

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 18일 (18.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/088053 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011348
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 9일 (09.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO.,LTD.) [KR/KR]; 110-728 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오승연 (OH, Seung Yon); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 김준희 (KIM, Jun Hee); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 임종호 (LIM, Jong Ho); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR). 김진성 (KIM, Jin Sung); 305-712 대전시 유성구 엑스포로 325 SK 이노베이션 글로벌테크놀로지, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

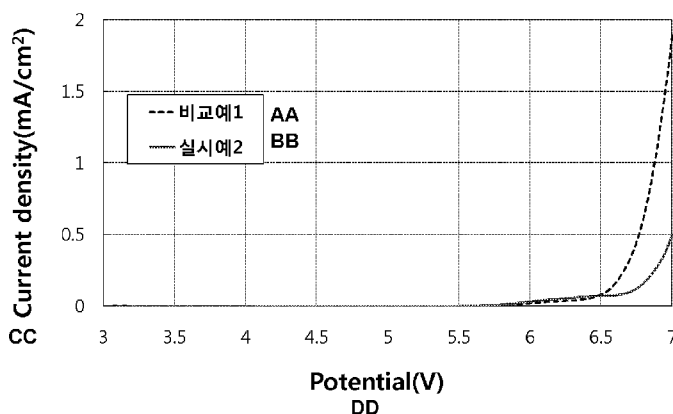
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

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



AA ... Comparative example 1
BB ... Embodiment 2
CC ... Current density(mA/cm²)
DD ... Potential(V)

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a high voltage lithium secondary battery, and a high voltage lithium secondary battery containing same and, more particularly, to an electrolyte for a high voltage lithium secondary battery, and a high voltage lithium secondary battery including same. When left under high temperature and high voltage conditions, the electrolyte is not subject to oxidative decomposition, and the production of gas is suppressed so as to prevent expansion of the battery. Thus, the rate of increase in the thickness of the battery can be reduced, while the battery has good high temperature storage properties and also good discharge properties at low temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 고전압 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 함유하는 고전압 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고전압 하에서 고온 방치 시에 전해액이 산화/분해되지 않아 가스발생을 억제하여 전지의 팽창을 방지함으로써 전지 두께 증가율을 감소시킴과 동시에 우수한 고온 저장 특성을 갖으며, 또한 저온에서의 방전 특성도 우수한 고전압 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 고전압 리튬 이차전지에 관한 것이다.

WO 2015/088053 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 고전압 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 함유하는 고전압 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고전압 하에서 고온 방치 시에 전해액이 산화/분해되지 않아 가스발생을 억제하여 전지의 팽창을 방지함으로써 전지 두께 증가율을 감소시킴과 동시에 우수한 고온 저장 특성을 갖으며, 또한 저온에서의 방전 특성도 우수한 고전압 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 고전압 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대전자기기의 보급이 광범위하게 이루어지고 있고 이에 따라 이러한 휴대전자기기의 급속한 소형화, 경량화 및 박형화에 수반하여 그 전원인 전지도 소형으로 경량되면서 장시간 충방전이 가능하며 고율특성이 우수한 이차전지의 개발이 강력하게 요구되고 있다.
- [3] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차 전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나, 이러한 리튬 이차 전지는 비수 전해액을 사용함에 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하며, 이와 같은 문제는 전지의 용량 밀도를 증가시킬수록 더 심각해진다.
- [4] 비수전해액 이차 전지는 연속 충전시 발생하는 전지의 안전성 저하가 큰 문제가 된다. 이것에 영향을 미칠 수 있는 원인 중의 하나는 양극의 구조 붕괴에 따른 발열이다. 이의 작용 원리는 다음과 같다. 즉, 비수전해액 전지의 양극활물질은 리튬 및/또는 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 함유 금속 산화물 등으로 이루어지는데, 이와 같은 양극활물질은 과충전시 리튬이 다량 이탈됨에 따라 열적으로 불안정한 구조로 변형된다. 이러한 과충전 상태에서 외부의 물리적 충격, 예컨대 고온 노출 등으로 인하여 전지 온도가 임계 온도에 이르면 불안정한 구조의 양극활물질로부터 산소가 방출되게 되고, 방출된 산소는 전해액 용매 등과 발열 분해 반응을 일으키게 된다. 특히, 양극으로부터 방출된 산소에 의하여 전해액의 연소는 더욱 가속화되므로, 이러한 연쇄적인 발열 반응에 의하여 열 폭주에 의한 전지의 발화 및 과열 현상이 초래된다.
- [5] 상기와 같은 전지 내부의 온도 상승에 따른 발화 또는 폭발을 제어하기 위해 전해액 중에 레독스셔틀(redox shuttle)첨가제로서 방향족 화합물을 첨가하는 방법이 이용되고 있다. 예를 들어 일본특허 JP2002-260725는 비페닐(Biphenyl)과 같은 방향족 화합물을 사용하여 과충전 전류 및 이로 인한 열폭주 현상을

방지할수 있는 비수계 리튬이온전지를 개시하고 있다. 또 미국특허 5,879,834호에도 비페닐(biphenyl), 3-클로로티오펜(3-chlorothiophene) 등의 방향족 화합물을 소량첨가시켜 비정상적인 과전압상태에서 전기화학적으로 중합되어 내부저항을 증가시킴으로써 전지의 안전성을 향상시키기 위한 방법이 기재되어 있다.

- [6] 그러나 비페닐 등과 같은 첨가물을 사용하는 경우에는 일반적인 작동 전압에서는 국부적으로 상대적으로 높은 전압이 발생할 때 충방전 과정에서 점진적으로 분해되거나 전지가 장기간 고온에서 방전될 때, 비페닐 등의 양이 점차 감소하여 300 사이클 충방전 이후에는 안전성을 보장할 수 없는 문제점, 저장특성의 문제점등이 있다.
- [7] 한편, 전지의 소형 대용량화를 위해 전기 충전량을 높이는 방안으로 고전압 전지(4.4V 시스템)가 계속적으로 연구, 개발되고 있다. 같은 전지 시스템에서도 충전 전압을 높이면 일반적으로 충전량은 증가한다. 그러나, 전해액 분해, 리튬 흡착 공간의 부족, 전극의 전위 상승에 따른 위험 등 안전의 문제가 발생하게 된다. 따라서, 고전압으로 운용되는 전지를 만들기 위해서는 음극 활물질과 양극 활물질의 표준 환원 전위차가 크게 유지되기 쉽고, 전해액이 이 전압에서 분해되지 않도록 전체 조건을 시스템으로 관리하게 된다.
- [8] 고전압 전지의 이런 점을 고려할 때, 일반 리튬 이온 전지에서 사용되는 비페닐(BP)이나 시클로헥실벤젠(CHB) 같은 기존의 과충전 방지제를 사용할 경우, 정상적인 충방전 동작 중에도 이들의 분해가 많이 이루어지고 조금만 온도가 높은 곳에서도 전지의 특성이 급격히 나빠져 전지 수명을 단축시키는 문제가 발생하게 됨을 쉽게 알 수 있다. 또한, 통상 사용되고 있는 비수성 카보네이트계 용매를 전해액으로 사용하는 경우에는 통상적인 충전전위인 4.2V 보다 높은 전압으로 충전하면 산화력이 높아져, 충방전 사이클이 진행될수록 전해액의 분해반응이 진행되어 수명특성이 급격하게 열화되는 문제점이 있다.
- [9] 따라서, 고전압 전지(4.4V 시스템)의 수명 특성의 저하 없이 안전성 및 고온 저장시의 용량을 향상시키기 위한 방법의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 종래 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고율 충방전 특성, 수명 특성 등의 기본적인 성능이 양호하게 유지되면서, 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(swelling)이 현저하게 개선되어 고온 저장 특성이 우수함과 동시에 저온에서의 방전 특성도 우수한 고전압 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 고전압 리튬 이차전지를 제공하는 데 있다.

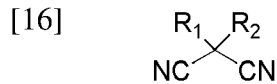
과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [12] 리튬염;

[13] 비수성 유기 용매; 및

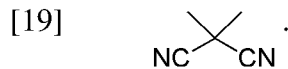
[14] 하기 화학식 1로 표시되는 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물;을 포함하는 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 제공한다:

[15] [화학식 1]



[17] (상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬기이다.)

[18] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 하기 구조의 2,2-다이메틸말로노나이트릴(2,2-dimethylmalononitrile)일 수 있다:



[20] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 상기 전해액 총 중량에 대하여 1 내지 20중량%로 포함될 수 있다.

[21] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 전해액은 옥살레이토보레이트계 화합물, 불소로 치환된 카보네이트계 화합물, 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설파닐기 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[22] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 전해액은 리튬디플루오로 옥살레이토보레이트(LiFOB), 리튬 비스옥살레이토보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBOB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 다이비닐 설펜(divinyl sulfone), 에틸렌 설파이트(ethylene sulfite), 프로필렌 설파이트(propylene sulfite), 다이알릴 설펜네이트(diallyl sulfonate), 에탄 설펜, 프로판 설펜(propane sulfon, PS), 부탄 설펜(butane sulfon), 에텐 설펜, 부텐 설펜 및 프로펜 설펜(propene sulfone, PRS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[23] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 첨가제는 전해액 총 중량에 대하여 0.1% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[24] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 및 이들의 혼합용매로부터 선택될 수 있으며, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오르에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 선형 카보네이트는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수

있다.

- [25] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 비수성 유기 용매는 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 혼합 부피비가 9 : 1 내지 5 : 5일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 리튬염은 0.1 내지 2.0 M의 농도로 존재할 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명은 상기 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액은 두개의 시아노기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자가 없는 특정 구조의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물을 포함하여 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(swelling)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.
- [30] 또한, 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이차전지는 고효율 충방전 특성, 수명 특성 등의 기본적인 성능이 양호하게 유지되면서, 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(swelling)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

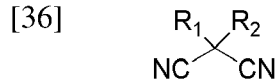
- [31] 도 1 - 실시예 2와 비교예 1의 산화 분해 전압 측정 결과

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하, 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [33] 본 발명은 고전압 상태에서 전지의 안정성을 확보하면서도 고온 저장특성과 수명특성이 우수한 전지를 제공하기 위한 고전압 리튬 이차전지용 전해액에 관한 것이다.
- [34] 본 발명은 리튬염; 비수성 유기 용매; 및 하기 화학식 1로 표시되는 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물;을 포함하는 고전압 리튬 이차전지용

전해액을 제공한다:

[35] [화학식 1]



[37] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬기이다.

[38] 일반적으로 두개의 나이트릴기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자가 도입된 화합물의 경우 두개의 나이트릴기 사이의 수소 원자가 쉽게 탈락하여 전지 내 부반응의 원인이 된다. 그러나, 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액은 두개의 나이트릴기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자 대신 탄소수 1 내지 5개의 알킬기를 도입시킨 특정 구조의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물을 포함하고 있어 전지 내 부반응을 억제하였고, 이로 인하여 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(swelling)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.

[39] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 펜틸에서 선택될 수 있으며, 가장 바람직하게는 하기 구조의 2,2-다이메틸말로노나이트릴(2,2-dimethylmalononitrile)일 수 있다:



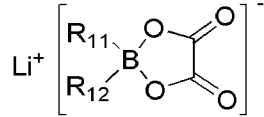
[41] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 화학식 1의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 상기 이차전지용 전해액 총 중량에 대하여 1 내지 20중량%로 포함될 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%로 포함된다. 상기 화학식 1의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물의 함량이 1 중량% 미만 포함되면 고온 저장 중 전지가 부푸는 현상(swelling)을 억제하거나 용량 유지율의 개선이 미미한 등 첨가 효과가 나타나지 않으며, 리튬 이차전지의 방전용량 또는 출력 등의 향상 효과가 미미하고, 20 중량% 초과 포함되면, 급격한 수명 열화가 발생하는 등, 오히려 리튬 이차전지의 특성이 저하된다.

[42] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위한 수명 향상 첨가제로서, 옥살레이토보레이트계 화합물, 불소로 치환된 카보네이트계 화합물, 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설피닐기 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[43] 상기 옥살레이토보레이트계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 리튬 비스옥살레이토보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBOB)일 수 있다.

[44] [화학식 2]

[45]



[46]

(상기 화학식 2에서, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 할로젠 원소, 또는 할로젠화된 C1 내지 C10의 알킬기이다.)

[47]

상기 옥살레이토보레이트계 첨가제의 구체적인 예로는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$ (리튬디플루오로 옥살레이토보레이트, LiFOB) 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬비스옥살레이토보레이트, LiBOB) 등을 들 수 있다.

[48]

상기 불소로 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌카보네이트(DFEC), 플루오로디메틸카보네이트(FDMC), 플루오로에틸메틸카보네이트(FEMC) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[49]

상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

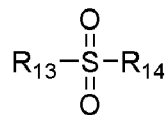
[50]

상기 설파닐기($\text{S}=\text{O}$) 함유 화합물은 설펜, 설파이트, 설포네이트 및 설톤(환형 설포네이트)일 수 있으며, 이들은 단독 또는 혼합 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 설펜은 하기 화학식 3으로 표현될 수 있으며, 다이비닐 설펜(divinyl sulfone)일 수 있다. 상기 설파이트는 하기 화학식 4로 표현될 수 있으며, 에틸렌 설파이트(ethylene sulfite), 또는 프로필렌 설파이트(propylene sulfite)일 수 있다. 설포네이트는 하기 화학식 5로 표현될 수 있으며, 다이알릴 설포네이트(diallyl sulfonate)일 수 있다. 또한, 설톤의 비제한적인 예로는 에탄 설톤, 프로판 설톤(propane sulton), 부탄 설톤(butane sulton), 에텐 설톤, 부텐 설톤, 프로펜 설톤(propene sultone) 등을 들 수 있다.

[51]

[화학식 3]

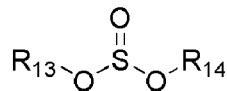
[52]



[53]

[화학식 4]

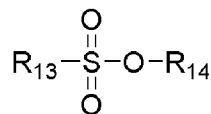
[54]



[55]

[화학식 5]

[56]



[57]

(상기 화학식 3, 4, 및 5에서, R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, C1-C10의 알킬기, C2-C10의 알케닐기, 할로젠이 치환된 C1-C10의 알킬기 또는 할로젠이 치환된 C2-C10의 알케닐기이다.)

[58]

본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 보다

바람직하게 상기 전해액은 리튬디플루오로 옥살레이트보레이트(LiFOB), 리튬비스옥살레이트보레이트(LiB(C₂O₄)₂, LiBOB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 다이비닐 설펜(divinyl sulfone), 에틸렌 설파이트(ethylene sulfite), 프로필렌 설파이트(propylene sulfite), 다이알릴 설포네이트(diallyl sulfonate), 에탄 설펜, 프로판 설펜(propene sulfone, PS), 부탄 설펜(butane sulfone), 에탄 설펜, 부탄 설펜 및 프로펜 설펜(propene sulfone, PRS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[59] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 첨가제의 함량은 크게 제한되는 것은 아니나, 이차전지 전해액 내에서 전지 수명을 향상시키기 위해 전해액 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[60] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 이들의 혼합용매를 포함할 수 있으나, 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 및 이들의 혼합용매로부터 선택되는 것이 바람직하고, 환형 카보네이트계 용매와 선형 카보네이트계 용매를 혼합하여 사용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 환형 카보네이트 용매는 극성이 커서 리튬 이온을 충분히 해리시킬 수 있는 반면, 점도가 커서 이온 전도도가 작은 단점이 있다. 따라서, 상기 환형 카보네이트 용매에 극성은 작지만 점도가 낮은 선형 카보네이트 용매를 혼합하여 사용함으로써 리튬 이차전지의 특성을 최적화할 수 있다.

[61] 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오르에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[62] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매와 선형 카보네이트계 용매의 혼합용매로, 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 혼합 부피비가 1 : 1 내지 9 : 1 일 수 있으며, 바람직하게는 1.5 : 1 내지 4 : 1의 부피비로 혼합하여 사용한다.

[63] 본 발명의 일실시예에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액에서, 상기 리튬염은 한정되는 것은 아니나, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiC₆H₅SO₃, LiSCN, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[64] 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0 M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6 M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.1

M 미만이면 전해액의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어지고, 2.0 M을 초과하는 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소하는 문제점이 있다. 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 한다.

- [65] 본 발명의 고전압 리튬 이차전지용 전해액은 통상 -20°C ~ 60°C 의 온도범위에서 안정하며, 4.4V영역의 전압에서도 전기화학적으로 안정적인 특성을 유지하므로 리튬 이온 전지 및 리튬 폴리머 전지 등 모든 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.
- [66] 또한, 본 발명은 상기 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이차전지를 제공한다.
- [67] 상기 이차 전지의 비제한적인 예로는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등이 있다.
- [68] 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액으로부터 제조된 고전압 리튬 이차전지는 70% 이상의 저온방전효율 및 75% 이상의 고온저장효율을 보임과 동시에 고온에서 장기간 방치시 전지의 두께 증가율이 4 ~ 14% 로 매우 낮은 것을 특징으로 한다.
- [69] 본 발명의 고전압 리튬 이차전지는 양극 및 음극을 포함한다.
- [70] 양극은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질로는 코발트, 망간, 니켈에서 선택되는 최소한 1종 및 리튬과의 복합 금속 산화물인 것이 바람직하다. 금속 사이의 고용율은 다양하게 이루어질 수 있으며, 이들 금속 외에 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 더 포함될 수 있다. 상기 양극 활물질의 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:
- [71] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);

$\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$; 및 LiFePO_4 .

- [72] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [73] 음극은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소 재료, 리튬 금속, 리튬과 다른 원소의 합금 등이 사용될 수 있다. 예를 들면, 비결정질 탄소로는 하드카본, 코크스, 1500°C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead: MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber: MPCF) 등이 있다. 결정질 탄소로는 흑연계 재료가 있으며, 구체적으로는 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등이 있다. 상기 탄소재 물질은 d002 층간거리(interplanar distance)가 3.35~3.38Å, X-선 회절(X-ray diffraction)에 의한 Lc(crystallite size)가 적어도 20nm 이상인 물질이 바람직하다. 리튬과 합금을 이루는 다른 원소로는 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐이 사용될 수 있다.
- [74] 양극 또는 음극은 전극 활물질, 바인더 및 도전제, 필요한 경우 증점제를 용매에 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고, 이 슬러리 조성물을 전극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 양극 집전체로는 흔히 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등을 사용할 수 있고, 음극 집전체로는 흔히 구리 또는 구리 합금 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 집전체 및 음극 집전체의 형태로는 포일이나 메시 형태를 들 수 있다.
- [75] 바인더는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 접착, 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충효과 등의 역할을 하는 물질로서, 예를 들면 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등이 있다. 바인더의 함량은 전극 활물질에 대하여 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%이다. 상기 바인더의 함량이 너무 적으면 전극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분하고, 바인더의 함량이 너무 많으면 접착력은 좋아지지만 전극 활물질의 함량이 그만큼 감소하여 전지용량을 고용량화

하는데 불리하다.

- [76] 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 흑연계 도전제, 카본 블랙계 도전제, 금속 또는 금속 화합물계 도전제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 흑연계 도전제의 예로는 인조흑연, 천연 흑연 등이 있으며, 카본 블랙계 도전제의 예로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denkablack), 써멀 블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black) 등이 있으며, 금속계 또는 금속 화합물계 도전제의 예로는 주석, 산화주석, 인산주석(SnPO_4), 산화티타늄, 티탄산칼륨, LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질이 있다. 그러나 상기 열거된 도전제에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 도전제의 함량은 전극 활물질에 대하여 0.1 내지 10중량%인 것이 바람직하다. 도전제의 함량이 0.1중량%보다 적은 경우에는 전기 화학적 특성이 저하되고, 10중량%를 초과하는 경우에는 중량당 에너지 밀도가 감소한다.
- [78] 증점제는 활물질 슬러리 점도조절의 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 등이 사용될 수 있다.
- [79] 전극 활물질, 바인더, 도전제 등이 분산되는 용매로는 비수용매 또는 수계용매가 사용된다. 비수용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다.
- [80] 본 발명의 고전압 리튬 이차전지는 양극 및 음극 사이에 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공하는 세퍼레이터를 포함할 수 있으며, 이러한 세퍼레이터로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포를 사용할 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름을 사용할 수도 있다.
- [81] 본 발명의 고전압 리튬 이차 전지는 각형 외에 원통형, 파우치형 등 다른 형상으로 이루어질 수 있다.
- [82] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 리튬 이온 농도가 1몰(1M)이 되기 위해 리튬염이 모두 해리하는 것으로 보고 LiPF_6 와 같은 리튬 염을 1몰(1M) 농도가 되도록 해당량을 기본 용매에 용해시켜 베이스 전해액을 형성시킬 수 있다.
- [83] [제조예 1] α, α -다이메틸말로노나이트릴 (α, α -dimethylmalononitrile, 이하, 'PHE15'라 함)의 합성

- [84] 아세토니트릴(150 mL)에 말로노나이트릴(30 g), 탄산칼륨(188 g), 요오드화메틸(85 mL)을 투입하였다. 상온에서 12시간 동안 교반한 후, 염화암모늄 포화수용액으로 반응을 종결시켰다. 에틸아세테이트를 사용하여 생성물을 세 번 추출한 후, 감압증류로 용매를 제거하고 진공 오븐으로 건조시켜 수분을 제거한 α, α -디메틸말로노나이트릴(55 g)을 얻었다.
- [85] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.84 (s, 6H)
- [86] [실시예 1-6 및 비교예 1-3]
- [87] 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC) : 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3 : 7의 부피비로 혼합한 혼합용매에 LiPF_6 을 1.0 M 용액이 되도록 용해시킨 용액을 기본 전해액(1M LiPF_6 , EC/EMC=3:7)으로 하여 하기 표 1에 기재된 성분들을 추가로 투입하여 제조하였다.
- [88] 상기 비수성 전해액을 적용할 전지는 다음과 같이 제조하였다.
- [89] 양극 활물질로서 LiNiCoMnO_2 와 LiMn_2O_4 를 1:1의 중량비로 혼합하고, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전제로서 카본을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극 활물질로 인조 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔고무 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 96:2:2의 중량비로 혼합한 다음 물에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 $15\mu\text{m}$ 의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [90] 상기 제조된 전극들 사이에 두께 $25\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌(PE) 재질의 필름 세퍼레이터를 스택킹(Stacking)하여 두께 8 mm x 가로 270 mm x 세로 185 mm 사이즈의 파우치를 이용하여 셀(Cell)을 구성하였고, 상기 비수성 전해액을 주입하여 EV 용 25Ah 급 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [91] 이렇게 제조된 EV 용 25Ah 급 전지의 성능을 하기와 같이 평가하였다. 평가항목은 하기와 같다.
- [92] *평가 항목*
- [93] 1. 60°C 30일 후 용량 회복율(고온저장효율) : 상온에서 4.4V, 12.5A CC-CV 로 3시간 충전 후, 60°C 에서 30일 방치 후 25A의 전류로, 2.7V 까지 CC로 방전 후 초기용량 대비 사용가능 용량(%)을 측정하였다.
- [94] 2. 60°C 30일 후 두께 증가율 : 상온에서 4.4V, 12.5A CC-CV 로 3시간 충전 후, 전지의 두께를 A 라고 하고 밀폐된 항온장치를 이용하여 60°C 및 대기 중 노출된 상압에서 30일 방치된 전지의 두께를 B 라 할 때 두께의 증가율을 하기 식 1과 같이 계산 하였다.
- [95] [식 1]
- [96] $(B-A)/A * 100(\%)$
- [97] 3. 상온 수명 : 상온에서 4.4V, 25A CC-CV로 3시간 충전 후 2.7V, 25A 전류로

2.7V 까지 방전을 300회 반복한다. 이때 1회 째 방전 용량을 C라고 하고, 300회째 방전 용량을 1회째 방전 용량으로 나누어서 수명 중 용량 유지율을 계산 하였다.

- [98] 4. -20°C 1C Discharge(저온방전효율) : 상온에서 12.5A, 4.4V CC-CV로 3시간 충전 후, -20°C 에서 4시간 방치 후 25A의 전류로, 2.7V 까지 CC 로 방전 후 초기용량 대비 사용가능 용량(%)을 측정하였다.

- [99] 표 1

[Table 1]

	전해액 조성 (총 100wt%)	60°C 30일 후		수명 중 용량 유지율	-20°C 방전 용량
		용량 회복 율	두께 증가 율		
실시 예 1	기본 전해액 + PHE15 5wt%	75%	14%	78%	77%
실시 예 2	기본 전해액 + PHE15 10wt%	86%	9%	82%	80%
실시 예 3	기본 전해액 + PHE15 15wt%	82%	4%	70%	72%
실시 예 4	기본 전해액 + PHE15 10wt% + LiBOB 1wt%	89%	8%	91%	85%
실시 예 5	기본 전해액 + PHE15 10wt% + VC 1wt%	88%	7%	91%	83%
실시 예 6	기본 전해액 + PHE15 10wt% + VC 1wt% + PS 1wt%	92%	5%	90%	70%
비교 예 1	기본 전해액	37%	30%	20%	55%
비교 예 2	기본 전해액 + CN-CH ₂ -CN 10wt%	3%	80%	-	-
비교 예 3	기본 전해액 + CN-(CH ₂) ₄ -CN 10wt%	65%	16%	68%	12%
기본 전해액 : 1M LiPF ₆ , EC/EMC=3:7 / PHE15 : 제조예 1의 화합물 / LiBOB : Lithium-bis(Oxalato)Borate / VC : Vinylene carbonate / PS : 1,3-propane sultone					

- [100] 이와 같이 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이차전지는 70% 이상의 저온방전효율 및 75% 이상의 고온저장효율을 보임을 알 수 있었다. 또한 고온에서 장기간 방치시 전지의 두께 증가율이 4 ~

14% 로 매우 낮음을 확인하였고, 수명중 용량 유지율은 70% 이상으로 우수함을 확인하였다(실시에 1 내지 6). 반면, 비교예 1 내지 3의 경우 55% 이하의 저온방전효율 및 65% 이하의 고온저장효율을 보임과 동시에 고온에서 장기간 방치시 전지의 두께 증가율이 16 내지 80%로 매우 높아졌으며, 수명중 용량 유지율이 비교예 1의 경우 20%, 비교예 3의 경우 68% 였으나, 비교예 2의 경우 측정되지 않았다.

[101] 실시예 2와 비교예 1의 산화 분해 전압을 측정하기 위하여 작업전극(Working Electrode)에 Pt 전극을, 상대전극(Counter Electrode) 및 기준전극(Reference electrode)으로 Li-금속을 사용하여 LSV (Linear Sweep Voltametry)를 측정한 결과, 비교예 1의 기본 전해액에 비해 실시예 2의 전해액(기본 전해액+ PHE15 10wt%)이 10wt%의 PHE15가 첨가되어 있어 전해액 산화 전위(Oxidation Potential)이 높아져 고전압에서의 분해가 덜 되는 것을 확인하였다[도 1].

[102] 특히, 실시예 2와 비교예 2 및 3을 비교해보면, 기본 전해액에 첨가된 나이트릴 화합물의 구조에 따라 고온저장효율(실시에 2: 86%, 비교예 2: 3%, 비교예 3: 65%), 고온에서 장기간 방치시 전지의 두께 증가율(실시에 2: 9%, 비교예 2: 80%, 비교예 3: 16%), 저온방전효율(실시에 2: 80%, 비교예 2: 측정되지 않음, 비교예 3: 12%)로 현저하게 차이가 남을 알 수 있다. 이러한 차이는 기본 전해액에 첨가되는 나이트릴 화합물의 구조적 특성에 기인되는 것으로, 본 발명의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 두개의 나이트릴기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자 대신 탄소수 1 내지 5개의 알킬기를 도입시킨 구조로, 비교예 2 또는 3의 두개의 나이트릴기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자가 도입된 말로노나이트릴($\text{CN-CH}_2\text{-CN}$) 또는 아디포나이트릴($\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$)과는 상이한 구조를 가지고 있다. 비교예 2 및 3의 나이트릴 화합물은 두개의 나이트릴기 사이의 수소 원자가 쉽게 탈락하여 전지 내 부반응의 원인이 되기 때문에, 고온저장효율 및 저온 방전효율이 낮아지게 되고 또한 고온에서 장기간 방치시 전지의 두께 증가율이 증가되게 된다. 또한, 비교예 3의 나이트릴 화합물, 아디포나이트릴의 경우 고온저장효율이 비교예 2의 말로노나이트릴에 비해 우수할 지라도, 저온방전특성은 나이트릴 화합물을 첨가하지 않은 비교예 1에 비해 더 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

[103] 그러나, 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액은 두개의 나이트릴기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자 대신 탄소수 1 내지 5개의 알킬기를 도입시킨 특정 구조의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물을 포함하고 있어 전지 내 부반응을 억제하였고, 이로 인하여 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(swelling)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.

[104] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러

가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

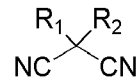
산업상 이용가능성

- [105] 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액은 두개의 시아노기 사이에 존재하는 탄소 원자에 수소 원자가 없는 특정 구조의 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물을 포함하여 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(*swelling*)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.
- [106] 또한, 본 발명에 따른 고전압 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이차전지는 고효율 충방전 특성, 수명 특성 등의 기본적인 성능이 양호하게 유지되면서, 고전압 상태에서 전해액이 산화/분해되어 전지가 부푸는 현상(*swelling*)이 현저하게 개선되어 우수한 고온 저장 특성을 나타낼 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전 특성을 나타낸다.

청구범위

[청구항 1]

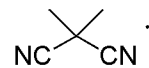
리튬염;
비수성 유기 용매; 및
하기 화학식 1로 표시되는 2,2-다이치환된 말로노나이트릴
화합물;을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액:
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬기이다.)

[청구항 2]

제 1항에 있어서,
상기 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 하기 구조의
2,2-다이메틸말로노나이트릴(2,2-dimethylmalononitrile)인 리튬
이차전지용 전해액:



[청구항 3]

제 1항에 있어서,
상기 2,2-다이치환된 말로노나이트릴 화합물은 상기 전해액 총
중량에 대하여 1 내지 20중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용
전해액.

[청구항 4]

제 1항에 있어서,
상기 전해액은 옥살레이토보레이트계 화합물, 불소로 치환된
카보네이트계 화합물, 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설피닐기
함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘
이상의 첨가제를 더 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 5]

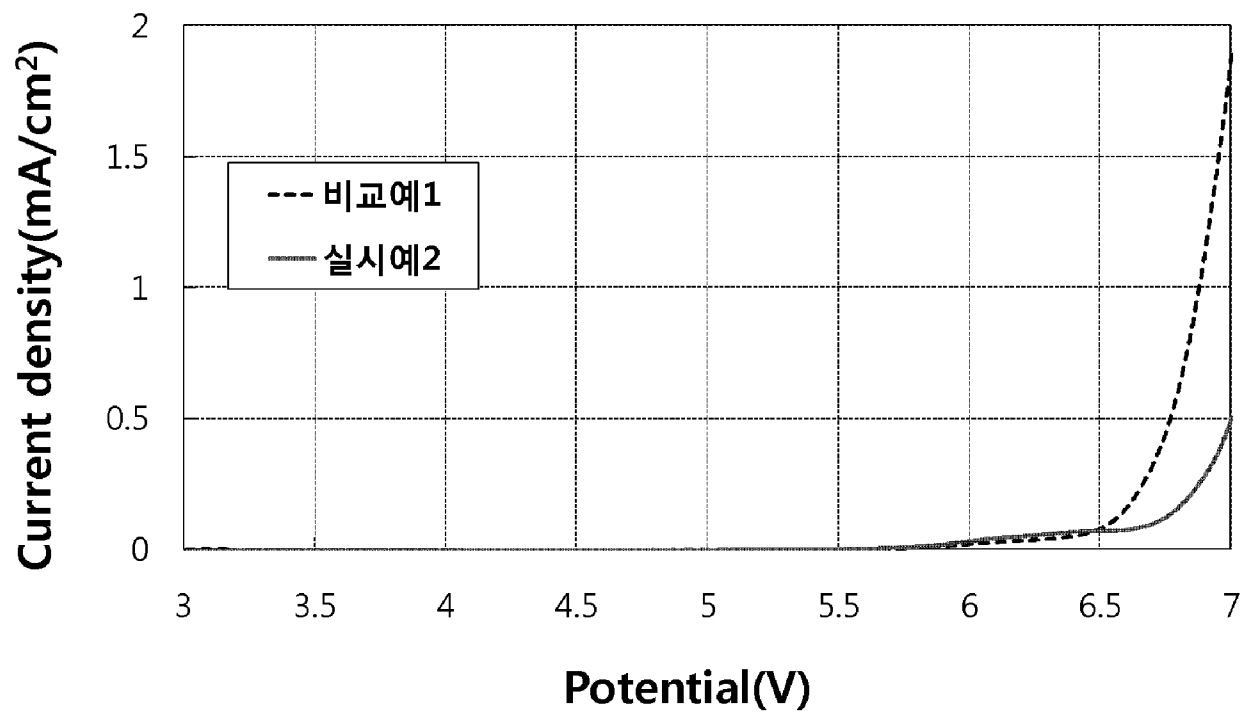
제 4항에 있어서,
상기 전해액은 리튬디플루오로 옥살레이토보레이트(LiFOB), 리튬
비스옥살레이토보레이트(LiB(C₂O₄)₂, LiBOB),
플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC),
비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 다이비닐 설피론(divinyl sulfone),
에틸렌 설피이트(ethylene sulfite), 프로필렌 설피이트(propylene
sulfite), 다이알릴 설포네이트(diallyl sulfonate), 에탄 설통, 프로판
설통(propane sulton, PS), 부탄 설통(butane sulton), 에텐 설통, 부텐
설통 및 프로펜 설통(propene sultone, PRS)으로 이루어진
군으로부터 선택된 첨가제를 더 포함하는 리튬 이차전지용
전해액.

[청구항 6]

제 4항에 있어서,

- 상기 첨가제는 전해액 총 중량에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 및 이들의 혼합용매로부터 선택되는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 환형 카보네이트는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오르에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 선형 카보네이트는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 비수성 유기 용매는 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 혼합부피비가 1 : 1 내지 9 : 1 인 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 리튬염은 0.1 내지 2.0 M의 농도로 존재하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 12] 제 1항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 10/0569; H01M 10/36; H01M 4/58; H01M 10/052

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: lithium salt, non-aqueous, organic solvent, malononitrile, secondary battery, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006-0035144 A1 (SHIMIZU, RYUICHI et al.) 16 February 2006 See paragraphs [0024] - [0027], [0030], [0031], [0033], [0034], [0038], [0047]; and claims 1, 4.	1-12
A	CN 101447590 A (GUANGZHOU GREAT POWER BATTERY) 03 June 2009 See abstract; pages 5 - 8; and claims 1-9.	1-12
A	CN 102709588 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 03 October 2012 See abstract; paragraphs [0007] - [0009], [0026], [0027]; and claim 1.	1-12
A	US 2007-0231705 A1 (OHZUKU, TSUTOMU et al.) 04 October 2007 See paragraphs [0025], [0037], [0039], [0040], [0043], [0074], [0075], [0085]; and claims 1, 11, 14 - 16.	1-12
A	US 2012-0115042 A1 (KOTATO, MINORU et al.) 10 May 2012 See abstract; paragraphs [0018], [0021] - [0023], [0030], [0031], [0039] - [0045], [0070] [0071], [0093] - [0095]; and claims 4, 14.	1-12



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

02 SEPTEMBER 2014 (02.09.2014)

Date of mailing of the international search report

02 SEPTEMBER 2014 (02.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2006-0035144 A1	16/02/2006	JP 05178998 B2 JP 2006-073513 A KR 10-0669330 B1 US 7776475 B2	10/04/2013 16/03/2006 15/01/2007 17/08/2010
CN 101447590 A	03/06/2009	NONE	
CN 102709588 A	03/10/2012	NONE	
US 2007-0231705 A1	04/10/2007	CN 101022177 A CN 101022177 B CN 101022177 C JP 04963186 B2 JP 2007-273405 A US 8673505 B2	22/08/2007 08/12/2010 22/08/2007 27/06/2012 18/10/2007 18/03/2014
US 2012-0115042 A1	10/05/2012	CN 101454938 A CN 102244294 A CN 103647108 A EP 2031689 A1 EP 2031689 A4 EP 2031689 B1 EP 2360771 A1 EP 2461415 A1 JP 05369391 B2 JP 2008-010414 A JP 2013-080727 A KR 10-2009-0015090 A KR 10-2014-0020334 A US 2009-0253045 A1 WO 2007-142121 A1	10/06/2009 16/11/2011 19/03/2014 04/03/2009 28/04/2010 09/10/2013 24/08/2011 06/06/2012 18/12/2013 17/01/2008 02/05/2013 11/02/2009 18/02/2014 08/10/2009 13/12/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 10/0569; H01M 10/36; H01M 4/58; H01M 10/052

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:리튬염, 비수성, 유기용매, 말로노나이트릴, 이차전지, 전해액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2006-0035144 A1 (SHIMIZU, RYUICHI 외 4명) 2006.02.16 단락 [0024] - [0027], [0030], [0031], [0033], [0034], [0038], [0047]; 및 청구항 1, 4 참조.	1-12
A	CN 101447590 A (GUANGZHOU GREAT POWER BATTERY) 2009.06.03 요약; 페이지 5 - 8; 및 청구항 1 - 9 참조.	1-12
A	CN 102709588 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2012.10.03 요약; 단락 [0007] - [0009], [0026], [0027]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	US 2007-0231705 A1 (OHZUKU, TSUTOMU 외 1명) 2007.10.04 단락 [0025], [0037], [0039], [0040], [0043], [0074], [0075], [0085]; 및 청구항 1, 11, 14 - 16 참조.	1-12
A	US 2012-0115042 A1 (KOTATO, MINORU 외 1명) 2012.05.10 요약; 단락 [0018], [0021] - [0023], [0030], [0031], [0039] - [0045], [0070], [0071], [0093] - [0095]; 및 청구항 4, 14 참조.	1-12

☐ 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

2014년 09월 02일 (02.09.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 09월 02일 (02.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

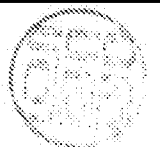
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2006-0035144 A1	2006/02/16	JP 05178998 B2 JP 2006-073513 A KR 10-0669330 B1 US 7776475 B2	2013/04/10 2006/03/16 2007/01/15 2010/08/17
CN 101447590 A	2009/06/03	없음	
CN 102709588 A	2012/10/03	없음	
US 2007-0231705 A1	2007/10/04	CN 101022177 A CN 101022177 B CN 101022177 C JP 04963186 B2 JP 2007-273405 A US 8673505 B2	2007/08/22 2010/12/08 2007/08/22 2012/06/27 2007/10/18 2014/03/18
US 2012-0115042 A1	2012/05/10	CN 101454938 A CN 102244294 A CN 103647108 A EP 2031689 A1 EP 2031689 A4 EP 2031689 B1 EP 2360771 A1 EP 2461415 A1 JP 05369391 B2 JP 2008-010414 A JP 2013-080727 A KR 10-2009-0015090 A KR 10-2014-0020334 A US 2009-0253045 A1 WO 2007-142121 A1	2009/06/10 2011/11/16 2014/03/19 2009/03/04 2010/04/28 2013/10/09 2011/08/24 2012/06/06 2013/12/18 2008/01/17 2013/05/02 2009/02/11 2014/02/18 2009/10/08 2007/12/13