

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 5일 (05.07.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/124557 A1

(51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01) 공개:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014713

(22) 국제출원일: 2017년 12월 14일 (14.12.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0180026 2016년 12월 27일 (27.12.2016) KR
10-2016-0180054 2016년 12월 27일 (27.12.2016) KR

(71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 고종관 (KO, Jong-kwan); 04166 서울시 마포구 토정로35길 12, C동 102호, Seoul (KR). 신정주 (SHIN, Jeong-Joo); 16281 경기도 수원시 장안구 금당로39번길 34, 215동 1001호, Gyeonggi-do (KR). 방지민 (BANG, Ji-min); 05614 서울시 송파구 백제고분로36가길 13, 202호, Seoul (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, 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 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).

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a secondary battery and a secondary battery comprising the same. The electrolyte for the secondary battery improves output characteristics of a secondary battery and storage characteristics of a secondary battery at high and low temperatures, and can stably maintain electric resistance and charge/discharge capacity characteristics of a battery even at high voltage.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 상기 이차전지용 전해액은 이차전지의 출력특성, 및 고온 및 저온에서의 저장 특성을 개선시키고, 고전압에서도 전지의 전기 저항 및 충방전 용량 특성을 안정적으로 유지할 수 있다.



WO 2018/124557 A1

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 상기 이차전지용 전해액은 이차전지의 출력특성, 및 고온 및 저온에서의 저장 특성을 개선시키고, 고전압에서도 전지의 전기 저항 및 충방전 용량 특성을 안정적으로 유지할 수 있다.

[2]

배경기술

- [3] 이차전지는 스마트폰, 태블릿 PC, 노트북 등 일상 속에서 사용하는 전자 기기들의 전원으로 이용되며, 각 제품의 용도와 소비자의 필요에 따라 그 크기와 모양이 매우 다양해지고 있다. 이로 인해, 언제 어디서나 이용이 가능하고 장시간 그 기능을 지속할 수 있는 이차전지의 개발이 요구되고 있다. 한편, 최근 이차전지의 적용분야가 소형 전자 기기들에 국한되지 않고, 드론, 청소기, 로봇 등 다양한 분야에 응용되고 있으며, 대표적인 이동수단인 자동차의 전원으로까지 응용되고 있다. 특히 이차전지를 주전원으로 이용하는 순수 전기차는 환경오염 문제를 유발하는 석탄 원료를 대체하는 차세대 운송 수단으로 각광받고 있다. 이러한 전기차에 적용되는 이차전지는 고출력 특성과 고온 및 저온에서의 저장 특성이 중요하다.
- [4] 이에, 이차전지 연구 분야에서는 고출력 특성을 부여함과 동시에 고온 및 저온에서 저장특성 개선에 효과적인 이차전지용 전해액 개발에 대한 연구가 지속되고 있다.
- [5] 일례로, 미국 등록특허 제8,617,749호는 리튬 디플루오로비스(옥살라토) 인산염 및 리튬 테트라플루오로(옥살라토) 인산염 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 염을 포함하는 이차전지용 전해액의 전지 고온 성능 개선 효과를 개시하고 있다. 또한, 국제 공개특허 제2013-031551호 및 제2011-125397호는 (옥살라토) 인산염 또는 (옥살라토) 붕산염을 포함하는 전해액을 사용하여 고온 또는 0℃ 이하의 저온 상태에서 전지의 성능을 개선시키는 효과를 개시하고 있다.
- [6] 그러나, 현재까지의 이차전지 기술은 빠르게 변화하는 산업의 요구 조건을 만족시키지 못하고 있다. 특히, 전기 자동차를 기반으로 한 무인자동차와 스마트카 분야에서 요구되는 고온 및 저온 같은 특수한 환경에서 이차전지의 고출력 특성이나 저장 특성 등이 안정적으로 유지되는 특성을 만족시키지 못하고 있다.

[7]

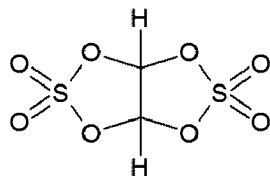
발명의 상세한 설명

기술적 과제

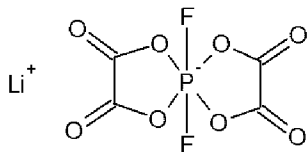
- [8] 따라서, 온도 변화 같은 주변 환경에 구애받지 않고 고출력 및 고전압 특성을 유지할 수 있는 이차전지 전해액의 개발이 필요하다.
- [9] 이에, 본 발명의 목적은 이차전지의 고온에서의 출력 특성, 및 고온 및 저온에서의 저장특성을 개선시킴과 동시에 고전압에서 전지의 출력 특성을 개선시킬 수 있는 이차전지용 전해액을 제공하는 것이다.
- [10]

과제 해결 수단

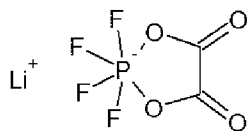
- [11] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [12] 카보네이트계 용매;
- [13] 리튬염;
- [14] 하기 화학식 1의 화합물; 및
- [15] 하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물의 혼합물, 또는 하기 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 나이트릴계 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액을 제공한다:
- [16] [화학식1]



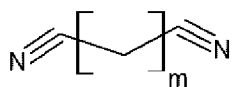
- [17] [화학식2]



- [18] [화학식3]



- [19] [화학식4]



- [20] [화학식5]



- [21] 상기 화학식 4에서,

- [22] m은 1 내지 4의 정수이다.
 [23] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
 [24]

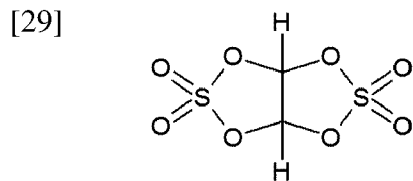
발명의 효과

- [25] 본 발명의 이차전지용 전해액은 고온과 저온의 환경에서 전지의 충방전시에 전극 계면의 저항을 낮추고 전극을 보호하여 이차전지의 출력특성을 극대화하고, 고온 및 저온에서의 저장 특성을 개선시키고, 고전압에서도 전지의 전기 저항 및 충방전 용량 특성을 안정적으로 유지할 수 있다.
 [26]

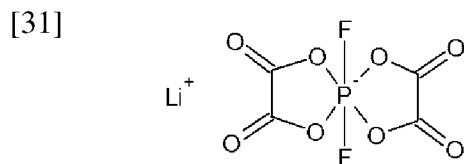
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 카보네이트계 용매; 리튬염; 하기 화학식 1의 화합물; 및 하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물의 혼합물, 또는 하기 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 나이트릴계 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액을 제공한다:

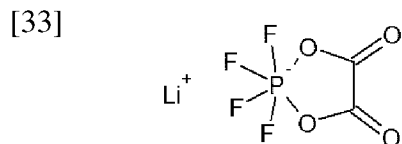
- [28] [화학식 1]



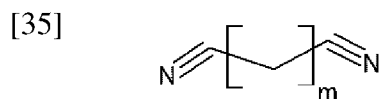
- [30] [화학식 2]



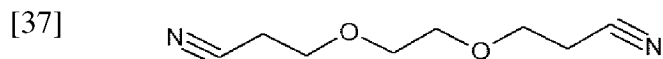
- [32] [화학식 3]



- [34] [화학식 4]



- [36] [화학식 5]



- [38] 상기 화학식 4에서,
 [39] m은 1 내지 4의 정수이다.

- [40] 상기 화학식 1의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 496-45-7)로서, 바이사이클로-글리옥살 설페이트(bicyclo-glyoxal sulfate), 글리옥살 설페이트(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]dioxathiololo[4,5-d][1,3,2]dioxathiole 2,2,5,5-tetraoxide) 등의 명칭으로 불리며, 시중에서 구매할 수 있다. 또한 상기 화학식 1의 화합물은 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).
- [41] 상기 화학식 2의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 678966-16-0)로서, 리튬 디플루오로비스(옥살라토)인산염(lithium difluorobis(oxalato)phosphate)으로 불리며, 시중에서 구매 가능하거나 공지의 합성법으로 제조될 수 있다(일본 등록특허 제 5315971 호 참조).
- [42] 상기 화학식 3의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 521065-36-1)로서, 리튬 테트라플루오로(옥살라토)인산염(lithium tetrafluoro(oxalato)phosphate)으로 불리며, 시중에서 구매 가능하거나 공지의 합성법으로 제조될 수 있다(일본 등록특허 제 6031828 호 참조).
- [43] 상기 화학식 4에서 m이 1인 화합물은 말로노나이트릴(malononitrile)로 불리는 공지의 화합물(CAS No. 109-77-3)이고, m이 2인 화합물은 숙시노나이트릴(succinonitrile), 부탄디나이트릴(butanedinitrile) 등으로 불리는 공지의 화합물(CAS No. 110-61-2)이고, m이 3인 화합물은 글루타로나이트릴(glutaronitrile), 펜탄디나이트릴(pentanedinitrile) 등으로 불리는 공지의 화합물(CAS No. 544-13-8)이며, m이 4인 화합물은 아디포나이트릴(adiponitrile), 헥산디나이트릴(hexanedinitrile) 등으로 불리는 공지의 화합물(CAS No. 111-69-3)이다. 상기 화합물들은 모두 시중에서 구매하거나 공지의 합성법으로 제조될 수 있다.
- [44] 상기 화학식 5의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 3386-87-6)로서, 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르(ethylene glycol bis(propionitrile) ether), 1,2-비스(2-시아노에톡시)에탄(1,2-bis(2-cyanoethoxy)ethane) 등의 명칭으로 불리며, 시중에서 구매하거나 공지의 합성법으로 제조될 수 있다.
- [45]
- [46] 상기 전해액은 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물, 및 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 총 중량 대비 상기 화학식 1의 화합물을 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 3 중량%, 1 내지 3 중량%, 또는 1 내지 2 중량%; 및 상기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물의 혼합물을 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 3 중량% 또는 1 내지 2 중량%로 포함할 수 있다. 화학식 1의 화합물을 상기 함량

범위 내로 포함할 경우, 고온에서 전지의 고출력 효과를 수득할 수 있으며, 상온에서 전지의 초기 저항의 과도한 증가가 방지되는 효과가 있다. 또한, 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물의 혼합물을 상기 함량 범위 내로 포함할 경우, 전지의 초기 저항을 줄일 수 있으며, 고온 및 저온에서 장기 저장 특성의 과도한 감소가 방지되는 효과가 있다.

[47] 상기 혼합물은 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 0.1 내지 5.0 : 0.01 내지 1.0의 중량비로 포함할 수 있다.

[48]

[49] 상기 전해액은 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물, 및 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 나이트릴계 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 총 중량 대비 상기 화학식 1의 화합물을 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 3 중량%, 1 내지 3 중량%, 또는 1 내지 2 중량%, 및 상기 나이트릴계 화합물을 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 3 중량% 또는 1 내지 2 중량%로 포함할 수 있다. 상기 나이트릴계 화합물을 상기 함량 범위 내로 포함할 경우, 고온 및 고전압 환경에서 전지의 안정성이 증가하는 효과 및 전지 저항의 과도한 증가가 방지되는 효과가 있다.

[50]

[51] 카보네이트계 용매

[52] 상기 카보네이트계 용매는 상기 리튬염 및 상기 화학식 1 내지 3의 화합물 및 상기 나이트릴계 화합물에 대한 용해도가 높은 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매는 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매는 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸에틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 선형 카보네이트계 용매; 및 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[53] 상기 카보네이트계 용매는 탈수된 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 카보네이트계 용매는 50 중량ppm 이하, 또는 30 중량ppm 이하의 수분을 포함할 수 있다.

[54]

[55] 리튬염

[56] 상기 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[57] 상기 전해액은 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.1 내지 5.0 몰의 리튬염을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.1 내지 4.0 몰, 0.1 내지 3.0 몰, 0.5 내지 4.0 몰, 0.5 내지 3.0 몰 또는 0.5 내지 2.0 몰의 리튬염을 포함할 수 있다. 리튬염을 상기 범위 내로 포함할 경우, 전해액의 이온 전도도가 적절하게 확보되며, 리튬염의 용해도 문제를 방지할 수 있고, 첨가한 리튬염의 농도대비 수득할 수 있는 전해액의 이온 전도도 향상 효과가 높아 경제적이다.

[58] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 카보네이트계 용매; 리튬염; 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트; 및 상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 4 및/또는 5로 표시되는 나이트릴계 화합물을 단순히 혼합하고 교반함으로써 제조될 수 있다.

[59] 본 발명의 이차전지용 전해액은 전지의 충/방전시에 전극 계면에 피막을 형성하여 전지의 저항을 낮춰주고 전극을 보호하여, 전지의 출력 특성을 개선함과 동시에 고온 및 저온에서의 출력 특성과 저장 특성을 안정적으로 유지 및 개선할 수 있다.

[60]

[61] 이차전지

[62] 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

구체적으로, 상기 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막; 및 상기 이차전지용 전해액을 포함할 수 있다.

[63] 상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 상기 양극 활물질은 코발트, 망간 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및 리튬을 포함하는 복합 금속 산화물일 수 있다. 상기 금속 사이의 고용율은 다양하게 이루어질 수 있으며, 상기 양극 활물질은 상술한 금속 외에 Mg, Al, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Cr, Fe, Sr 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다.

[64] 상기 음극은 리튬 이온을 자유롭게 저장 및 탈리할 수 있는 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질은 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질(열적으로 분해된 탄소, 코크, 흑연); 연소된 유기 중합체 화합물; 탄소 섬유; 산화 주석 화합물; 리튬 금속; 또는 리튬 합금일 수 있다. 예를 들어, 상기 비정질 탄소는 하드 카본, 코크스, 1500 °C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메조페이스 피치계 탄소 섬유(mesophase pitch-based carbon fiber; MPCF) 등일 수 있다. 상기 결정질 탄소는

흑연계 재료일 수 있으며, 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등을 들 수 있다. 상기 리튬 합금 중 리튬과 합금을 이루는 다른 원소는 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐일 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질은 0.1 내지 100 중량%의 실리콘 산화물 또는 실리콘 합금과 탄소계 음극 활물질을 혼합한 것일 수 있다.

[65] 상기 분리막은 양극과 음극 사이의 직접적인 접촉으로 인한 단락을 방지하기 위한 것으로, 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막; 미세다공성 필름; 직포; 및 부직포 등을 들 수 있다. 상기 분리막은 단면 혹은 양면에 금속 산화물 등이 코팅된 것일 수 있다.

[66]

발명의 실시를 위한 형태

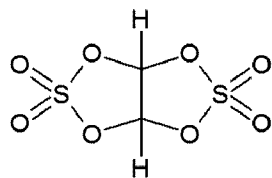
[67] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[68] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용되는 화학식 1 내지 5의 화합물들은 모두 공지의 화합물로서, 이들의 구조식, 화학명 및 CAS No.는 아래와 같다:

[69] (1) 화학식 1의 화합물: 글리옥살 설페이트, glyoxal sulfate, CAS No. 496-45-7.

[70] [화학식 1]

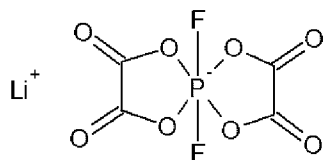
[71]



[72] (2) 화학식 2의 화합물: 리튬 디플루오로비스(옥살라토)인산염(lithium difluorobis(oxalato)phosphate), CAS No. 678966-16-0.

[73] [화학식 2]

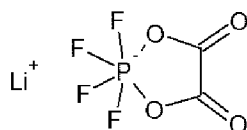
[74]



[75] (3) 화학식 3의 화합물: 리튬 테트라플루오로(옥살라토)인산염(lithium tetrafluoro(oxalato)phosphate), CAS No. 521065-36-1.

[76] [화학식 3]

[77]



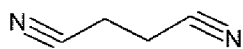
[78] (4) 화학식 4에서 m이 1인 화합물(하기 화학식 6으로 표시되는 화합물): 말로노나이트릴(malononitrile), CAS No. 109-77-3.

[79] [화학식6]



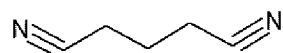
[80] (5) 화학식 4에서 m이 2인 화합물(하기 화학식 7로 표시되는 화합물):
숙시노나이트릴(succinonitrile), CAS No. 110-61-2.

[81] [화학식7]



[82] (6) 화학식 4에서 m이 3인 화합물(하기 화학식 8로 표시되는 화합물):
글루타로나이트릴(glutaronitrile), CAS No. 544-13-8.

[83] [화학식8]



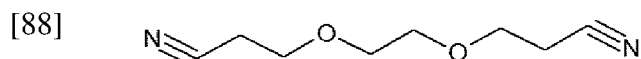
[84] (7) 화학식 4에서 m이 4인 화합물(하기 화학식 9로 표시되는 화합물):
아디포나이트릴(adiponitrile), CAS No. 111-69-3.

[85] [화학식9]



[86] (8) 화학식 5의 화합물: 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르(ethylene glycol bis(propionitrile) ether), CAS No. 3386-87-6.

[87] [화학식 5]



[89]

[90] **제조예 1. 글리옥살 설페이트의 제조**

[91] 상기 화학식 1의 화합물은 다음과 같은 공지의 합성법에 따라 제조될 수 있다.

[92] 먼저, 60°C의 오일 배쓰에 1,000 ml의 3구 플라스크와 컨덴서를 장착하였다.

상기 3구 플라스크에 1,1,2,2-테트라클로로에탄 70g을 넣고 온도를 60°C로

안정화시킨 후, 황산(60% fuming grade) 320g을 투입하여 반응을 개시하였다.

반응액은 초기에 투명 내지 연한 갈색의 점성을 나타내었으며, 반응 개시로부터

4시간 경과 후에 결정성 고체가 생성되었다. 오일 배쓰를 상온으로 식히고 추가

3시간 동안 저속 교반하였다. 이후 5~7°C의 냉수 배쓰로 교체하고 추가 2시간

동안 저속 교반하였다. 결정성 고체의 추가 생성이 없을 때 반응을 종결시켰다.

수득한 슬러리 용액을 여과기로 고액 분리한 후, 20 Torr 하에서 12시간 동안

진공 건조하였다. 그 결과 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 72.8g을

수득하였다(수율: 84.4%).

[93]

[94] **전해액의 제조-A**

[95] 실시예 1.

[96] 에틸렌 카보네이트(EC) 429 g, 에틸메틸 카보네이트(EMC) 589 g, 및 디에틸 카보네이트(DEC) 380 g을 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 151.9 g의 LiPF_6 을 투입하여, 1.0 M의 LiPF_6 용액을 제조하였다. 이후, 상기 용액에 1 중량%의 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 및 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물들의 혼합물(상기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 3:1의 중량비로 포함)을 1 중량%로 첨가하여, 이차전지용 전해액(전해질 용액)을 제조하였다.

[97]

[98] 실시예 2.

[99] 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[100]

[101] 실시예 3.

[102] 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1.5 중량%의 함량으로, 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물들의 혼합물을 1.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[103]

[104] 실시예 4.

[105] 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물들의 혼합물을 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[106]

[107] 실시예 5.

[108] 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 0.05 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[109]

[110] 비교예 1.

[111] 화학식 1 내지 3으로 표시되는 첨가제를 전혀 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[112]

[113] 비교예 2.

[114] 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[115]

[116] 비교예 3.

[117] 화학식 1 및 3으로 표시되는 화합물을 첨가하지 않고, 화학식 2로 표시되는 리튬 디플루오로비스(옥살라토)인산염 대신 리튬

디플루오로비스(옥살라토)붕산염을 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[118]

[119] **비교예 4.**

[120] 리튬 디플루오로비스(옥살라토) 붕산염 대신 리튬 디(옥살라토) 붕산염을 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[121]

[122] **실험예 1. 리튬 이차전지의 고온/고전압 환경하에서의 임피던스($m\Omega$) 측정**

[123] 양극 활물질인 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$ 과 $LiMn_2O_4$ 을 1:1 중량비로 혼합한 양극재, 및 음극 활물질인 인조흑연과 천연흑연을 1:1 중량비로 사용한 음극재를 사용하여 통상의 방법으로 1.3 Ah 파우치 전지를 조립하고, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4의 전해액을 각각 6 g씩 주입하여 이차전지를 완성하였다. 전지 화성 공정을 수행한 후, 상온에서 1.3 Ah 파우치 전지의 만충전 대비 60 %의 충전상태 전압을 유지한 채 3 C(쿨롱)로 10 초간 방전시켰을 때 얻어지는 임피던스를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[124] 또한, 동일 전지를 만충전 상태에서, 충방전기(상기와 동일한 장비 사용)로 임피던스를 측정하였다. 이후 70 °C 고온 오븐에 4 주 동안 저장하고 4 주 후의 방전 임피던스를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[125] [표1]

	전해액 중 첨가제의 함량	임피던스 (mΩ)	
		상온 (초기)	70°C (4주 경과 후)
실시예 1	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	33	40
실시예 2	2 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	32	38
실시예 3	1.5 중량%의 화학식 1 + 1.5 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	33	36
실시예 4	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	32	39
실시예 5	0.05 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	34	46
비교예 1	무첨가	33	63
비교예 2	1 중량%의 화학식 1	34	43
비교예 3	2 중량%의 리튬 디플루오로비스(옥살라토)붕산염	34	50
비교예 4	2 중량%의 리튬 디(옥살라토)붕산염	35	59

[126]

[127] 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 1), 다른 종류의 첨가제를 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여, 전지 방전시 임피던스가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명의 첨가제 조합(화학식 1 내지 3의 화합물)을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지방전 과정에서 전극과 전해질 계면의 낮은 저항 특성으로 인해 전지의 출력 특성이 향상됨을 보여주는 결과이다.

[128]

[129] **실험예 2. 리튬 이차전지의 고온 환경하에서의 저장특성 (용량회복성 %)**

[130] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.3 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 1.3 Ah 파우치 전지를 만충전 상태로 70 °C 오븐에 4 주 동안 저장한 후 4주 경과 후 초기 충전용량 대비 방전용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[131] [표2]

	전해액 중 첨가제의 함량	70°C 저장 용량회복성 (%)	
		초기	4주 경과 후
실시예 1	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	88
실시예 2	2 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	92
실시예 3	1.5 중량%의 화학식 1 + 1.5 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	89
실시예 4	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	88
실시예 5	0.05 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	81
비교예 1	무첨가	100	61
비교예 2	1 중량%의 화학식 1	100	86
비교예 3	2 중량%의 리튬 디플루오로비스(옥살라토)붕산염	100	80
비교예 4	2 중량%의 리튬 디(옥살라토)붕산염	100	83

[132]

[133] 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 1), 다른 종류의 첨가제를 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여, 전지 초기 충전량 대비한 고온(70 °C) 저장 이후의 방전량이 현저히 안정한 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명의 첨가제를 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지의 고온 저장 중 발생하는 전기화학적 전극용량 감소가 현저히 줄어들었음을 보여주는 결과이다. 이로써 본 발명의 전해액을 포함하는 이차전지는 고온에서도 안정적인 충방전 용량을 구현함을 확인할 수 있었다.

[134]

[135] 실험예 3. 리튬 이차전지의 저온 수명 특성 (용량회복성 %)

[136] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.3 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 1.3 Ah 파우치 전지를 만충전 상태로 -15°C 오븐에서 10 시간 동안 방치하는 것을 1 사이클로, 5 사이클 후 초기 충전용량 대비 방전용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[137] [표3]

	전해액 중 첨가제의 함량	-15°C 저장 용량회복성 (%)	
		초기	5 사이클 경과 후
실시예 1	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	63
실시예 2	2 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	61
실시예 3	1.5 중량%의 화학식 1 + 1.5 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	70
실시예 4	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	72
실시예 5	0.05 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 2 및 3의 화합물의 혼합물	100	59
비교예 1	무첨가	100	40
비교예 2	1 중량%의 화학식 1	100	57
비교예 3	2 중량%의 리튬 디플루오로비스(옥살라토)붕산염	100	55
비교예 4	2 중량%의 리튬 디(옥살라토)붕산염	100	51

[138]

[139] 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 1), 다른 종류의 첨가제를 첨가한 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여, 전지 초기 충전량 대비한 저온(-15 °C) 저장 이후의 방전량이 상당히 안정한 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명의 첨가제 조합을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지의 저온 저장 중 발생하는 전기화학적 전극용량 감소가 현저히 개선되었음을 보여주는 결과이다. 이로써 본 발명의 전해액을 포함하는 이차전지는 저온에서 비교적 안정적인 충방전 용량을 구현함을 확인할 수 있었다.

[140]

[141] 전해액의 제조-B

[142] 실시예 6.

[143] 429 g의 에틸렌 카보네이트(EC), 589 g의 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 380 g의 디에틸 카보네이트(DEC)를 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 151.9 g의 LiPF₆을 투입하여 1 몰/l의 농도의 LiPF₆ 용액을 제조하였다. 이후, 전해액 총 중량에 대하여 1 중량%의 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 및 1 중량%의 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴을

첨가하고 혼합하여, 이차전지용 전해액을 제조하였다.

[144]

[145] 실시예 7.

[146] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[147]

[148] 실시예 8.

[149] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 8로 표시되는 글루타로나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[150]

[151] 실시예 9.

[152] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 9로 표시되는 아디포나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[153]

[154] 실시예 10.

[155] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[156]

[157] 실시예 11.

[158] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[159]

[160] 실시예 12.

[161] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 8로 표시되는 글루타로나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[162]

[163] 실시예 13.

[164] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 8로 표시되는 글루타로나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는,

실시에 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[165]

[166] 실시예 14.

[167] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[168]

[169] 실시예 15.

[170] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[171]

[172] 실시예 16.

[173] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 8로 표시되는 글루타로나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[174]

[175] 실시예 17.

[176] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 9로 표시되는 아디포나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[177]

[178] 실시예 18.

[179] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로, 상기 화학식 9로 표시되는 아디포나이트릴을 0.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[180]

[181] 실시예 19.

[182] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기

화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 20.

[185] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[186]

[187] 실시예 21.

[188] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 0.005 중량%의 함량으로, 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 1 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[189]

[190] 비교예 5.

[191] 상기 화학식 1, 4 및 5로 표시되는 화합물(첨가제)을 전혀 포함하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[192]

[193] 비교예 6.

[194] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 첨가하지 않고, 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴을 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[195]

[196] 비교예 7.

[197] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 7로 표시되는 숙시노나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[198]

[199] 비교예 8.

[200] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 8로 표시되는 글루타로나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[201]

[202] 비교예 9.

[203] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 9로 표시되는 아디포나이트릴을 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[204]

- [205] 비교예 10.
- [206] 상기 화학식 6으로 표시되는 말로노나이트릴 대신 상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 글리콜 비스(프로피오나이트릴) 에테르를 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [207]
- [208] 실험예 4. 리튬 이차전지의 고온/고전압 환경하에서의 임피던스($m\Omega$) 측정
- [209] 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ 과 LiMn_2O_4 을 1:1 중량비로 혼합한 양극재, 및 음극 활물질인 인조흑연과 천연흑연을 1:1 중량비로 사용한 음극재를 사용하여 통상의 방법으로 1.3 Ah 파우치 전지를 조립하고, 상기 실시예 6 내지 21 및 비교예 5 내지 10의 전해액을 각각 6 g씩 주입하여 이차전지를 완성하였다. 전지 화성 공정을 수행한 후, 상온에서 1.3 Ah 파우치 전지의 4.4 V 만충전 대비 60 %의 충전상태 전압을 유지한 채 3 C(쿨롱)로 10 초간 방전시켰을 때 얻어지는 임피던스를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.
- [210] 또한, 동일 전지를 4.4 V 만충전 상태에서, 충방전기(상기와 동일한 장비 사용)로 임피던스를 측정하였다. 이후 60 °C 고온 오븐에 4 주 동안 저장하고 4 주 후의 방전 임피던스를 측정하여 표 4에 나타내었다.

[211] [표4]

	전해액 중 첨가제의 함량	임피던스 (mΩ)	
		상온 (초기)	60°C (4주경과)
실시예 6	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 6	35	47
실시예 7	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 7	34	43
실시예 8	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 8	35	49
실시예 9	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 9	36	50
실시예 10	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 5	35	41
실시예 11	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 7	36	45
실시예 12	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 8	37	47
실시예 13	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 8	36	48
실시예 14	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 5	37	45
실시예 15	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 5	35	46
실시예 16	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 8 + 0.5 중량%의 화학식 5	36	48
실시예 17	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 9 + 0.5 중량%의 화학식 5	37	47
실시예 18	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 9	37	46
실시예 19	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 5	36	49
실시예 20	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 7	36	50

실시예 21	0.005 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 7	37	56
비교예 5	무첨가	37	64
비교예 6	2 중량%의 화학식 6	40	55
비교예 7	2 중량%의 화학식 7	39	53
비교예 8	2 중량%의 화학식 8	40	58
비교예 9	2 중량%의 화학식 9	41	59
비교예 10	2 중량%의 화학식 5	38	52

[212]

[213] 표 4에서 보는 바와 같이, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예 6 내지 21의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 5), 본 발명의 첨가제 조합이 아닌 첨가제를 첨가한 경우(비교예 6 내지 10)와 비교하여, 고온 저장 후 방전시 전지의 임피던스가 과도하게 증가하지 않았다. 이는 본 발명의 첨가제 조합(화학식 1, 및 화학식 4 및/또는 5)을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지방전 과정에서 전극과 전해질 계면의 낮은 저항 특성으로 인해 전지의 출력 특성이 향상됨을 보여주는 결과이다.

[214]

[215] 실험예 5. 리튬 이차전지의 고온/고전압 환경하에서의 저장특성(용량회복성, %)

[216] 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.3 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 1.3 Ah 파우치 전지를 4.4 V 만충전 상태로 60 °C 오븐에 4 주 동안 저장한 후 4주 경과 후 초기 충전용량 대비 방전용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

[217] [표5]

	전해액 중 첨가제의 함량	70°C 고온저장 용량회복성 (%)	
		초기	4주 경과 후
실시예 6	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 6	100	86
실시예 7	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 7	100	90
실시예 8	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 8	100	79
실시예 9	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 9	100	77
실시예 10	1 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 5	100	92
실시예 11	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 7	100	89
실시예 12	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 8	100	82
실시예 13	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 8	100	84
실시예 14	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 6 + 0.5 중량%의 화학식 5	100	89
실시예 15	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 5	100	90
실시예 16	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 8 + 0.5 중량%의 화학식 5	100	87
실시예 17	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 9 + 0.5 중량%의 화학식 5	100	83
실시예 18	1 중량%의 화학식 1 + 0.5 중량%의 화학식 7 + 0.5 중량%의 화학식 9	100	84
실시예 19	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 5	100	82
실시예 20	1 중량%의 화학식 1 + 2 중량%의 화학식 7	100	80

실시예 21	0.005 중량%의 화학식 1 + 1 중량%의 화학식 7	100	78
비교예 5	무첨가	100	61
비교예 6	2 중량%의 화학식 6	100	77
비교예 7	2 중량%의 화학식 7	100	80
비교예 8	2 중량%의 화학식 8	100	74
비교예 9	2 중량%의 화학식 9	100	71
비교예 10	2 중량%의 화학식 5	100	81

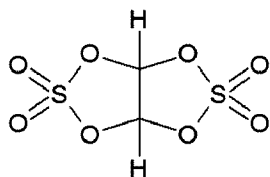
[218]

[219] 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 5), 본 발명의 첨가제 조합이 아닌 첨가제를 첨가한 경우(비교예 6 내지 10)와 비교하여, 전지 초기 충전량 대비 고온(60 °C) 저장 후의 방전량이 현저히 안정적이었다. 이는 본 발명의 첨가제 조합(화학식 1, 및 화학식 4 및/또는 5)을 포함하는 전해액을 사용함으로써, 전지의 고온 저장 중 발생하는 전기화학적 전극용량 감소가 현저히 줄어들었음을 보여주는 결과이다. 이로써 본 발명의 전해액은 고온에서도 전지의 충방전 용량을 안정적으로 유지함을 알 수 있었다.

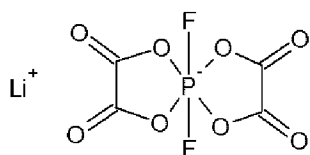
청구범위

- [청구항 1] 카보네이트계 용매;
리튬염;
하기 화학식 1의 화합물; 및
하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물의 혼합물, 또는 하기 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 나이트릴계 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액:

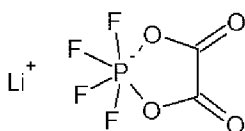
[화학식 1]



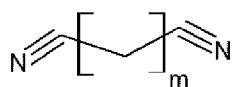
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4에서,
m은 1 내지 4의 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카보네이트계 용매가 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene

carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.

- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 카보네이트계 용매가
디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸에틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 선형 카보네이트계 용매; 및
에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 환형 카보네이트계 용매를 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬염이 LiPF_6 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물, 및 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물의 혼합물을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 전해액이 총 중량 대비 0.1 내지 5 중량%의 상기 화학식 1의 화합물, 및 0.5 내지 3 중량%의 상기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물의 혼합물을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 총 중량 대비 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물 및 0.05 내지 10 중량%의 상기 나이트릴계 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.1 내지 5.0 몰의 리튬염을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014713**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0525(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 10/40; C07D 317/16; H01M 10/0525; C07D 317/30; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 10/0569; H01M 10/0568

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: secondary battery, electrolyte solution, glyoxal sulfate, phosphate, nitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011-122449 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2011 See claim 1; paragraphs [0053], [0056], [0060], [0094].	1-9
A	JP 2007-287518 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 01 November 2007 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2015-0027162 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED.) 11 March 2015 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2008-0026522 A (LG CHEM, LTD.) 25 March 2008 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2005-0095951 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 October 2005 See the entire document.	1-9



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 MARCH 2018 (27.03.2018)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2018 (27.03.2018)

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/KR2017/014713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2011-122449 A1	06/10/2011	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 2013-122449 A1	08/07/2013
		JP 5692219 B2	01/04/2015
		KR 10-2013-0018238 A	20/02/2013
		US 2013-0004862 A1	03/01/2013
		US 9203113 B2	01/12/2015
JP 2007-287518 A	01/11/2007	CN 101060183 A	24/10/2007
		CN 101060183 B	15/06/2011
		JP 4948025 B2	06/06/2012
		KR 10-2007-0103296 A	23/10/2007
		TW 200810178 A	16/02/2008
		US 2007-0243471 A1	18/10/2007
		US 7524588 B2	28/04/2009
KR 10-2015-0027162 A	11/03/2015	CN 104508897 A	08/04/2015
		CN 104508897 B	19/10/2016
		EP 2860812 A1	15/04/2015
		EP 2860812 B1	28/12/2016
		JP 2013-251066 A	12/12/2013
		JP 5998645 B2	28/09/2016
		TW 201401613 A	01/01/2014
		TW 1552415 B	01/10/2016
		US 2015-0118579 A1	30/04/2015
		WO 2013-180175 A1	05/12/2013
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
		WO 2008-035928 A1	27/03/2008
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

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/40; C07D 317/16; H01M 10/0525; C07D 317/30; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 10/0569; H01M 10/0568

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: 이차전지, 전해액, 글리옥살 설페이트, 인산염, 나이트릴

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2011-122449 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2011.10.06 청구항 1; 단락 [0053], [0056], [0060], [0094] 참조.	1-9
A	JP 2007-287518 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2007.11.01 전체 문헌 참조.	1-9
A	KR 10-2015-0027162 A (샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드) 2015.03.11 전체 문헌 참조.	1-9
A	KR 10-2008-0026522 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.25 전체 문헌 참조.	1-9
A	KR 10-2005-0095951 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.10.05 전체 문헌 참조.	1-9

☐ 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 03월 27일 (27.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 27일 (27.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-122449 A1	2011/10/06	CN 102782927 A CN 102782927 B EP 2555309 A1 EP 2555309 A4 EP 2555309 B1 JP 2013-122449 A1 JP 5692219 B2 KR 10-2013-0018238 A US 2013-0004862 A1 US 9203113 B2	2012/11/14 2015/07/15 2013/02/06 2013/09/11 2015/02/25 2013/07/08 2015/04/01 2013/02/20 2013/01/03 2015/12/01
JP 2007-287518 A	2007/11/01	CN 101060183 A CN 101060183 B JP 4948025 B2 KR 10-2007-0103296 A TW 200810178 A US 2007-0243471 A1 US 7524588 B2	2007/10/24 2011/06/15 2012/06/06 2007/10/23 2008/02/16 2007/10/18 2009/04/28
KR 10-2015-0027162 A	2015/03/11	CN 104508897 A CN 104508897 B EP 2860812 A1 EP 2860812 B1 JP 2013-251066 A JP 5998645 B2 TW 201401613 A TW I552415 B US 2015-0118579 A1 WO 2013-180175 A1	2015/04/08 2016/10/19 2015/04/15 2016/12/28 2013/12/12 2016/09/28 2014/01/01 2016/10/01 2015/04/30 2013/12/05
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 10-2005-0095951 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