

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2020/242015 A1

(43) 국제공개일
2020년 12월 3일 (03.12.2020) WIPO PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/002531

(22) 국제출원일: 2020년 2월 21일 (21.02.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0064844 2019년 5월 31일 (31.05.2019) KR

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

(72) 발명자: 고종관 (KO, Jong-Kwan); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR). 박대운 (PARK, Dae-Woon); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR). 방지민 (BANG, Ji-Min); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR). 신정주 (SHIN, Jeong-Joo); 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

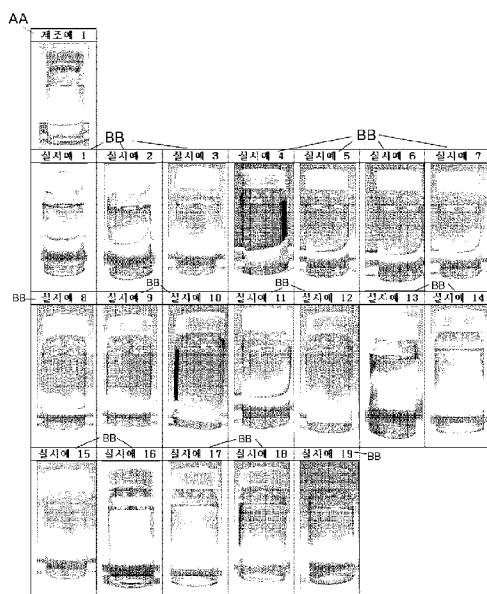
(74) 대리인: 제일특허법인(유) (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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 SOLUTION FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지



AA ... Preparation example
BB ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte solution for a secondary battery and a secondary battery comprising same. The electrolyte solution for a secondary battery comprises a combination of a small amount of stabilizer and a particular sulfate-based additive and/or a sulfonate additive and thus retains an initial (immediately after the preparation of the electrolyte solution) color or transparency for a long time in a temperature range from low temperature to high temperature. Also, the present invention shows excellent high-temperature life characteristics and little capacity degradation and resistance increase compared to the initial stage and thus can show stable characteristics at a high temperature. Therefore, the present invention can be utilized as an electrolyte solution of a secondary battery which is used at a high temperature for a long time. Also, since the electrolyte solution can be stored at an initial state for a long time, costs for preparation of the secondary battery and maintenance of materials can be efficiently and economically saved.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 상기 이차전지용 전해액은 소량의 안정제와 특정 설페이트계 첨가제 및/또는 설포네이트계 첨가제를 조합하여 포함함으로써 저온에서 고온에 이르는 온도 범위에서 초기(전해액 제조 직후) 색상이나 투명도를 장기간 유지할 수 있다. 또한, 고온에서의 수명 특성이 우수하고 초기 대비 용량 저하 및 저항 증가가 작아 고온에서 안정적인 특성을 나타낼 수 있으므로, 고온에서 장기간 사용되는 이차전지의 전해액으로 유용하게 사용될 수 있다. 나아가, 전해액을 초기 상태로 오랜 기간 보관할 수 있으므로, 이차전지의 제작, 재료의 유지와 관련한 제반 비용을 효율적으로 절감할 수 있어 경제적이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 초기 투명도를 오랫동안 유지하고, 수명특성 및 출력특성이 우수하며 고온에서 안정적인 충방전 용량 구현이 가능한 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이온 전지 시장은 4차 산업의 중심에서 급격하게 성장하고 있는 산업 중 하나이다. 리튬 이온 이차전지는 스마트폰의 구동 전력으로 오랜 기간 사용되고 있으며, 현재 에너지 저장장치를 비롯하여 전기차, 무인 자율 주행차 및 가전제품까지 그 사용 영역이 확대되고 있다.
- [3] 리튬 이온 이차전지 시장의 대표적인 분야는 전기 자동차 산업이다. 최근 자율 주행이 가능한 차세대 무인 자동차에 대한 연구가 활발해지면서, 리튬 이온 이차전지는 자율 주행 운송 수단의 핵심이 되었고, 이에 보다 뛰어난 성능이 요구되고 있다.
- [4] 이러한 이차전지의 성능을 향상시키기 위해 많은 연구가 지속되고 있는데, 예를 들면, 국제 공개번호 제WO2017/010820호는 바이사이클로 글리옥살 설페이트계 전해액 첨가제를 개시하면서, 바이사이클로 글리옥살 설페이트계 첨가제가 전극과 전해액 사이의 계면에 작용하여 기존 첨가제들에 비해 보다 낮은 저항 값을 나타낼 수 있으므로 고온에서 출력 성능을 보다 향상시킬 수 있다고 개시하고 있다.
- [5] 한편, 균일한 성능을 가진 이차전지를 제작하기 위해서, 이차전지는 온도 및 습도가 제어되는 특정 조건에서 제작되어야 한다.
- [6] 종래 알려진 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 전해액의 총 4가지 구성으로 이루어진다. 상기 이차전지의 각각의 구성을 이루는 소재들은 대부분 온도 및 습도에 민감하여 고온에서 변질되어 전지의 성능을 저하시키기 쉽다.
- [7] 특히, 전해액의 경우, 제조 직후에는 맑고 투명한 상태였다가 시간 경과 및 고온에서 보관시 갈색 등으로 변하거나 침전물이 발생하여 투명도가 저하되는 경우가 있는데, 이러한 경우 대부분의 이차전지 제조사 또는 전해액 제조사는 전해액이 변질된 것으로 판단하고 폐기한다. 이는 변질된 전해액을 주입하는 경우 전지의 성능이 저하되기 때문이다.
- [8] 따라서, 이차전지 제조사 또는 전해액 제조사는 전해액 제조 직후 전량을 빠르게 전지에 주입하여 사용하거나, 보관이 필요한 경우 저온에서 보관하여 전해액의 초기 상태를 유지시킨다. 이 경우 전해액을 장기간 저온에서 보관하기 위해서는 많은 제반 장비, 비용 및 에너지가 필요하게 된다.

- [9] 한편, 이러한 전해액의 물성 저하의 원인으로 다양한 요인들이 알려져 있다. 예를 들어, 전해액 내 10 중량% 이상의 양으로 포함된 리튬염이 열분해되어 용매와 반응해 전해액의 투명도를 저하시킬 수 있다. 구체적으로 리튬염으로 많이 사용되는 리튬 헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6)는 열에 의해 불안정해지면 펜타플루오로포스페이트(pentafluorophosphate, PF_5)로 분해되고, 이 PF_5 가 전해액 내 카보네이트 용액과 반응하게 되면 전해액의 투명도를 저하시킬 수 있다.
- [10] 이러한 문제의 해결책으로 전해액 내 루이스 염기(LEWIS base)를 첨가하여 LiPF_6 가 열적으로 불안정한 경우 발생하는 PF_5 의 루이스 산(LEWIS acid)을 중화시켜 반응성을 감소시키는 방법, 전해액 속에 함유되어 있는 PF_5 와 즉각적으로 반응하는 첨가제를 사용하여 PF_5 가 전해액의 구성 성분을 공격하는 것을 사전에 방지하는 방법 등이 소개되기도 하였다.
- [11] 예를 들어, 미국 공개특허 제2004/0091772호는 전해액의 열 안정성을 위해 루이스 염기 첨가제를 사용하여 LiPF_6 를 포함하는 전해액의 안정성을 높여주는 방법을 소개하고 있다. 예를 들어, 아민(amine), 포스핀(phosphines) 혹은 나이트로젠-포스포러스(nitrogen-phosphorus) 결합을 가지고 있는 물질을 전해액에 도입하여 전해액 내에 지속적으로 발생하는 루이스 산인 PF_5 의 활성을 막아 고온 및 장기간 보관 후에도 전해액의 색상이나 안정성을 유지하는 방법을 소개하였다.
- [12] 이 외에도, 국제 공개번호 제WO2016/095116호는 설페이트 첨가제 중 하나인 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, DTD)를 포함하는 전해액에 3차 아민(tertiary amine), 아마이드(amide), 유기 포스포러스 화합물(organic phosphorous compounds), 포스포니트릴릭 화합물(phosphonitrilic compounds), 유기 보론 화합물(organoboron compounds), 보레이트 염(borate salts), 언하이드라이드(anhydrides) 또는 나이트릴(nitrile)을 혼합하여 전해액의 색상 및 투명도를 개선시키는 방법을 소개하였다.
- [13] 그러나, 이차전지의 성능 향상을 위해 다양한 첨가제를 포함하고 있는 전해액은 보관 환경 또는 보관 기간에 따라 물성 변화를 일으키기 쉽다. 특히, 고온의 환경에 있거나 전해액을 장기간 보관하는 경우, 그리고 전해액 내 환형/비환형의 설페이트 및/또는 설포네이트를 포함하는 첨가제가 있는 경우, 전해액 색상이나 투명도가 빠르게 변하게 된다. 이를 막기 위해서는 전해액을 약 10 내지 15°C의 저온에서 보관하는 방법이 있지만, 이는 추가 설치 비용, 온도 관리 비용 등이 발생한다. 또한, 전해액을 보관하지 못하는 경우에는 전해액 폐기 비용이 발생하므로 경제적이지 못하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 이처럼, 기존에 알려진 방법들은 여전히 만족할만한 수준이 아니어서, 전해액

보관시 전해액 변질에 따른 전지 수명 저하, 성능 저하 등의 문제를 해결할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

- [15] 이에, 본 발명은 고온에서 장기간 보관 후에도 초기 투명도를 유지하면서 우수한 전지 성능을 제공할 수 있는 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 비수계 용매; 리튬염; 에틸렌 설페이트, 바이사이클로 글리옥살 설페이트, 메틸 설페이트, 1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드, 카빌 설페이트, 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드 및 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 리튬 타트레이트 모노하이드레이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬 나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트, 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트, 테트라에틸 암모늄 나이트레이트, 테트라메틸 암모늄 나이트레이트, 테트라부틸 암모늄 나이트레이트, 암모늄 나이트레이트, 이소프로필 나이트레이트, 에틸헥실 나이트레이트, 리튬 나이트라이트, 소듐 나이트레이트, 소듐 나이트라이트, 암모늄 퍼설페이트, 니트로니움 헥사플루오로포스페이트, 니트로니움 테트라플루오로보레이트, 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트 및 니트로소니움 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 안정제;를 포함하는, 이차전지용 전해액을 제공한다.
- [17] 상기 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [18] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 (1) 비수계 용매에 리튬염을 첨가하는 단계; (2) 상기 단계 (1)의 혼합액에 리튬 타트레이트 모노하이드레이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬 나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트, 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트, 테트라에틸 암모늄 나이트레이트, 테트라메틸 암모늄 나이트레이트, 테트라부틸 암모늄 나이트레이트, 암모늄 나이트레이트, 이소프로필 나이트레이트, 에틸헥실 나이트레이트, 리튬 나이트라이트, 소듐 나이트레이트, 소듐 나이트라이트, 암모늄 퍼설페이트, 니트로니움 헥사플루오로포스페이트, 니트로니움 테트라플루오로보레이트, 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트 및 니트로소니움 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 안정제를 첨가하여 용해시키는 단계; 및 (3) 상기 비수계 용매, 상기 단계 (1)의 혼합액 또는 상기 단계 (2)의 혼합액에 에틸렌 설페이트, 바이사이클로 글리옥살 설페이트, 메틸 설페이트, 1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드, 카빌 설페이트, 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드 및 1,3-프로판디올 사이클릭

설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 용해시키는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전해액의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 소량의 안정제와 특정 설페이트계 첨가제 및/또는 설펜네이트계 첨가제를 조합하여 포함함으로써 저온에서 고온에 이르는 온도 범위에서 초기(전해액 제조 직후) 색상이나 투명도를 장기간 유지할 수 있다.
- [20] 또한, 고온에서의 수명 특성이 우수하고 초기 대비 용량 저하 및 저항 증가가 작아 고온에서 안정적인 특성을 나타낼 수 있으므로, 고온에서 장기간 사용되는 이차전지의 전해액으로 유용하게 사용될 수 있다. 나아가, 전해액을 초기 상태로 오랜 기간 보관할 수 있으므로, 이차전지의 제작, 재료의 유지와 관련한 제반 비용을 효율적으로 절감할 수 있어 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 제조예 1 및 실시예 1 내지 19의 전해액을 40°C에서 1일 동안 보관한 후, 촬영한 사진이다.
- [22] 도 2는 비교예 1 내지 3의 전해액을 40°C에서 1일 동안 보관한 후, 촬영한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 본 발명은 이하에 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [24] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [25] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어으로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[26] 이차전지용 전해액

- [27] 본 발명은 비수계 용매; 리튬염; 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), 바이사이클로 글리옥살 설페이트(bicyclo glyoxal sulfate), 메틸 설페이트(methyl sulfate), 1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드(1,3,5,7,2,6-tetraoxadithiocane-2,2,6,6-tetraoxide), 카빌 설페이트(carbyl sulfate), 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드(1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,4,4-tetraoxide) 및 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트(1,3-propanediol cyclic sulfate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 리튬 타트레이트 모노하이드레이트(lithium tartrate monohydrate), 리튬 글리콜레이트(lithium glycolate), 리튬 나이트레이트(lithium nitrate), 구아니딘 나이트레이트(guanidine nitrate), 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트(ethylmethyl

imidazolium nitrate), 테트라에틸 암모늄 나이트레이트(tetraethyl ammonium nitrate), 테트라메틸 암모늄 나이트레이트(tetramethyl ammonium nitrate), 테트라부틸 암모늄 나이트레이트(tetrabutyl ammonium nitrate), 암모늄 나이트레이트(ammonium nitrate), 이소프로필 나이트레이트(isopropyl nitrate), 에틸헥실 나이트레이트(ethylhexyl nitrate), 리튬 나이트라이트(lithium nitrite), 소듐 나이트레이트(sodium nitrate), 소듐 나이트라이트(sodium nitrite), 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate), 니트로니움 헥사플루오로포스페이트(nitronium hexafluorophosphate), 니트로니움 테트라플루오로보레이트(nitronium tetrafluoroborate), 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트(nitrosonium hexafluorophosphate) 및 니트로소니움 테트라플루오로보레이트(nitrosonium tetrafluoroborate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 안정제;를 포함하는 이차전지용 전해액을 제공한다.

- [28] 상기 비수계 용매는 리튬염, 첨가제 등에 대하여 용해도가 높은 것이 바람직하다. 상기 비수계 용매는 선형 카보네이트계 용매, 환형 카보네이트계 용매, 프로피오네이트계 용매, 카복실레이트계 용매 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [29] 상기 비수계 용매는 예를 들면, 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate; DEC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate; EMC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate; DMC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate; DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate; MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate; EPC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate; BC), 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone) 및 프로필 프로피오네이트(propyl propionate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [30] 구체적으로, 상기 비수계 용매는 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 비수계 용매는 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 조합일 수 있다.
- [31] 상기 비수계 용매는 수분이 적은 것을 사용하는 것이 좋으며, 예컨대, 탈수된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 비수계 용매는 300 ppm 이하, 100 ppm 이하, 1 내지 300 ppm, 1 내지 100 ppm, 또는 1 내지 50 ppm으로 수분이 조절된 것을 포함할 수 있다. 만약 비수계 용매의 수분 함량이 300 ppm을 초과하면 이차전지 내 리튬염이 분해되어 전해액 성능이 저하될 수 있다.
- [32] 상기 리튬염은 리튬 이온으로 구동되는 모든 이차전지용 전해액에 통상 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않는다.
- [33] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiSbF_6 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [34] 상기 전해액은 상기 리튬염을 상기 비수계 용매 1 리터를 기준으로 0.05 내지 5.0 몰, 0.05 내지 3.0 몰, 또는 0.05 내지 2.5 몰 포함할 수 있다. 상기 함량 범위로 리튬염을 포함할 경우, 전해액의 이온 전도도가 적절하게 확보되며, 첨가한 리튬염의 농도 대비 수득할 수 있는 전해액의 이온 전도도 향상 효과가 높아 경제적이다.
- [35] 상기 첨가제는 에틸렌 설페이트(ethylene sulfite), 바이사이클로 글리옥살 설페이트(bicyclo glyoxal sulfite), 메틸 설페이트(methyl sulfite), 1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드(1,3,5,7,2,6-tetraoxadithiocane-2,2,6,6-tetraoxide), 카빌 설페이트(carbyl sulfite), 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드(1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,4,4-tetraoxide) 및 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트(1,3-propanediol cyclic sulfite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [36] 상기 전해액은 상기 첨가제를 전해액 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.04 내지 20 중량%, 0.04 내지 15 중량%, 0.04 내지 10 중량%, 0.05 내지 10 중량%, 0.01 내지 6 중량%, 0.05 내지 6 중량%, 0.05 내지 3 중량%, 0.04 내지 1.2 중량% 또는 0.8 내지 1.2 중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [37] 상기 함량 범위 내일 때, 저항을 억제하여 출력특성을 개선할 수 있고 이차전지의 저장특성을 적절하게 유지할 수 있다. 또한, 이차전지의 수명 특성도 함께 향상시킬 수 있다.
- [38] 상기 안정제는 첨가제에 따른 전지 성능을 저해하지 않으면서 전해액 내 소량 포함되어 전해액의 초기 상태를 저온에서 고온에 이르는 다양한 온도에서 장기간 유지시킬 수 있다.
- [39] 구체적으로, 상기 안정제는 전해액이 시간 경과에 따라 분해되는 것을 억제하여 보관 중에도 전해액의 이온 전도도를 유지할 수 있고, 충방전 과정 중 발생하는 전기화학적 열화 반응을 감소시킬 수 있으므로 반복되는 충방전에도 안정적인 충방전 용량을 구현할 수 있게 해준다. 또한, 상기 안정제는 방전 과정에서 전극과 전해질계면이 낮은 저항 특성을 나타내는데 도움을 주어 전지의 출력특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [40] 상기 안정제는 리튬 타트레이트 모노하이드레이트(lithium tartrate monohydrate), 리튬 글리콜레이트(lithium glycolate), 리튬 나이트레이트(lithium nitrate), 구아니딘 나이트레이트(guanidine nitrate), 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트(ethylmethyl imidazolium nitrate), 테트라에틸 암모늄 나이트레이트(tetraethyl ammonium nitrate), 테트라메틸 암모늄 나이트레이트(tetramethyl ammonium nitrate), 테트라부틸 암모늄 나이트레이트(tetrabutyl ammonium nitrate), 암모늄 나이트레이트(ammonium nitrate), 이소프로필 나이트레이트(isopropyl nitrate), 에틸헥실 나이트레이트(ethylhexyl nitrate), 리튬 나이트라이트(lithium nitrite), 소듐

나이트레이트(sodium nitrate), 소듐 나이트라이트(sodium nitrite), 암모늄 퍼설페이트(ammomium persulfate), 니트로니움 헥사플루오로포스페이트(nitronium hexafluorophosphate), 니트로니움 테트라플루오로보레이트(nitronium tetrafluoroborate), 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트(nitrosonium hexafluorophosphate) 및 니트로소니움 테트라플루오로보레이트(nitrosonium tetrafluoroborate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[41] 상기 전해액은 상기 안정제를 전해액 총 중량을 기준으로 0.00001 내지 10 중량%, 0.0005 내지 7 중량%, 0.005 내지 5 중량%, 0.05 내지 3 중량% 또는 0.03 내지 1 중량%, 0.05 내지 0.2 중량%, 0.03 내지 0.07 중량%, 0.01 내지 0.5 중량%, 5 내지 9 중량%, 3 내지 7 중량%, 1 내지 6 중량%, 0.001 내지 0.5 중량%, 0.0001 내지 0.001 중량%, 0.04 내지 0.07 중량% 또는 0.4 내지 3 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[42] 상기 함량 범위 내일 때, 전해액이 초기 투명한 색상을 오랫동안 유지할 수 있고, 고온에서 오랫동안 보관후 사용하여도 우수한 전지 성능을 발휘할 수 있다.

[43] 이차전지용 전해액의 제조방법

[44] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액의 제조방법은 (1) 비수계 용매에 리튬염을 첨가하는 단계; (2) 상기 단계 (1)의 혼합액에 상기 안정제를 첨가하여 용해시키는 단계; 및 (3) 상기 비수계 용매, 상기 단계 (1)의 혼합액 또는 상기 단계 (2)의 혼합액에 상기 첨가제를 첨가하여 용해시키는 단계를 포함한다.

[45] 상기 안정제 및 첨가제의 용해 순서는 크게 제한하지 않으며, 예를 들어 상기 단계 (1)의 비수계 용매에 안정제를 먼저 용해시킨 다음, 리튬염을 첨가한 후 첨가제를 첨가할 수 있다. 또는 상기 단계 (1)에서 제조된 혼합액(비수계 용매+리튬염)에 안정제를 용해시킨 다음 첨가제를 첨가할 수 있다. 또는 상기 단계 (1)에서 제조된 혼합액(비수계 용매+리튬염)에 첨가제를 먼저 용해시킨 후 안정제를 첨가할 수 있다. 안정제를 먼저 용해시킨 다음 첨가제를 용해시키는 것이 전해액 색상 및 투명도 유지 측면에서 보다 바람직하다.

[46] 구체적으로, 단계 (1)에서는 앞서 나열한 비수계 용매에 리튬염을 첨가하여 혼합액을 제조할 수 있다. 상기 리튬염의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[47] 먼저, 예컨대 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 혼합하여 카보네이트 혼합 용액을 제조할 수 있다.

[48] 이때, 상기 에틸렌 카보네이트는 전체 혼합용액에서 5 내지 90 부피%, 80 내지 90 부피%, 10 내지 60 부피%, 30 내지 50 부피%, 20 내지 40 부피%, 또는 25 내지 35 부피%일 수 있다. 상기 에틸메틸 카보네이트는 전체 혼합용액에서 5 내지 90 부피%, 80 내지 90 부피%, 10 내지 50 부피%, 50 내지 80 부피%, 30 내지 50 부피%, 또는 35 내지 45 부피%일 수 있다. 상기 디에틸 카보네이트는 전체

혼합용액에서 5 내지 90 부피%, 80 내지 90 부피%, 5 내지 40 부피%, 40 내지 80 부피%, 20 내지 40 부피%, 또는 25 내지 35 부피%일 수 있다.

- [49] 상기 단계 (1)에서는 상기 비수계 용매에 분자체(Molecular sieve)를 첨가하여 용매 중 수분 함량을 300 ppm 이하, 100 ppm 이하, 1 내지 300 ppm, 1 내지 100 ppm, 또는 1 내지 50 ppm으로 조절할 수 있다. 이때, 상기 분자체는 비수계 용매 중 질소, 물 등의 작은 분자들이 통과하여 분산될 수 있도록 개방된 다공성 구조의 화합물일 수 있다.
- [50] 구체적으로, 상기 분자체는 알루미노실리케이트 미네랄(aluminosilicate minerals), 점토, 다공성 유리, 숯, 제올라이트, 활성탄소 등일 수 있다. 상기 분자체는 1 Å 내지 15 Å, 3 Å 내지 15 Å 또는 3 Å 내지 10 Å의 포어를 갖는 다공성 구조의 화합물일 수 있다.
- [51] 상기 분자체를 비수계 용매 중에 6시간 이상, 또는 6 내지 12시간 침지시킨 상태로 흔들어줌으로써 용매 중 수분 함량을 조절하고 이물질을 제거할 수 있다.
- [52] 수분 함량이 조절된 비수계 용매에 앞서 설명한 리튬염을 첨가하여 혼합액을 제조할 수 있다.
- [53] 단계 (2)에서는 상기 단계 (1)의 혼합액에 안정제를 첨가하여 용해시킬 수 있다. 상기 안정제는 전해액 내 투명도를 유지 또는 개선시키기 위해 투입할 수 있고, 상기 안정제의 종류 및 적정 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [54] 단계 (3)에서는 첨가제를 첨가하여 용해시킬 수 있다. 상기 첨가제의 종류 및 적정 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [55] 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.
- [56] 상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 상기 양극 활물질은 코발트, 망간 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 금속; 및 리튬을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함할 수 있다. 금속 사이의 고용율은 다양하게 이루어질 수 있으며, 상기 양극 활물질은 상술한 금속 외에 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 칼륨(K), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 실리콘(Si), 티탄(Ti), 주석(Sn), 바나듐(V), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 붕소(B), 비소(As), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 스트론튬(Sr) 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다.
- [57] 상기 음극은 리튬 이온을 흡장 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.
- [58] 예를 들어, 상기 비정질 탄소는 하드 카본, 코크스, 1,500°C이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메조페이즈 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(Al), 아연(Zn), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 안티몬(Sb), 실리콘(Si), 납(Pb), 주석(Sn), 갈륨(Ga) 또는 인듐(In)일 수 있다.

[59] 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.

[60] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 소량의 안정제와 특정 셀페이트계 첨가제 및/또는 셀포네이트계 첨가제를 조합하여 포함함으로써 -10 내지 50°C의 저온에서 고온에 이르는 다양한 온도 조건에서 초기(전해액 제조 직후) 투명도를 장기간 안정하게 유지할 수 있다. 또한, 고온에서의 수명 특성이 우수하고 초기 대비 용량 저하 및 저항 증가가 작아 고온에서 안정적인 특성을 나타낼 수 있다.

[61] 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 -10 내지 50°C의 넓은 범위의 온도에서 1일 내지 30일, 1일 내지 15일, 5일 내지 30일, 5일 내지 20일, 1일 내지 15일 동안 보관하여도 투명한 액상을 유지할 수 있다. 예를 들면, 40°C의 온도 조건에서 1일 경과 후 HAZEN 50 표준 용액 기준 0 내지 200 또는 0 내지 100의 HAZEN 색도값을 가질 수 있다(실험예 1 참조).

[62] 또한, 고온에서 초기 대비 용량 저하가 적고 저항 증가도 작아 출력특성이 우수하며, 반복되는 충방전에도 안정적인 충방전 용량을 구현할 수 있다(실험예 2 내지 4 참고).

[63] 따라서, 고온에서 장기간 사용되는 이차전지의 전해액으로 유용하게 사용될 수 있다. 나아가, 전해액을 초기 상태로 오랜 기간 보관할 수 있으므로, 이차전지의 제작, 재료의 유지와 관련한 제반 비용을 효율적으로 절감할 수 있어 경제적이다.

발명의 실시를 위한 형태

[64] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[65] [실시예]

[66] 이하 실시예 및 비교예에서는 하기 표 1의 화합물을 사용하였다.

[67] 제조예 1: 전해액의 제조(LiPF₆ 1.0 M 전해액)

[68] 2,000 ml의 nalgene bottle에 50°C에서 녹인 에틸렌 카보네이트 429 g, 에틸메틸 카보네이트 589 g 및 디에틸 카보네이트 380 g을 넣고 잘 섞어주었다. 그 다음, 분자체(포어 크기 3 Å rod-type, 대정화금) 200 g을 넣고 8시간 흔들어(shaking)

수분을 10 ppm 이하로 제거한 다음, Glove box 안에서 Zapcap filter(0.45 μ m PTFE, 500 ml, aldrich)를 이용하여 분자체를 제거하고 혼합액을 얻었다. 그 다음, 상기 혼합액에 리튬염(LiPF₆, CAS Number: 21324-40-3, (주)후성) 151.9 g(1.0 M)을 넣고 용해하여 1 L의 전해액을 완성시켰다(1.0 M의 무첨가 전해액 제조).

- [69] 실시예 1. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [70] 상기 제조예 1에서 얻은 전해액 20 g에 첨가제로서 바이사이클로 글리옥살 설페이트(CAS Number: 496-45-7)를 1 중량%, 및 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트(CAS Number: 6108-32-3, alfa aesar) 700 ppm을 용해시켜 전해액을 얻었다.
- [71] 실시예 2. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [72] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 리튬 글리콜레이트(CAS Number: 39663-84-8, alfa aesar) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [73] 실시예 3. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [74] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 리튬 나이트레이트(CAS Number: 7790-69-4, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [75] 실시예 4. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [76] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 구아니딘 나이트레이트(CAS Number: 506-93-4, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [77] 실시예 5. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [78] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트(CAS Number: 65039-09-0, TCI) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [79] 실시예 6. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [80] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 테트라에틸 암모늄 나이트레이트(CAS Number: 1941-56-0, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [81] 실시예 7. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [82] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 테트라메틸 암모늄 나이트레이트(CAS Number: 1941-24-8, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [83] 실시예 8. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [84] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 테트라부틸 암모늄 나이트레이트(CAS Number: 1941-27-1, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [85] 실시예 9. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함

- [86] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 암모늄 나이트레이트(CAS Number: 6484-52-2, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [87] 실시예 10. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [88] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 이소프로필 나이트레이트(CAS Number: 1712-64-7, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [89] 실시예 11. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [90] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 에틸헥실 나이트레이트(CAS Number: 2724-96-7, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [91] 실시예 12. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [92] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 리튬 나이트라이트(CAS Number: 13568-33-7, BOC Sciences) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [93] 실시예 13. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [94] 첨가제로서 바이사이클로 글리옥살 설페이트를 사용하는 대신 에틸렌 설페이트(CAS Number 1072-53-3, Leechem)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 얻었다.
- [95] 실시예 14. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [96] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 소듐 나이트레이트(CAS Number: 6731-994, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.
- [97] 실시예 15. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [98] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 니트로니움 헥사플루오로포스페이트(CAS Number: 19200-21-6, alfa aesar) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.
- [99] 실시예 16. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [100] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 니트로니움 테트라플루오로보레이트(CAS Number: 13826-86-3, alfa aesar) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.
- [101] 실시예 17. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [102] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트(CAS Number: 16921-91-8, alfa aesar) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.

- [103] 실시예 18. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [104] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 니트로소니움 테트라플루오로보레이트(CAS Number: 14635-75-7, alfa aesar) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.
- [105] 실시예 19. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제 포함
- [106] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 암모늄 퍼설페이트(CAS Number: 7727-54-0, aldrich) 2000 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다.
- [107] 비교예 1. 전해액의 제조-첨가제만 포함
- [108] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트를 넣지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 안정제를 포함하지 않는 전해액을 제조하였다.
- [109] 비교예 2. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제의 유사 구조를 갖는 화합물 포함
- [110] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 타르타릭산(tartaric acid, CAS Number: 87-69-4, aldrich) 700 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다. 상기 타르타릭산은 상기 리튬 타트레이트 모노하이드레이트와 유사한 구조(리튬 타트레이트 모노하이드레이트의 리튬 치환 전 구조)를 갖는다.
- [111] 비교예 3. 전해액의 제조-첨가제 및 안정제의 유사 구조를 갖는 화합물 포함
- [112] 안정제로서 리튬 타트레이트 모노하이드레이트 700 ppm 대신 테트라옥틸암모늄 나이트레이트(tetraoctylammonium nitrate, CAS Number: 33734-52-0, aldrich) 250 ppm을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해액을 제조하였다. 상기 테트라옥틸암모늄 나이트레이트는 상기 4관능 안정제(테트라에틸 암모늄 나이트레이트, 테트라메틸 암모늄 나이트레이트, 테트라부틸 암모늄 나이트레이트)와 유사한 구조를 갖는다.
- [113] [실험예]
- [114] 실험예 1. 고온에서의 저장 안정성 평가
- [115] 상기 제조예 1, 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 3의 전해액을 40°C에서 1일(24시간) 보관 후, 전해액의 색상과 투명한 정도를 육안으로 관찰하여, 초기 대비 색상 변화 정도를 HAZEN 50 표준 용액(Color 50, 500 Pt-Co Units Calibration Standard, aldrich)을 기준으로 HAZEN 색도 수치로 나타내었다. 그 결과를 하기 표 1, 도 1 및 2에 나타내었다.
- [116] (무색투명(물)HAZEN:0 / HAZEN 50 미만:1 / HAZEN 50 이상에서 100 미만:2 / HAZEN 100 이상에서 200 미만:3 / HAZEN 200 이상에서 300 미만:4 / HAZEN 300 이상:5)

[117] [표1]

	첨가제		안정제		HAZEN 1일 후
	종류	증량%	종류	ppm	
제조예 1	-	-	-	-	1
실시예 1	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	리튬 타트레이트 모노하이드레이트	700	2
실시예 2	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	리튬 글리콜레이트	250	2
실시예 3	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	리튬 나이트레이트	250	1
실시예 4	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	구아니딘 나이트레이트	250	1
실시예 5	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	에틸페틸 이미다졸륨 나이트레이트	250	1
실시예 6	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	테트라에틸 암모늄나이트레이트	250	1
실시예 7	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	테트라페틸 암모늄나이트레이트	250	1
실시예 8	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	테트라부틸 암모늄나이트레이트	250	1
실시예 9	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	암모늄 나이트레이트	250	1
실시예 10	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	이소프로필 나이트레이트	250	1
실시예 11	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	에틸헥실 나이트레이트	250	1
실시예 12	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	리튬 나이트라이트	250	1
실시예 13	에틸렌 설페이트	1	리튬 타트레이트모노하이드레이트	700	1
실시예 14	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	소듐 나이트레이트	250	1
실시예 15	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	니트로니움헥사플루오로포스페이트	250	1
실시예 16	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	니트로니움테트라플루오로보레이트	250	1
실시예 17	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	니트로소니움헥사플루오로포스페이트	250	1
실시예 18	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	니트로소니움테트라플루오로보레이트	250	1
실시예 19	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	암모늄 퍼설페이트	2000	1
비교예 1	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	-	-	5(진한갈색)
비교예 2	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	타르타릭산	700	5(엷은갈색)
비교예 3	바이사이클로 글리옥살 설페이트	1	테트라옥틸암모늄나이트레이트	250	5(진한갈색)

[118] 상기 표 1을 살펴보면, 제조예 1(첨가제 x, 안정제 x) 및 본 발명에 따른 실시예 1 내지 19의 전해액(첨가제 O, 안정제 O)은 1일 후에도 초기 색상과 투명도를 유지하고 있는 반면, 비교예 1의 전해액(첨가제 O, 안정제 x) 및 비교예 2 및 3의 전해액(첨가제 O, 유사 구조 안정제 O)은 고온에서 초기 상태를 유지하는 시간이 매우 짧고 1일 후 진한 갈색 또는 엷은 갈색으로 색상이 변한 것을 확인할 수 있었다.

[119] 실험예 2. 이차전지의 고온 저장특성(용량 회복특성) 평가

[120] 양극 활물질로 $\text{LiN}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 을 사용한 양극재와 음극 활물질로 인조흑연을 사용한 음극재를 사용하여 통상의 방법으로 1.3Ah 파우치 전지를 조립하고, 상기 제조예 1, 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 3의 전해액을 각각 6 g씩 주입하여 이차전지를 완성하였다. 이후 전지 화성공정을 수행하고, 이차전지(1.3 Ah 파우치 전지)를 25°C 챔버에서 CC(constant current) 1C-rate, 4.2 V로 충전시키고, CC 1C-rate, 3 V로 방전시켜 그 값을 초기 용량으로 한다(사용장비: PNE-0506 충방전기).

[121] 또한, 상기 전지를 만충전하여 60°C 오븐에서 30일 보관 후 상기 동일한 방법으로 용량을 측정하고 초기 용량 대비 30일 후 용량을 백분율(%)로 나타내었다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[122] [표2]

	고온 보관시 상대적인 회복용량 (%)	
	초기(%)	60℃, 30일 후 회복용량(초기대비%)
제조예 1	100	74
실시예 1	100	93
실시예 2	100	93
실시예 3	100	95
실시예 4	100	91
실시예 5	100	91
실시예 6	100	92
실시예 7	100	91
실시예 8	100	92
실시예 9	100	92
실시예 10	100	91
실시예 11	100	92
실시예 12	100	93
실시예 13	100	89
실시예 14	100	92
실시예 15	100	96
실시예 16	100	95
실시예 17	100	95
실시예 18	100	93
실시예 19	100	93
비교예 1	100	90
비교예 2	100	81
비교예 3	100	79

[123] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 19의 전해액(첨가제 ○, 안정제 ○) 및 비교예 1의 전해액(첨가제 ○, 안정제 x)을 사용한 이차전지는 고온에서 장기간 보관 후에도 회복용량 대부분이 약 90% 이상으로 우수하게 나타난 반면, 제조예 1의 전해액(첨가제 x, 안정제 x)과, 비교예 2 및 3의 전해액(첨가제 ○, 유사 구조 안정제 ○)을 사용한 이차전지는 30일 후 방전 용량이 상기 실시예들에 비해 크게 저조하였다.

[124] 이로부터 본 발명에 따른 전해액은 고온에서 장기간 보관 후에 사용하여도 안정한 충방전 용량을 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[125] 실험예 3. 이차전지의 방전 임피던스(DC-IR) 측정

[126] 실험예 2와 동일한 방법으로 이차전지를 조립하고, 이후 전지 화성 공정을 수행하였다. 그리고 25℃에서 1.3 Ah 파워치 전지의 만충전대비 60% 충전상태 전압을 유지한 채 CC 0.2C-rate로 방전하여 10초 cut-off 하였다. 10분간 휴지하고 CC 0.5C-rate로 방전하여 10초 cut-off 하였다. 10분간 휴지하고 CC 1C-rate으로 방전하여 10초 cut-off 하였다. 다시 10분간 휴지하고 CC 2C-rate로 방전하여 10초 cut-off 하였다. 마지막으로, 10분간 휴지하고 CC 3C-rate로 방전하여 10초

cut-off 하였다. 각각의 방전에서 얻은 전압과 전류를 이용하여 저항 값을 계산하고 그 값을 초기 DC-IR로 나타내었다. 또한, 상기 전지의 초기 DC-IR 측정 이후, 60°C 오븐에서 15일 및 30일 보관 후 각각의 DC-IR 값을 위와 동일한 방법으로 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[127] [표3]

	방전 임피던스 ($m\Omega$)		
	상온 (초기)	60°C (15일 후)	60°C (30일 후)
제조예 1	34	52	76
실시예 1	34	43	53
실시예 2	35	43	54
실시예 3	32	41	50
실시예 4	36	46	57
실시예 5	37	45	56
실시예 6	36	44	56
실시예 7	36	47	57
실시예 8	37	45	57
실시예 9	35	45	56
실시예 10	35	46	55
실시예 11	36	44	56
실시예 12	33	45	56
실시예 13	35	43	53
실시예 14	35	43	54
실시예 15	32	40	49
실시예 16	32	41	50
실시예 17	32	42	52
실시예 18	33	43	53
실시예 19	36	46	59
비교예 1	34	45	60
비교예 2	35	45	66
비교예 3	36	46	68

[128] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 제조예 1, 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해액을 제조 직후 사용한 이차전지의 경우, 초기 저항 값은 동등한 수준인 것을 알 수 있다. 그러나, 15일 후 및 30일 후에는 본 발명에 따른 안정제를 포함하는 실시예 1 내지 19의 전해액(첨가제 ○, 안정제 ○)을 사용한

이차전지가 상대적으로 낮은 저항(방전 임피던스)를 나타낸 반면, 제조예 1(첨가제 x, 안정제 x)은 상대적으로 높은 저항을 나타냈다. 또한, 비교예 1(첨가제 O, 안정제 x)의 전해액을 사용한 이차전지 및 비교예 2 및 3의 전해액(첨가제 O, 유사 구조 안정제 O)을 사용한 이차전지는 고온에서 30일 보관 후 저항 값이 최대 68 mΩ까지 상승하였다. 이로부터 본 발명에 따른 전해액은 고온에서 장기간 보관 후에 사용하여도 낮은 저항을 나타내어 출력특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[129] 실험예 4. 리튬 이차전지의 고온 수명 특성(초기 용량 대비 80% 용량 수준)

[130] 상기 제조예 1, 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 전해액에 대하여, 전지 화성 공정을 끝낸 후, 1.3 Ah 파우치 전지를 50°C 오븐에서 CC 2.0C-rate 충전과 CC 2.0C-rate 방전을 지속하여 전지 수명 테스트를 실시하였다. 전지의 초기 용량 대비 80% 용량 수준일 때의 수명 사이클 횟수를 하기 표 4에 나타내었다.

[131] 사용장비: PNE-0506 충방전기

[132] [표4]

	고온(50℃) 수명 테스트	
	초기 용량 대비(%)	사이클 횟수
제조예 1	80	365
실시예 1	80	618
실시예 2	80	617
실시예 3	80	626
실시예 4	80	614
실시예 5	80	611
실시예 6	80	615
실시예 7	80	611
실시예 8	80	612
실시예 9	80	606
실시예 10	80	609
실시예 11	80	610
실시예 12	80	609
실시예 13	80	617
실시예 14	80	615
실시예 15	80	630
실시예 16	80	628
실시예 17	80	626
실시예 18	80	623
실시예 19	80	605
비교예 1	80	602
비교예 2	80	581
비교예 3	80	589

[133] 상기 표 4에서 보는 바와 같이, 제조예 1의 전해액(첨가제 x, 안정제 x)을 사용한 전지의 경우 초기 만충전 용량 대비 80% 용량 수준에 도달할 때까지 전지의 고온 수명 사이클이 매우 낮게 나타난 반면, 실시예 1 내지 19의 전해액(첨가제 O, 안정제 O)을 사용한 이차전지의 경우 전지의 고온 수명 사이클이 최대 630회에 달했다.

[134] 한편, 비교예 1의 전해액(첨가제 O, 안정제 x)을 사용한 전지의 경우, 실시예들보다 낮지만 거의 동등한 수준으로 나타났고, 비교예 2 및 3의

전해액(첨가제 ○, 유사 구조 안정제 ○)을 사용한 전지는 실시예들에 비해 수명 사이클이 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[135] 이로부터 본 발명에 따른 전해액은 충방전이 반복되어도 오랫동안 안정한 충방전 용량을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

[136] 즉, 상기 표 1 내지 4의 결과를 종합해보면, 본 발명에 따른 전해액은 첨가제에 따른 전지의 성능을 저해하지 않으면서 고온 및 장기간 전해액의 투명도를 유지할 수 있고, 나아가 고온에서 장기간 보관 후에 사용하여도 이차전지의 수명특성 및 출력특성이 우수하고 안정적인 충방전 용량을 구현할 수 있으므로, 리튬을 이용한 자동차용 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

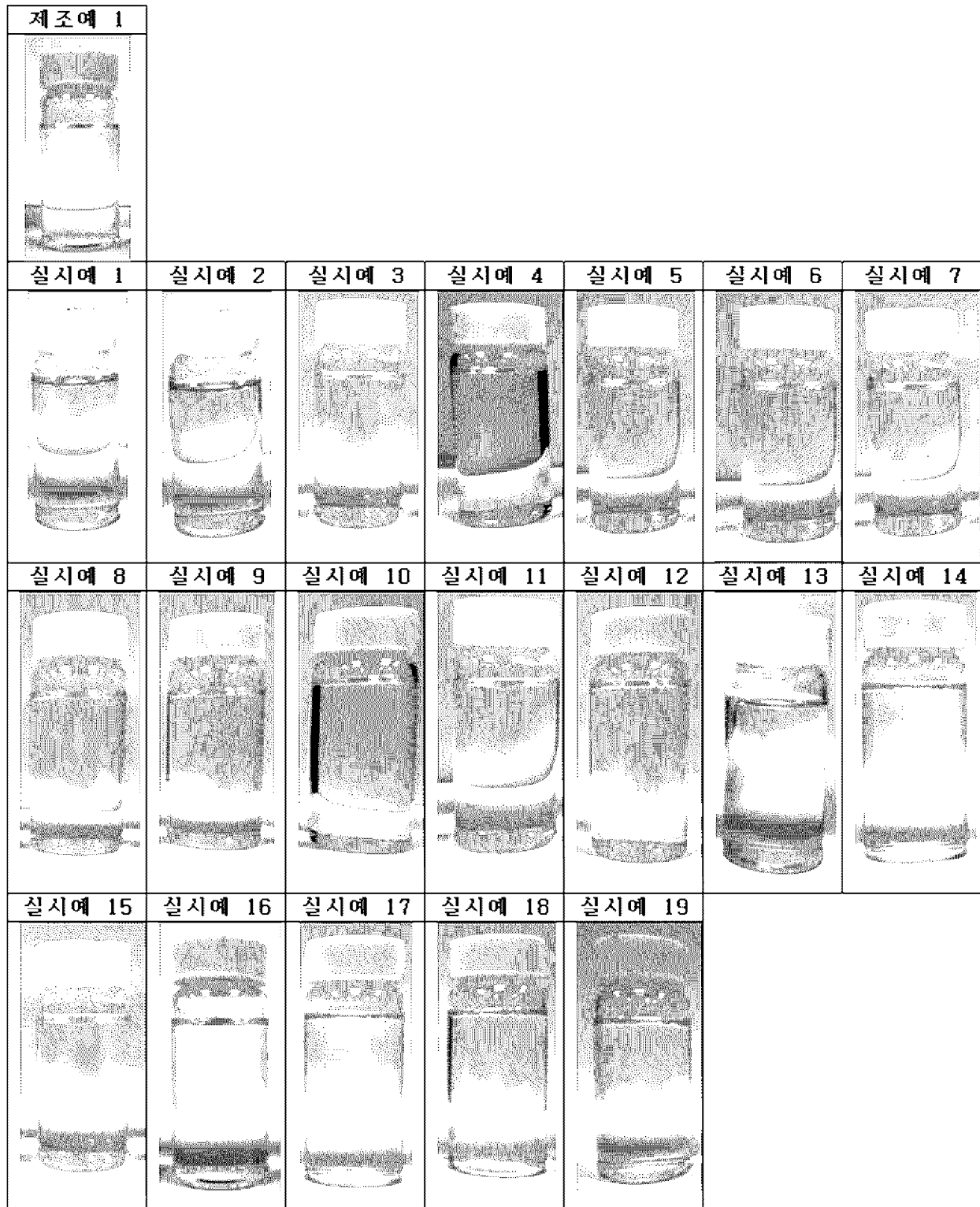
청구범위

- [청구항 1] 비수계 용매;
리튬염;
에틸렌 설페이트, 바이사이클로 글리옥살 설페이트, 메틸 설페이트,
1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드, 카빌 설페이트,
1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드 및 1,3-프로판디올 사이클릭
설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및
리튬 타트레이트 모노하이드레이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬
나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트, 에틸메틸 이미다졸륨
나이트레이트, 테트라에틸 암모늄 나이트레이트, 테트라메틸 암모늄
나이트레이트, 테트라부틸 암모늄 나이트레이트, 암모늄 나이트레이트,
이소프로필 나이트레이트, 에틸헥실 나이트레이트, 리튬 나이트라이트,
소듐 나이트레이트, 소듐 나이트라이트, 암모늄 퍼설페이트, 니트로니움
헥사플루오로포스페이트, 니트로니움 테트라플루오로보레이트,
니트로소니움 헥사플루오로포스페이트 및 니트로소니움
테트라플루오로보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의
안정제;를 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 상기 안정제를 전해액 총 중량을 기준으로 0.00001 내지 10
중량%의 양으로 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 비수계 용매가 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸
카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필
카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌
카보네이트, 감마-부티로락톤 및 프로필 프로피오네이트로 이루어진
군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 ,
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiSbF_6 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진
군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 상기 첨가제를 전해액 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20
중량%의 양으로 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 40°C의 온도 조건에서 1일 경과 후 HAZEN 50 표준 용액
기준 0 내지 200의 HAZEN 색도값을 갖는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이차전지용 전해액을 포함하는,

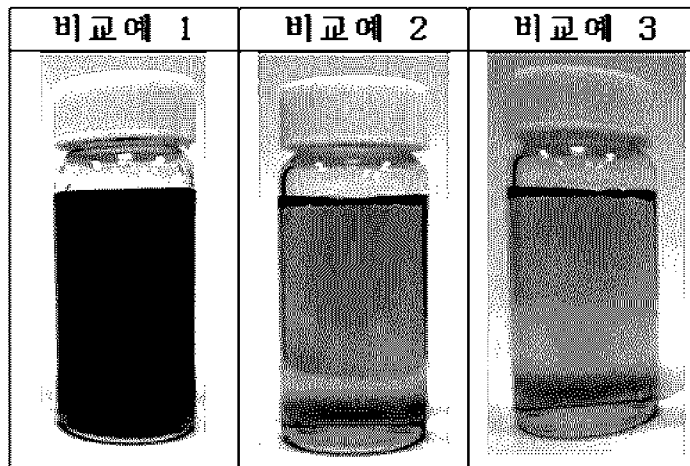
이차전지.

- [청구항 8] (1) 비수계 용매에 리튬염을 첨가하는 단계;
 (2) 상기 단계 (1)의 혼합액에 리튬 타트레이트 모노하이드레이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬 나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트, 에틸메틸 이미다졸륨 나이트레이트, 테트라에틸 암모늄 나이트레이트, 테트라메틸 암모늄 나이트레이트, 테트라부틸 암모늄 나이트레이트, 암모늄 나이트레이트, 이소프로필 나이트레이트, 에틸헥실 나이트레이트, 리튬 나이트라이트, 소듐 나이트레이트, 소듐 나이트라이트, 암모늄 퍼설페이트, 니트로니움 헥사플루오로포스페이트, 니트로니움 테트라플루오로보레이트, 니트로소니움 헥사플루오로포스페이트 및 니트로소니움 테트라플루오로보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 안정제를 첨가하여 용해시키는 단계; 및
 (3) 상기 비수계 용매, 상기 단계 (1)의 혼합액 또는 상기 단계 (2)의 혼합액에 에틸렌 설페이트, 바이사이클로 글리옥살 설페이트, 메틸 설페이트, 1,3,5,7,2,6-테트라옥사디티오칸-2,2,6,6-테트라옥사이드, 카빌 설페이트, 1,5,2,4-디옥사디티안-2,2,4,4-테트라옥사이드 및 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 첨가하여 용해시키는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전해액의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 단계 (1)에서 비수계 용매에 분자체를 첨가하여 용매 중 수분 함량을 300 ppm 이하로 조절하는, 이차전지용 전해액의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 분자체가 3 Å 내지 15 Å의 포어를 갖는 다공성 구조의 화합물인, 이차전지용 전해액의 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)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 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0566; H01M 12/08; H01M 10/42

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, transparency, additives, stabilizer, molecular sieve, color

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0009772 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 25 January 2017 See claims 2-4; paragraphs [0022], [0027], [0029], [0045], [0064]-[0085].	1-10
Y	KR 10-2015-0100079 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 02 September 2015 See claims 1-3; paragraph [0056].	1-10
Y	KR 10-2014-0037622 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 27 March 2014 See paragraph [0029].	9,10
A	KR 10-2012-0103640 A (ENTEGRIS, INC.) 19 September 2012 See claims 1, 7, 11.	1-10
A	KR 10-2016-0050222 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See claim 1.	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

29 MAY 2020 (29.05.2020)

Date of mailing of the international search report

29 MAY 2020 (29.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2020/002531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0009772 A	25/01/2017	JP 2018-520480 A WO 2017-010820 A1	26/07/2018 19/01/2017
KR 10-2015-0100079 A	02/09/2015	WO 2015-126082 A1	27/08/2015
KR 10-2014-0037622 A	27/03/2014	KR 10-1771295 B1	24/08/2017
KR 10-2012-0103640 A	19/09/2012	CN 102656734 A EP 2515371 A1 JP 5759386 B2 KR 10-1621124 B1 TW 201136646 A US 2012-0261328 A1 US 9023204 B2 WO 2011-074631 A1	05/09/2012 24/10/2012 05/08/2015 13/05/2016 01/11/2011 18/10/2012 05/05/2015 23/06/2011
KR 10-2016-0050222 A	11/05/2016	KR 10-1944009 B1	30/01/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0566; H01M 12/08; H01M 10/42

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(secondary battery), 전해액(electrolyte), 투명도(transparency), 첨가제(additives), 안정제(stabilizer), 분자체(molecular sieve), 색도(color)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0009772 A (에스케이케미칼주식회사) 2017.01.25 청구항 2-4; 단락 [0022], [0027], [0029], [0045], [0064]-[0085]	1-10
Y	KR 10-2015-0100079 A (삼성정밀화학 주식회사) 2015.09.02 청구항 1-3; 단락 [0056]	1-10
Y	KR 10-2014-0037622 A (에스케이케미칼주식회사) 2014.03.27 단락 [0029]	9, 10
A	KR 10-2012-0103640 A (엔테그리스, 아이엔씨.) 2012.09.19 청구항 1, 7, 11	1-10
A	KR 10-2016-0050222 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 청구항 1	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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 05월 29일 (29.05.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 05월 29일 (29.05.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

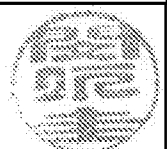
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0009772 A	2017/01/25	JP 2018-520480 A WO 2017-010820 A1	2018/07/26 2017/01/19
KR 10-2015-0100079 A	2015/09/02	WO 2015-126082 A1	2015/08/27
KR 10-2014-0037622 A	2014/03/27	KR 10-1771295 B1	2017/08/24
KR 10-2012-0103640 A	2012/09/19	CN 102656734 A EP 2515371 A1 JP 5759386 B2 KR 10-1621124 B1 TW 201136646 A US 2012-0261328 A1 US 9023204 B2 WO 2011-074631 A1	2012/09/05 2012/10/24 2015/08/05 2016/05/13 2011/11/01 2012/10/18 2015/05/05 2011/06/23
KR 10-2016-0050222 A	2016/05/11	KR 10-1944009 B1	2019/01/30