーの負極集電体として使用できる物質であれば制限なく使うことができ、好ましくは銅(Cu)を使う

10

20

30

40

50

ことができる。

【0062】

また、前記負極集電体116aは厚さが3～18μmであり得、好ましくは厚さが6～15μmであり得る。

【0063】

また、図1～図3に図示された通り、前記正極集電体112aおよび負極集電体116aはそれぞれの胴体から外部機器との電気的な連結のための負極端子118aおよび正極端子118bがそれぞれ形成され得る。ここで、前記正極端子118bおよび負極端子118aは前記正極集電体112aおよび負極集電体116aから延びて外装材120の一侧に突出する形態で備えられてもよく、外装材120の表面上に露出するように備えられてもよい。

10

【0064】

一方、前記正極活物質112bはリチウムイオンを可逆的にインターカレーションおよびデインターカレーションできる正極活物質を含み、このような正極活物質の代表的な例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiNiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、MはAl、Sr、Mg、Laなどの金属)のようなリチウム-遷移金属酸化物、NCM(Lithium Nickel Cobalt Manganese)系活物質のうち一つを使用することができ、これらが1種以上混合された混合物を使うことができる。

20

【0065】

また、前記負極活物質116bはリチウムイオンを可逆的にインターカレーションおよびデインターカレーションできる負極活物質を含み、このような負極活物質としては結晶質または非晶質の炭素、炭素繊維、または炭素複合体の炭素系負極活物質、錫酸化物、これらをリチウム化したもの、リチウム、リチウム合金およびこれらが1種以上混合された混合物で構成された群から選択され得る。ここで、炭素は炭素ナノチューブ、炭素ナノワイヤー、炭素ナノ繊維、黒鉛、活性炭、グラフェンおよびグラファイトでからなる群から選択された1種以上であり得る。

【0066】

しかし、本発明に使われる正極活物質および前記負極活物質をこれに限定するものではなく、通常的に使われる正極活物質および負極活物質をすべて使用することができる。

30

【0067】

この時、本発明では正極活物質112bおよび負極活物質116bにPTFE(Polytetrafluoroethylene)成分を含有することができる。これは、ペンディング時に前記正極活物質112bおよび負極活物質116bがそれぞれの集電体112a、116aから剥離されたりクラックが発生することを防止するためである。

【0068】

このようなPTFE成分は正極活物質112bおよび負極活物質116bそれぞれの総重量で0.5～20重量%であり得、好ましくは5重量%以下であり得る。

【0069】

一方、前記正極112と負極116の間に配置される分離膜114は不織布層114aの一面または両面にナノ繊維ウェブ層114bを含むことができる。

40

【0070】

ここで、前記ナノ繊維ウェブ層114bはポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)ナノ繊維およびポリビニリデンフルオライド(polyvinylidene fluoride)ナノ繊維の中から選択された1種以上を含有したナノ繊維であり得る。

【0071】

好ましくは、前記ナノ繊維ウェブ層114bは放射性および均一な気孔の形成を確保するためにポリアクリロニトリルナノ繊維のみで構成され得る。ここで、前記ポリアクリロ

50

ニトリルナノ繊維は平均直径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり得、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり得る。

【0072】

これは、前記ポリアクリロニトリルナノ繊維の平均直径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると分離膜が十分な耐熱性を確保できない問題があり得、 $2 \mu\text{m}$ を超過すると分離膜の機械的強度は優秀であるものの、分離膜の弾性力がかえって減少し得るためである。

【0073】

また、前記分離膜 114 は電解液としてゲルポリマー電解液が使われる場合、前記ゲルポリマー電解液の含浸性を最適化させることができるように複合多孔性分離膜が使われ得る。

10

【0074】

すなわち、前記複合多孔性分離膜は支持体 (matrix) として使われ、微細気孔を有する多孔性不織布と、放射可能な高分子物質で形成されて電解液を含浸している多孔性ナノ繊維ウェブを含むことができる。

【0075】

ここで、前記多孔性不織布は PP 不織布、PE 不織布、コアとして PP 繊維の外周に PE がコーティングされた二重構造の PP/PE 繊維からなる不織布、PP/PE/PP の 3 層構造で構成され、相対的に融点が高い PE によってシャットダウン機能を有する不織布、ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維からなる PET 不織布、またはセルロース繊維からなる不織布のうちいずれか一つが使われ得る。そして、前記 PE 不織布は融点

20

【0076】

この時、前記多孔性不織布は厚さが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 範囲で設定され、気孔度が $5 \sim 55\%$ 、ガーレー値 (Gurley value) は $1 \sim 1000 \text{ sec} / 100 \text{ c}$ で設定されることが好ましい。

【0077】

一方、前記多孔性ナノ繊維ウェブはそれぞれ電解液に膨潤する膨潤性高分子を単独で使うか、膨潤性高分子に耐熱性を強化できる耐熱性高分子が混合された混合高分子を使うことができる。

30

【0078】

このような前記多孔性ナノ繊維ウェブは、単一または混合ポリマーを溶媒に溶解させて放射溶液を形成した後、放射溶液を電気放射装置を使って放射すると放射されたナノ繊維がコレクタに蓄積されて 3 次元気孔構造を有する多孔性ナノ繊維ウェブを形成することになる。

【0079】

ここで、前記多孔性ナノ繊維ウェブは溶媒に溶解して放射溶液を形成した後、電気放射方法で放射されてナノ繊維を形成できるポリマーであればすべて使用が可能である。一例として、前記ポリマーは単一ポリマーまたは混合ポリマーであり得、膨潤性ポリマー、非膨潤性ポリマー、耐熱性ポリマー、膨潤性ポリマーと非膨潤性ポリマーが混合された混合

40

【0080】

この時、前記多孔性ナノ繊維ウェブが膨潤性ポリマーと非膨潤性ポリマー (または耐熱性ポリマー) の混合ポリマーを使う場合、膨潤性ポリマーと非膨潤性ポリマーは $9:1 \sim 1:9$ の範囲の重量比、好ましくは $8:2 \sim 5:5$ の範囲の重量比で混合され得る。

【0081】

通常的に、非膨潤性ポリマーの場合、一般的に耐熱性ポリマーであることが多く、膨潤性ポリマーと比較する時に分子量が大きいため融点も相対的に高い。これに伴い、非膨潤性ポリマーは融点が 180 以上である耐熱性ポリマーであることが好ましく、膨潤性ポ

50

リマーは融点が150 以下、好ましくは100～150 範囲内の融点を有する樹脂であることが好ましい。

【0082】

一方、本発明に使用可能な膨潤性ポリマーは、電解液に膨潤が発生する樹脂であって、電気放射法によって超極細ナノ繊維で形成可能なものが使われ得る。

【0083】

一例として、前記膨潤性ポリマーはポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリ(ビニリデンフルオライド-コ-ヘキサフルオロプロピレン)、パーフルオロポリマー、ポリビニルクロライドまたはポリビニリデンクロライドおよびこれらの共重合体およびポリエチレングリコールジアルキルエーテルおよびポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ(オキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン)、ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキサイドを含むポリオキサイド、ポリビニルアセテート、ポリ(ビニルピロリドン-ビニルアセテート)、ポリスチレンおよびポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体およびこれらのうち1種以上が混合された混合物が使われ得る。

10

【0084】

また、前記耐熱性ポリマーまたは非膨潤性ポリマーは電気放射のために有機溶媒に溶解され得、有機電解液に含まれる有機溶媒によって膨潤性ポリマーより膨潤が遅く起きたり膨潤が起きず、融点が180 以上である樹脂が使われ得る。

20

【0085】

一例として、前記耐熱性ポリマーまたは非膨潤性ポリマーは、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのような芳香族ポリエーテル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ{ビス[2-(2-メトキシエトキシ)ホスファゼン]}のようなポリホスファゼン類、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどを使うことができる。

30

【0086】

一方、前記不織布層114aを構成する不織布は、セルロース、セルロースアセテート、ポリビニルアルコール(PVA、polyvinyl alcohol)、ポリスルホン(poly sulfone)、ポリイミド(poly imide)、ポリエーテルイミド(poly ether imide)、ポリアミド(poly amide)、ポリエチレンオキサイド(PEO、polyethylene oxide)、ポリエチレン(PE、polyethylene)、ポリプロピレン(PP、polypropylene)、ポリエチレンテレフタレート(PET、polyethylene terephthalate)、ポリウレタン(PU、polyurethane)、ポリメチルメタクリレート(PMMA、poly methylmethacrylate)およびポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)の中から選択された1種以上を使うことができる。

40

【0087】

ここで、前記不織布層は無機添加剤をさらに含むことができ、前記無機添加剤はSiO、SnO、SnO₂、PbO₂、ZnO、P₂O₅、CuO、MoO、V₂O₅、B₂O₃、Si₃N₄、CeO₂、Mn₃O₄、Sn₂P₂O₇、Sn₂B₂O₅、Sn₂BPO₆、TiO₂、BaTiO₃、Li₂O、LiF、LiOH、Li₃N、BaO、Na₂O、Li₂CO₃、CaCO₃、LiAlO₂、SiO₂、Al₂O₃およびPTFEの中から選択された1種以上を含むことができる。

50

【0088】

そして、前記無機添加剤である無機物粒子は平均粒径が10～50nmであり得、好ましくは10～30nmであり得、さらに好ましくは10～20nmであり得る。

【0089】

併せて、前記分離膜の平均厚さは10～100μmであり得、好ましくは10～50μmであり得る。これは、分離膜の平均厚さが10μm未満であると、分離膜が過度に薄いためバッテリーの反復的な曲げおよび/または伸ばしによる分離膜の長期的な耐久性を確保できない場合があり得、100μmを超過するとフレキシブルバッテリーの薄肉化に不利であるため前記範囲内の平均厚さを有することが好ましい。

【0090】

そして、前記不織布層は平均厚さ10～30μmであり、好ましくは15～30μmで形成させ、前記ナノ繊維ウェブ層は平均厚さ1～5μmを有することが好ましい。

【0091】

前記外装材120は一定の面積を有する板状の部材からなり、内部に前記電極組立体110および電解液を収容することによって外力から前記電極組立体110を保護するためのものである。

【0092】

このために、前記外装材120は図2および図3に図示された通り、一对の第1外装材121および第2外装材122で備えられ、縁に沿って接着剤を通じて密封されることによって内部に収容された前記電解液および電極組立体110が外部に露出することを防止し、外部に漏洩することを防止することになる。

【0093】

すなわち、前記第1外装材121および第2外装材122は電極組立体および電解液を収容するための収容部を形成する第1領域S1と、前記第1領域S1を囲むように配置されて電解液が外部に漏洩することを遮断するための密封部を形成する第2領域S2を含む。

【0094】

このような外装材120は前記第1外装材121および第2外装材122が二つの部材から形成された後、前記密封部を構成する縁側がすべて接着剤を通じて密封されてもよく、一つの部材で形成されて幅方向または長さ方向に沿って半分に折り畳まれた後、当接する残りの部分が接着剤を通じて密封されてもよい。

【0095】

また、前記外装材120はベンディング時の長さ方向に対する収縮および弛緩のためのパターン124を含むことができ、図2に図示された通り、第1領域S1および第2領域S2の両方にパターンが形成され得、好ましくは図3に図示された通り、前記パターン124は第1領域S1にのみ形成され得る。

【0096】

一方、本発明に係るパターンに対する内容は、本発明の発明者による韓国登録特許第10-1680592号が本発明の参照として挿入され得るところ、具体的な説明は省略することにする。

【0097】

また、前記外装材120がパターンを含まない場合、前記外装材120は防水性が優秀な高分子フィルムを使うことができ、この場合、高分子フィルムのフレキシブルな特性によって別途のパターンを具備しないこともある。

【0098】

前記外装材120は第1樹脂層121a、122aと第2樹脂層121c、122cの間に金属層121b、122bが介在される形態で備えられ得る。すなわち、前記外装材120は第1樹脂層121a、122a、金属層121b、122bおよび第2樹脂層121c、122cが順次積層された形態で構成され、前記第1樹脂層121a、122aは内側に配置されて電解液と接し、前記第2樹脂層121c、122cは外部に露出する

10

20

30

40

50

。

【0099】

この時、前記第1樹脂層121a、122aは外装材121、122間を互いにシーリングさせてバッテリーの内部に備えられる電解液が外部に洩液しないように密封させることができる接合部材の役割を担当する。前記第1樹脂層121a、122aは通常的にバッテリー用の外装材に備えられる接合部材の材質であり得るが、好ましくはPPa(acid modified polypropylene)、CPP(casting polypropylene)、LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)、LDPE(Low Density Polyethylene)、HDPE(High Density Polyethylene)、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート(EVA)、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂のうち、一つの単一層構造またはこれらの積層構造を含むことができ、好ましくはPPa(acid modified polypropylene)、CPP(casting polypropylene)、LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)、LDPE(Low Density Polyethylene)、HDPE(High Density Polyethylene)のうち選択された一つの単一層で構成され得、これらのうち二種以上が積層されて構成されてもよい。

10

【0100】

そして、前記第1樹脂層121a、122aは平均厚さが $20\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり得、好ましくは平均厚さが $20\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ であり得る。

20

【0101】

これは、前記第1樹脂層121a、122aの平均厚さが $20\mu\text{m}$ 未満であると、第1外装材121および第2外装材122の縁側を密封する過程で互いに当接する第1樹脂層121a、122a間の接合力が低下したり、電解液の漏洩を防止するための気密性の確保に不利であり得、平均厚さが $100\mu\text{m}$ を超過すると非経済的であり薄型化に不利であるためである。

【0102】

前記金属層121b、122bは第1樹脂層121a、122aと第2樹脂層121c、122cの間に介在されて外部から収容部側に湿気が浸透することを防止し、電解液が収容部から外部に漏れ出ることを防止するためのものである。

30

【0103】

このために、前記金属層121b、122bは湿気および電解液が通過できないように密度が稠密な金属層からなり得る。前記金属層はホイル(foil)類の金属薄板や後述する第2樹脂層121c、122c上に通常の公知となっている方法、例えばスパッタリング、化学気相蒸着などの方法を通じて形成される金属蒸着膜を通じて形成され得、好ましくは金属薄板で形成され得、これを通じてパターン形成時に金属層のクラックが防止されて電解液が外部に漏れ出、外部からの透湿を防止することができる。

【0104】

一例として、前記金属層121b、122bはアルミニウム、銅、リン青銅(phosphor bronze、PB)、アルミニウム青銅(aluminium bronze)、白銅、ベリリウム-銅(Beryllium-copper)、クロム-銅、チタン-銅、鉄-銅、コルソン合金およびクロム-ジルコニウム銅合金の中から選択された1種以上を含むことができる。

40

【0105】

この時、前記金属層121b、122bは線膨脹係数が $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり得、好ましくは $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり得る。これは、線膨脹係数が $1.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 未満であると十分な柔軟性を確保することができないためベンディング時に発生する外力によってクラック(crack)が発生し得、線膨脹係数が $1.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を超過すると剛性が低下して形態の変形が激しく発生し得るため

50

である。

【0106】

このような金属層121b、122bは平均厚さは5 μ m以上であり得、好ましくは5 μ m~100 μ mであり得、さらに好ましくは30 μ m~50 μ mであり得る。

【0107】

これは、金属層の平均厚さが5 μ m未満であると収容部の内部に湿気が浸透したり収容部の内部の電解液が外部に漏水され得るためである。

【0108】

前記第2樹脂層121c、122cは外装材120の露出面側に位置して外装材の強度を補強し、外部から印加される物理的な接触によって外装材にスクラッチのような損傷が発生することを防止するためのものである。

10

【0109】

このような第2樹脂層121c、122cはナイロン、PET(polyethylene terephthalate)、COP(cyclo olefin polymer)、PI(polyimide)およびフッ素系化合物の中から選択された1種以上を含むことができ、好ましくはナイロンまたはフッ素系化合物を含むことができる。

【0110】

ここで、前記フッ素系化合物はPTFE(polytetra fluoroethylene)、PFA(perfluorinated acid)、FEP(fluorinated ethylene propylene copolymer)、ETFE(polyethylene tetrafluoro ethylene)、PVD F(polyvinylidene fluoride)、ECTFE(Ethylene Chlorotrifluoroethylene)およびPCTFE(polychlorotrifluoroethylene)の中から選択された1種以上を含むことができる。

20

【0111】

この時、前記第2樹脂層121c、122cは平均厚さが10 μ m~50 μ mであり得、好ましくは平均厚さが15 μ m~40 μ mであり得、さらに好ましくは15 μ m~35 μ mであり得る。

【0112】

30

これは、前記第2樹脂層121c、122cの平均厚さが10 μ m未満であると機械的物性を確保することができず、50 μ mを超過することは機械的物性の確保には有利であるものの、非経済的で薄型化に不利であるためである。

【0113】

一方、本発明に係るフレキシブルバッテリー100、100'は前記金属層121b、122bと第1樹脂層121a、122aの間に接着層をさらに含むことができる。

【0114】

前記接着層は金属層121b、122bと第1樹脂層121a、122a間の接着力を高める役割と共に、外装材の内部に収容される電解液が外装材の金属層121b、122bに到達することを防止して、酸性の電解液で金属層121b、122bが腐食され、および/または第1樹脂層121a、122aと金属層121b、122bが剥離することを予防することができる。また、フレキシブルバッテリー100、100'の使用過程に異常過熱などのような問題が発生してフレキシブルバッテリーが膨張する場合にも、電解液が漏れ出ることを防止して安全性に対する信頼性を付与することができる。

40

【0115】

このような前記接着層は、前記第1樹脂層121a、122aとの相溶性による接着力の向上のために第1樹脂層121a、122aと類似する物質で形成され得る。一例として、前記接着層はシリコン、ポリフタレート、酸変性ポリプロピレン(PPa, acid modified polypropylene)および酸変性ポリエチレン(Pea, acid modified polyethylene)の中から選択された1種以

50

上を含むことができる。

【0116】

この時、前記接着層は平均厚さが $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ であり得、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり得る。これは、前記接着層の平均厚さが $5\mu\text{m}$ 未満であると安定した接着力の確保が困難であり得、 $30\mu\text{m}$ を超過すると薄型化に不利である。

【0117】

また、本発明に係るフレキシブルバッテリー100、100'は前記金属層121b、122bと第2樹脂層121c、122cの間にドライラミネート層をさらに含むことができる。

【0118】

前記ドライラミネート層は前記金属層121b、122bと第2樹脂層121c、122cを接着させる役割を担当し、公知となっている水性および/または油性の公知となっている有機溶剤型接着剤を乾燥させて形成させることができる。

【0119】

この時、前記ドライラミネート層は平均厚さが $1\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ であり得、好ましくは $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $2.5\mu\text{m} \sim 3.5\mu\text{m}$ であり得る。

【0120】

これは、前記ドライラミネート層の平均厚さが $1\mu\text{m}$ 未満であると接着力が過度に弱い
ため金属層121b、122bと第2樹脂層121c、122c間の剥離が発生し得、 $7\mu\text{m}$ を超過すると不要にドライラミネート層の厚さが厚くなって収縮および弛緩のための
パターンの形成に不利な影響を及ぼし得るためである。

【0121】

一方、本発明に係るフレキシブルバッテリーは下記の測定方法によって測定した放電容量が80%以上、好ましくは85%以上であり得る。

【0122】

[測定方法]

フレキシブルバッテリーを25℃で充電し、-32℃で24時間貯蔵後に放電容量を測定する。

【0123】

前記放電容量は電池の性能を示すものであって、前記放電容量が高いということは極低温でも電池の性能が優秀であるということを示し、放電容量が低いということは極低温で電池の性能が悪いということを示す。

【0124】

そして、本発明の一実施例に係る二次電池用バッテリーは、前述した本発明に係る電解液を含む。

【0125】

前記二次電池用バッテリーは、当業界で通常的に使用できる二次電池用バッテリーについての説明と同じであるため、本明細書ではこれを省略することにする。

【0126】

一方、本発明の二次電池用電解液はバッテリーおよびフレキシブルバッテリーに適用時に極低温と高温でも優秀な放電性能を発現できる効果がある。また、本発明のフレキシブルバッテリーは反復的なベンディングが発生してもバッテリーとして要求される物性の低下を防止したり最小化することができる。このような本発明の二次電池用電解液は極低温および高温での高い放電容量の確保が要求される多様な分野に適用が可能である。

【実施例】

【0127】

下記の実施例を通じて本発明をさらに具体的に説明するが、下記の実施例は本発明の範囲を制限するものではなく、これは本発明の理解を助けるためのものと解釈されるべきである。

【0128】

< 実施例 1 >

まず、厚さが 30 μm であるアルミニウム材質の金属層を準備し、前記金属層の一面に CPP (casting polypropylene) で構成された厚さが 40 μm である第 1 樹脂層を形成させ、前記金属層の他面に厚さが 10 μm であるナイロンフィルムで構成された第 2 樹脂層を形成させ、この時、前記第 1 樹脂層と金属層間にアクリル酸の含量が共重合体内に 6 重量%で含有された酸変性ポリプロピレン層を 5 μm で介在させて総厚さ 85 μm である外装材を製造した。

【 0 1 2 9 】

次に電極組立体を製造するために、まず正極組立体および負極組立体を準備した。正極組立体は厚さが 20 μm であるアルミニウム材質の正極集電体に NCM (Lithium Nickel Cobalt Manganese) 系正極活物質を最終厚さが 120 μm となるように正極集電体の両面にキャストリングして正極組立体を製造した。また、負極組立体は銅材質の厚さが 15 μm であり、20% 延伸されたホイル型の負極集電体にグラファイト負極活物質を最終厚さが 115 μm となるように負極集電体の両面にキャストリングして負極組立体を製造した。この後、PET / PEN 材質の厚さ 20 μm の分離膜を準備し、正極組立体、分離膜および負極組立体を交互に積層させて正極組立体 3 個、分離膜 6 個、負極組立体 4 個を含む電極組立体を製造した。

【 0 1 3 0 】

その後、準備された外装材の第 1 樹脂層が内側面となるように折り畳んだ後、電極組立体を折り畳まれた外装材の第 1 樹脂層が電極組立体に接するように外装材の内部に配置させるものの、電解液が投入され得る一部分のみを残して 150 の温度で 10 秒間熱圧着させた。その後、前記一部分にリチウム塩として LiPF₆、非水性有機溶媒としてエチレンカーボネート 20 体積%、プロピレンカーボネート 5 体積%、プロピルプロピオネート (PP) 50 体積% およびエチルプロピオネート (EP) 25 体積%、添加剤として二次電池用電解液の全体重量のうちビニレンカーボネート (VC) 0.5 重量%、1,3-プロパンスルホン (PS) 2 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 2.5 重量% およびアジポニトリル (ADN) 0.5 重量% を含む二次電池用電解液を投入させ、電解液が注入された部分を 150 の温度で 10 秒間熱圧着させてバッテリーを製造した。この後、図 3 のような波模様のパターンを形成させてフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 1 】

< 実施例 2 ~ 実施例 13 >

実施例 1 と同様に実施して製造するものの、プロピルプロピオネートとエチルプロピオネートの総含量、これらの体積比、添加剤の総含量などを変更してフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 2 】

< 実施例 14 >

実施例 1 と同様に実施して製造するものの、添加剤として二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) 0.5 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 2.5 重量% および LiBOB 0.5 重量% を含む二次電池用電解液を使ってフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 3 】

< 実施例 15 ~ 実施例 18 >

実施例 14 と同様に実施して製造するものの、添加剤の総含量などを変更してフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 4 】

< 実施例 19 >

実施例 1 と同様に実施して製造するものの、添加剤として二次電池用電解液の全体重量のうちエチレンスルフィド (ESA) 0.5 重量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 2.5 重量% および LiPO₂F₂ 0.5 重量% を含む二次電池用電解液を使って

フレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 5 】

< 実施例 2 0 ~ 実施例 2 3 >

実施例 1 9 と同様に実施して製造するものの、添加剤の総含量などを変更してフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 6 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同様に実施して製造するものの、電解液に添加剤を含まずにフレキシブルバッテリーを製造した。

【 0 1 3 7 】

< 実験例：温度別放電容量の評価 >

実施例および比較例により製造したフレキシブルバッテリーに対して、25 でそれぞれのフレキシブルバッテリーを充電し、- 32、- 20、- 10、0、25、45 および 60 それぞれで 24 時間の間貯蔵した後、それぞれに対して放電容量を測定した。

【表 1】

区分			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
非水性有機溶媒	プロピルプロピオネート（P P、体積％）		5 0	3 6 . 6 7	4 3 . 3 3	5 6 . 6 7	6 3 . 3 3	6 8 . 1 8
	エチルプロピオネート（E P、体積％）		2 5	1 8 . 3 3	2 1 . 6 7	2 8 . 3 3	3 1 . 6 7	6 . 8 2
	非水性有機溶媒内P P、E P総含量（体積％）		7 5	5 5	6 5	8 5	9 5	7 5
	P P、E P体積比		1：0 . 5	1：0 . 5	1：0 . 5	1：0 . 5	1：0 . 5	1：0 . 1
添加剤	第 1 成分	種類、	V C	V C	V C	V C	V C	V C
		含量（重量％）	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
	第 2 成分	種類、	P S	P S	P S	P S	P S	P S
		含量（重量％）	2	2	2	2	2	2
	第 3 成分	種類、含量（重量％）	F E C	F E C	F E C	F E C	F E C	F E C
		2 . 5	2 . 5	2 . 5	2 . 5	2 . 5	2 . 5	
第 4 成分	種類、含量（重量％）	A D N	A D N	A D N	A D N	A D N	A D N	
		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	
総含量（重量％）			5 . 5	5 . 5	5 . 5	5 . 5	5 . 5	5 . 5
放電容量（％）	－ 3 2℃		8 6 . 6	7 8 . 9	8 6 . 2	8 6 . 4	7 7 . 2	7 9 . 3
	－ 2 0℃		9 7 . 6	9 1 . 2	9 6 . 4	9 7 . 1	9 0 . 5	9 1 . 5
	－ 1 0℃		1 0 0	9 3 . 4	1 0 0	1 0 0	9 3 . 0	9 3 . 3
	0℃		1 0 0	9 9 . 2	1 0 0	1 0 0	9 8 . 8	9 9 . 7
	2 5℃		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	4 5℃		9 8 . 5	9 7 . 2	9 7 . 9	9 7 . 7	9 6 . 6	9 6 . 8
	6 0℃		9 5 . 0	9 3 . 1	9 4 . 6	9 5 . 0	9 3 . 3	9 3 . 9

【 0 1 3 8 】

【表 2】

区分		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
非水性有機溶媒	プロピルプロピオネート（P P、体積％）	57.69	44.12	39.47	50	50	50
	エチルプロピオネート（EP、 体積％）	17.31	30.88	35.53	25	25	25
	非水性有機溶媒内PP、EP総 含量（体積％）	75	75	75	75	75	75
	PP、EP体積比	1:0.3	1:0.7	1:0.9	1:0.5	1:0.5	1:0.5
添加剤	第1成分	種類、 含量（重量％）	VC 0.5	VC 0.5	VC 0.5	VC 0.05	VC 0.3
	第2成分	種類、 含量（重量％）	PS 2	PS 2	PS 2	PS 0.2	PS 1.2
	第3成分	種類、含量（重 量％）	FEC 2.5	FEC 2.5	FEC 2.5	FEC 0.25	FEC 1.5
	第4成分	種類、含量（重 量％）	ADN 0.5	ADN 0.5	ADN 0.5	ADN 0.05	ADN 0.3
	総含量（重量％）		5.5	5.5	5.5	0.55	3.3
放電容量 （％）	−32℃		86.3	86.6	78.2	65.2	85.7
	−20℃		96.5	97.0	90.9	84.2	97.0
	−10℃		100	100	93.1	90.4	100
	0℃		100	100	98.4	93.6	100
	25℃		100	100	100	100	100
	45℃		97.8	98.0	97.2	98.2	98.1
	60℃		94.7	94.2	94.0	95.6	94.3

【0139】

10

20

30

【表 3】

区分		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8
非水性有機溶媒	プロピルプロピオネート (P P、体積%)	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
	エチルプロピオネート (E P、 体積%)	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
	非水性有機溶媒内 P P、E P 総 含量 (体積%)	7 5	7 5	7 5	7 5	7 5	7 5
	P P、E P 体積比	1 : 0. 5	1 : 0. 5	1 : 0. 5	1 : 0. 5	1 : 0. 5	1 : 0. 5
添加剤	第 1 成分	種類、 含量 (重量%)	VC 1. 2	—	—	—	—
	第 2 成分	種類、 含量 (重量%)	PS 3. 6	ESA 0. 5	ESA 0. 07	ESA 0. 3	ESA 0. 8
	第 3 成分	種類、含量 (重 量%)	FEC 4. 0	FEC 2. 5	FEC 0. 36	FEC 1. 5	FEC 3. 5
	第 4 成分	種類、含量 (重 量%)	AND 1. 2	LiBOB 0. 5	LiBOB 0. 07	LiBOB 0. 3	LiBOB 0. 8
	総含量 (重量%)		1 0	3. 5	0. 5	2. 1	5. 1
放電容量 (%)	− 3 2℃		7 9. 6	8 9. 7	6 8. 4	8 9. 1	9 0. 2
	− 2 0℃		8 6. 1	9 7. 3	8 4. 1	9 6. 4	9 6. 8
	− 1 0℃		9 3. 9	1 0 0	9 0. 3	1 0 0	1 0 0
	0℃		9 1. 1	9 9	9 2. 5	9 9. 2	9 8. 9
	2 5℃		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	4 5℃		9 6. 4	9 7. 9	9 7. 6	9 7. 6	9 7. 1
	6 0℃		8 6. 4	9 2. 9	9 3. 7	9 3. 2	9 3. 4

10

20

【 0 1 4 0 】

30

【表 4】

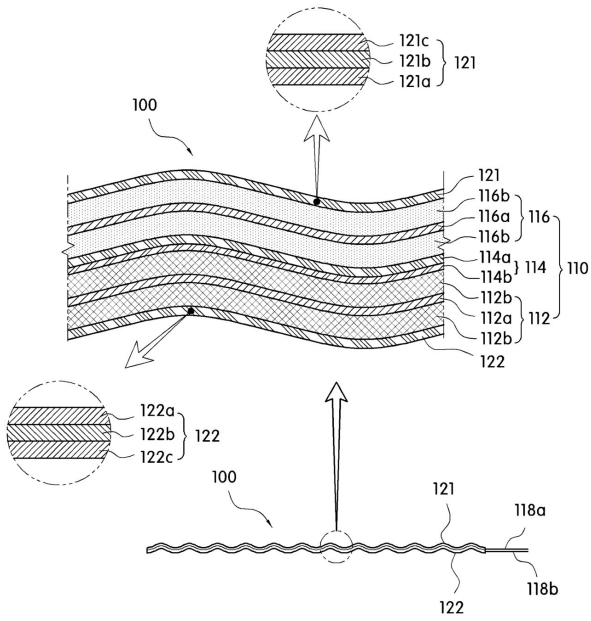
区分		実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 1
非水性 有機溶 媒	プロピルプロピオネート (PP、体積%)	50	50	50	50	50	50
	エチルプロピオネート (EP、体積%)	25	25	25	25	25	25
	非水性有機溶媒内 P P、EP 総含量 (体 積%)	75	75	75	75	75	75
	PP、EP 体積比	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5
添加剤	第1成分	種類、 含量 (重 量%)	—	—	—	—	—
	第2成分	種類、 含量 (重 量%)	ESA 0.5	ESA 0.07	ESA 0.3	ESA 0.8	ESA 1.5
	第3成分	種類、含量 (重量%)	FEC 2.5	FEC 0.36	FEC 1.5	FEC 3.5	FEC 6
	第4成分	種類、含量 (重量%)	LiPO ₂ F ₂ 0.5	LiPO ₂ F ₂ 0.07	LiPO ₂ F ₂ 0.3	LiPO ₂ F ₂ 0.8	LiPO ₂ F ₂ 1.5
	総含量 (重量%)	3.5	0.5	2.1	5.1	9	—
放電容 量 (%)	−32℃	91.8	70.6	91.5	91.7	79.4	54.7
	−20℃	98.7	85.5	98.2	98.0	86.6	73.6
	−10℃	100	90.1	100	100	93.5	84.5
	0℃	100	93.3	100	100	91.0	92.2
	25℃	100	100	100	100	100	100
	45℃	97.3	96.7	97.1	96.3	94.2	99.3
	60℃	91.5	92.2	90.6	91.2	84.3	96.2

【0141】

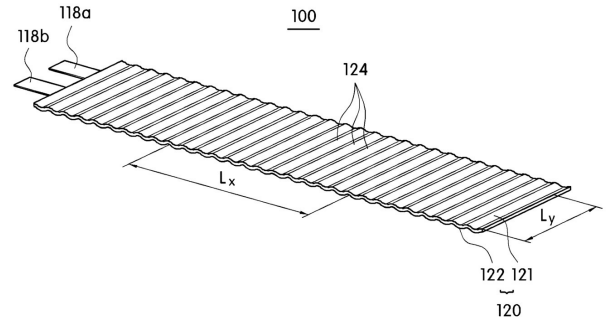
前記表 1～表 4 から分かるように、本発明に係るプロピルプロピオネートとエチルプロピオネートの総含量、これらの体積比、添加剤の種類および総含量などをすべて満足する実施例 1、3、4、7、8、11、12、15、16、19 および 20 が、このうちいずれか一つでも抜けている実施例 2、5、6、9、10、13、14、17、18、21 および比較例 1 に比べて、極低温と高温を含んで多様な温度帯域のすべてにおいて優秀な放電性能を発現するというを確認することができる。

以上、本発明の一実施例について説明したが、本発明の思想は本明細書に提示される実施例に制限されず、本発明の思想を理解する当業者は同じ思想の範囲内で、構成要素の付加、変更、削除、追加などによって他の実施例を容易に提案することができ、これもまた本発明の思想範囲内に含まれるものと理解されるべきである。

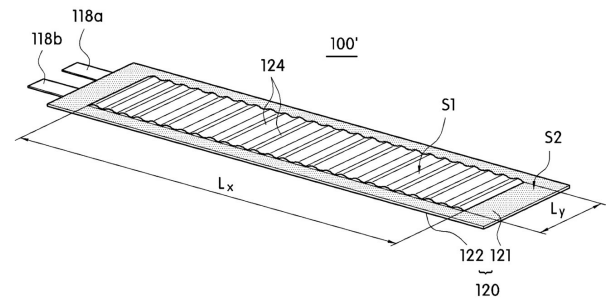
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ヒョン・ウ・チョ

大韓民国 3 1 1 0 1 チュンチョンナム - ド、チョナン - シ、ソブック、トゥジョンチュン 3 - キル
、 1 4、(トゥジョン - ドン、シンファ・オフィステル) ナンバー 6 0 1

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 0 6 6 5 1 8 (K R , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 7 - 0 0 6 0 9 4 4 (K R , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2