



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월22일

(11) 등록번호 10-2242592

(24) 등록일자 2021년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525

(2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7024644

(22) 출원일자(국제) 2017년06월23일

심사청구일자 2019년08월22일

(85) 번역문제출일자 2019년08월22일

(65) 공개번호 10-2019-0110591

(43) 공개일자 2019년09월30일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/089734

(87) 국제공개번호 WO 2018/196146

국제공개일자 2018년11월01일

(30) 우선권주장

201710297453.9 2017년04월28일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000260467 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

선천 캡캡 테크놀로지 컴퍼니 리미티드

중국, 518118 광둥 프로빈스, 쑤전 시티, 평산 디스트릭트, 마루안 스트리트, 샤보 통푸위 인더스트리 존

(72) 발명자

스, 치아오

중국 518000 광둥, 쑤전 평산 뉴 디스트릭트, 샤보 통푸위 인더스트리 존

린, 무충

중국 518000 광둥, 쑤전 평산 뉴 디스트릭트, 샤보 통푸위 인더스트리 존

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이정현

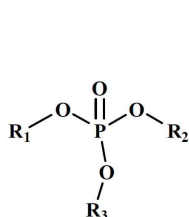
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김은진

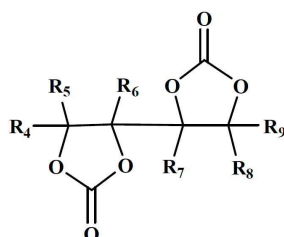
(54) 발명의 명칭 리튬이온 배터리 비수전해액 및 리튬이온 배터리

(57) 요약

중래의 불포화 인산염을 함유하는 리튬이온 배터리의 순환 성능과 고온 저장 성능이 시장 수요를 충족시키지 못하는 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬이온 배터리 비수전해액을 제공한다. 상기 리튬이온 배터리 비수전해액은 하기 구조식 I로 표시되는 화합물 A와 구조식 II로 표시되는 화합물 B를 포함하고,



식 I



식 II

상기 구조식 I에서 R1, R2, R3은 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬(alkyl) 또는 할로겐화 알킬(halogenated alkyl), C2-C5의 불포화 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 또는 불포화 할로겐화 하이드로카르빌(halogenated hydrocarbyl)에서 선택되고, R1, R2, R3 중 적어도 하나는 상기 불포화 하이드로카르빌 또는 불포화 할로겐화 하이드로카르빌이다. 상기 구조식 II에서 R4, R5, R6, R7, R8, R9는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 C1-C5그룹 중의 하나에서 선택된다. 본 발명에서 제공하는 리튬이온 배터리 비수전해액은 화합물 A와 화합물 B의 협동작용(cooperative effect)을 통해 배터리에 우수한 순환 성능과 고온 저장 성능을 부여한다.

(72) 발명자

후, 스팅

중국 518000 광둥, 쑤저우 평산 뉴 디스트릭트, 샤보
통푸위 인터스트리 존

원, 지아오지아오

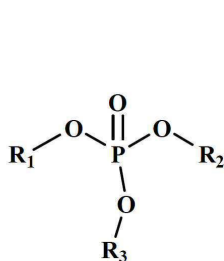
중국 518000 광둥, 쑤저우 평산 뉴 디스트릭트, 샤보
통푸위 인터스트리 존

명세서

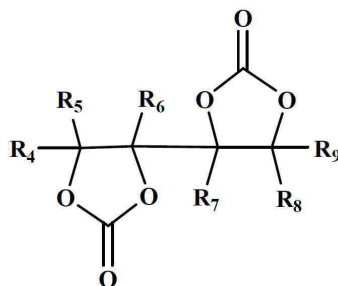
청구범위

청구항 1

하기 구조식 I로 표시되는 화합물 A와 구조식 II로 표시되는 화합물 B를 포함하되,



식 I



식 II

상기 구조식 I에서 R_1 , R_2 및 R_3 이 트리프로파길 포스페이트(tripropargyl phosphate), 디프로파길 메틸 포스페이트(dipropargyl methyl phosphate), 디프로파길 에틸 포스페이트(dipropargyl ethyl phosphate), 디프로파길 프로필 포스페이트(dipropargyl propyl phosphate), 디프로파길 트리플루오로메틸 포스페이트(dipropargyl trifluoromethyl phosphate), 디프로파길 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(dipropargyl 2, 2,2-Trifluoroethyl phosphate), 디프로파길 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(dipropargyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate), 디프로파길 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(dipropargyl hexafluoroisopropyl phosphate), 트리알릴 포스페이트(triallyl phosphate), 디알릴 메틸 포스페이트(diallyl methyl phosphate), 디알릴 에틸 포스페이트(diallyl ethyl phosphate), 디알릴 프로필 포스페이트(diallyl propyl phosphate), 디알릴 트리플루오로메틸 포스페이트(diallyl trifluoromethyl phosphate), 디알릴 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(diallyl 2,2,2-trifluoroethyl phosphate), 디알릴 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(diallyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate) 또는 디알릴 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(diallyl hexafluoroisopropyl phosphate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물 A를 생성시키도록 정의되고;

상기 구조식 II에서 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 C1-C5그룹 중의 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 비수전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 C1-C5그룹은 하이드로카르빌, 할로젠화 하이드로카르빌, 산소 함유 하이드로카르빌, 규소 함유 하이드로카르빌, 시아노(cyano) 치환의 하이드로카르빌에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 비수전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

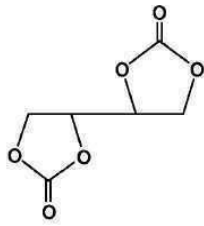
상기 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 트리메틸실록시(trimethylsiloxy), 시아노, 또는 트리플루오로메틸(trifluoromethyl)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 비수전해액.

청구항 4

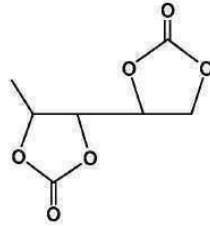
제1항에 있어서,

상기 화합물 B는 하기 구조로 표시되는 화합물 1 내지 9 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온

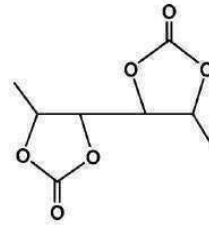
배터리 비수전해액.



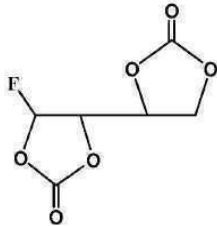
화합물 1



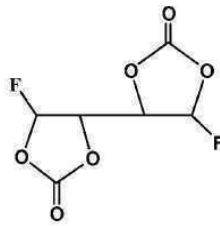
화합물 2



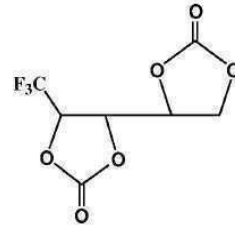
화합물 3



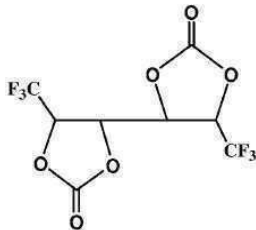
화합물 4



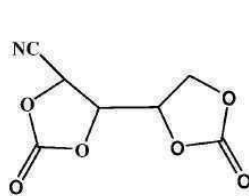
화합물 5



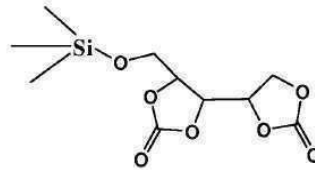
화합물 6



화합물 7



화합물 8



화합물 9

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 상기 화합물 B의 질량백분율 함량은 0.1 내지 5%인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 비수전해액.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때 상기 화합물 A의 질량백분율 함량은 0% 초과 및 2% 미만인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 비수전해액.

청구항 9

양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 설치되는 분리막, 및 전해액을 포함하되, 상기 전해액은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬이온 배터리 비수전해액인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극은 양극 활성 물질을 포함하고, 상기 양극의 활성 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x')}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x'-y')}\text{O}_4$, Li_zMPO_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, 여기에서, L은 Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si 또는 Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x'' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$ 이고, L'은 Co, Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si, Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고; $0.5 \leq z' \leq 1$ 이고, M은 Fe, Mn, Co로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 배터리 기술분야에 속하며, 더욱 상세하게는 리튬이온 배터리 비수전해액 및 리튬이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소비자 디지털 전자제품에서 배터리에 대한 에너지 밀도 요구 기준이 갈수록 높아지면서 현재 상용 리튬이온 배터리에 대한 요구 기준을 충족시키기가 어렵다. 현재 배터리의 에너지 밀도를 향상시키는 효과적인 방법은 리튬이온 배터리의 동작 전압을 증가시키는 것이다. 리튬이온 배터리의 동작 전압이 증가하면 배터리의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있으나 이와 동시에 배터리 동작 전압이 증가하면 종종 배터리의 성능이 저하될 수 있다. 이는 배터리 양극의 결정 구조가 고전압 조건에서 불안정하고, 충전 및 방전 과정 동안 배터리 양극의 결정 구조가 붕괴되어 성능이 저하될 수 있으며, 고전압에서 양극 표면이 고산화 상태에 놓이고 활성이 비교적 높아 전해액의 산화 분해를 촉진시키기 쉽고, 전해액의 분해 산물은 양극 표면에 쉽게 증착되어 리튬이온의 디인터칼레이션(deintercalation) 채널이 차단되어 배터리 성능이 저하된다.

[0003] 일본 파나소닉전기산업주식회사의 중국 출원 번호 00801010.2 특허는 $(\text{R}_{1a})\text{P} = (\text{O})(\text{OR}_{2a})(\text{OR}_{3a})$ (여기에서 R_{1a} , R_{2a} 및 R_{3a} 는 독립적인 탄소 원자수가 7-12인 지방족 탄화수소를 나타냄)를 포함하는 화합물의 전해액을 개시하였고, 이는 충/방전 사이클이 진행됨에 따라 나타나는 방전 용량의 저하 및 고온 보존시의 배터리 특성 저하를 효과적으로 제어하였다. 그러나 광범위한 연구 결과, 불포화된 인산염은 배터리의 고온 저장 및 고온 순환 성능을 향상시킬 수 있지만, 고온 저장 및 순환 성능은 여전히 시장 수요를 충족시킬 수 없는 것으로 나타났다.

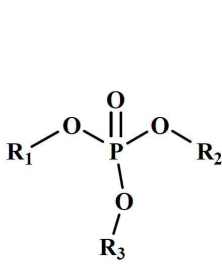
발명의 내용

해결하려는 과제

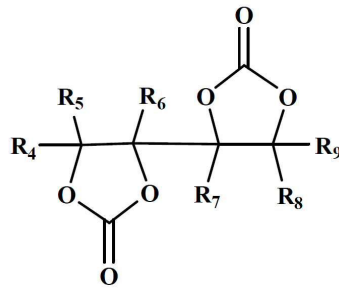
[0004] 본 발명의 목적은 비교적 우수한 고온 순환 성능을 갖는 리튬이온 배터리 비수전해액을 제공하여 종래의 불포화 인산염을 함유하는 리튬이온 배터리 비수전해액의 고온 저장 및 순환 성능이 시장 수요를 충족시킬 수 없는 문제를 해결하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 하기 구조식 I로 표시되는 화합물 A와 구조식 II로 표시되는 화합물 B를 포함하는 리튬이온 배터리 비수전해액을 통해 구현된다.



식 I



식 II

[0006]

[0007]

상기 구조식 I에서 R1, R2, R3은 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬(alkyl) 또는 할로젠화 알킬(halogenated alkyl), C2-C5의 불포화 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 또는 불포화 할로젠화 하이드로카르빌(halogenated hydrocarbyl)에서 선택되고, R1, R2, R3 중 적어도 하나는 상기 불포화 하이드로카르빌 또는 불포화 할로젠화 하이드로카르빌이다.

[0008]

상기 구조식 II에서 R4, R5, R6, R7, R8, R9는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 C1-C5그룹 중의 하나에서 선택된다.

[0009]

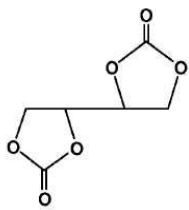
바람직하게는, 상기 C1-C5그룹은 하이드로카르빌, 할로젠화 하이드로카르빌, 산소 함유 하이드로카르빌, 규소 함유 하이드로카르빌, 시아노(cyano) 치환의 하이드로카르빌에서 선택된다.

[0010]

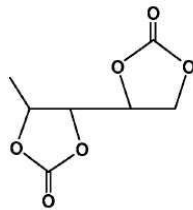
바람직하게는, 상기 R4, R5, R6, R7, R8, R9는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 트리메틸실록시(trimethylsiloxy), 시아노, 또는 트리플루오로메틸(trifluoromethyl)에서 선택된다.

[0011]

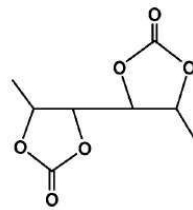
바람직하게는, 상기 화합물 B는 하기 구조로 표시되는 화합물 1 내지 9 중 하나 이상을 포함한다.



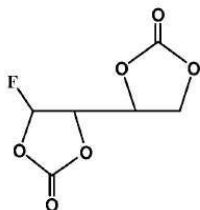
화합물 1



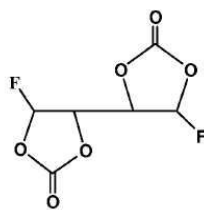
화합물 2



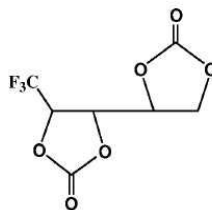
화합물 3



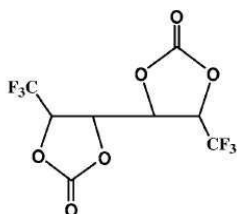
화합물 4



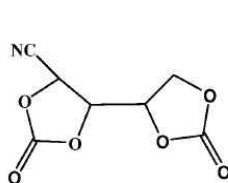
화합물 5



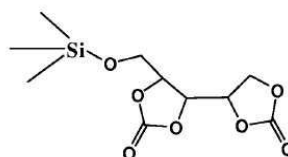
화합물 6



화합물 7



화합물 8



화합물 9

[0012]

- [0013] 바람직하게는, 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 상기 화합물 B의 질량백분율 함량은 0.1 내지 5%이다.
- [0014] 바람직하게는, 화합물 A에서 C1-C5 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필(isopropyl) 및 부틸(butyl)로 이루어진 군에서 선택된 하나이고; 상기 C1-C5 할로젠화 알킬은 모노플루오로메틸(monofluoromethyl), 디플루오로메틸(difluoromethyl), 트리플루오로메틸(trifluoromethyl), 2-플루오로에틸(2-fluoroethyl), 2,2-디플루오로에틸(2,2-difluoroethyl), 2,2,2-트리플루오로에틸(2,2,2-trifluoroethyl), 3,3-디플루오로프로필(3,3-difluoropropyl), 3,3,3-트리플루오로프로필(3,3,3-trifluoropropyl) 및 헥사플루오로이소프로필(hexafluoroisopropyl)으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고; 상기 C2-C5의 불포화 하이드로카르빌은 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 3-부테닐(3-butenyl), 이소부테닐(isobutenyl), 4-펜테닐(4-pentenyl), 에티닐(ethynyl), 프로파길(propargyl), 3-부티닐(3-butylnyl), 1-메틸-2-프로피닐(1-methyl-2-propynyl)로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.
- [0015] 바람직하게는, 상기 화합물 A는 트리프로파길 포스페이트(tripropargyl phosphate), 디프로파길 메틸 포스페이트(dipropargyl methyl phosphate), 디프로파길 에틸 포스페이트(dipropargyl ethyl phosphate), 디프로파길 프로필 포스페이트(dipropargyl propyl phosphate), 디프로파길 트리플루오로메틸 포스페이트(dipropargyl trifluoromethyl phosphate), 디프로파길 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(dipropargyl 2, 2,2-Trifluoroethyl phosphate), 디프로파길 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(dipropargyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate), 디프로파길 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(dipropargyl hexafluoroisopropyl phosphate), 트리알릴 포스페이트(triallyl phosphate), 디알릴 메틸 포스페이트(diallyl methyl phosphate), 디알릴 에틸 포스페이트(diallyl ethyl phosphate), 디알릴 프로필 포스페이트(diallyl propyl phosphate), 디알릴 트리플루오로메틸 포스페이트(diallyl trifluoromethyl phosphate), 디알릴 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(diallyl 2,2,2-trifluoroethyl phosphate), 디알릴 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(diallyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate) 또는 디알릴 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(diallyl hexafluoroisopropyl phosphate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0016] 바람직하게는, 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때 상기 화합물 A의 질량백분율 함량은 <2%이다.
- [0017] 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 설치되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬이온 배터리를 더 제공하며, 상기 전해액은 상기 리튬이온 배터리 비수전해액이다.
- [0018] 바람직하게는, 상기 양극은 양극 활성 물질을 포함하고, 상기 양극의 활성 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x')}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x'-y')}\text{O}_4$, Li_zMPO_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, 여기에서 L은 Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si 또는 Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x'' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$ 이고, L'은 Co, Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si, Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고; $0.5 \leq z' \leq 1$ 이고, M은 Fe, Mn, Co로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이다.

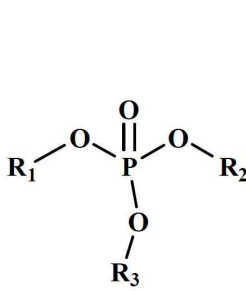
발명의 효과

- [0019] 본 발명의 리튬이온 배터리 비수전해액은 화합물 A와 화합물 B를 동시에 함유하므로, 배터리의 고온 저장 성능과 순환 성능을 효과적으로 개선할 수 있어, 상기 비수전해액을 포함하는 리튬이온 배터리가 비교적 우수한 순환 성능과 고온 저장 성능을 동시에 구비한다.
- [0020] 본 발명에서 제공하는 리튬이온 배터리는 상기 비수전해액을 포함하기 때문에 비교적 우수한 순환 성능과 고온 저장 성능을 동시에 구비한다.

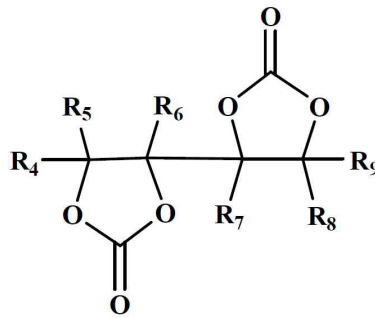
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제, 기술방안 및 유익한 효과를 보다 명확하게 설명하기 위해, 이하에서는 실시예를 참고하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 명세서에 기술된 구체적인 실시예는 본 발명을 해석하기 위한 것으로서 본 발명을 제한하지 않는다는 점을 이해해야 한다.
- [0022] 본 발명 실시예는 하기 구조식 I로 표시되는 화합물 A와 구조식 II로 표시되는 화합물 B를 포함하는 리튬이온

배터리 비수전해액을 제공한다.



식 I



식 II

상기 구조식 I에서 R1, R2, R3은 각각 독립적으로 C1-C5의 알킬(alkyl) 또는 할로겐화 알킬(halogenated alkyl), C2-C5의 불포화 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 또는 불포화 할로겐화 하이드로카르빌(halogenated hydrocarbyl)에서 선택되고, R1, R2, R3 중 적어도 하나는 상기 불포화 하이드로카르빌 또는 불포화 할로겐화 하이드로카르빌이다.

상기 구조식 II에서 R4, R5, R6, R7, R8, R9는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 C1-C5그룹 중의 하나에서 선택된다.

본 발명 실시예에서 C2-C5는 탄소 원자수가 2 내지 5이고, C1-C5는 탄소 원자수가 1 내지 5이다.

바람직하게는, 상기 화합물 A에서 상기 C1-C5의 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필(isopropyl) 및 부틸(butyl)로 이루어진 군에서 선택된 하나이고; 상기 C1-C5의 할로겐화 알킬은 모노플루오로메틸(monofluoromethyl), 디플루오로메틸(difluoromethyl), 트리플루오로메틸(trifluoromethyl), 2-플루오로에틸(2-fluoroethyl), 2,2-디플루오로에틸(2,2-difluoroethyl), 2,2,2-트리플루오로에틸(2,2,2-trifluoroethyl), 3,3-디플루오로프로필(3,3-difluoropropyl), 3,3,3-트리플루오로프로필(3,3,3-trifluoropropyl) 및 헥사플루오로이소프로필(hexafluoroisopropyl)으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고; 상기 C2-C5의 불포화 하이드로카르빌은 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 3-부테닐(3-butenyl), 이소부테닐(isobutenyl), 4-펜테닐(4-pentenyl), 에티닐(ethynyl), 프로파길(propargyl), 3-부티닐(3-butenyl), 1-메틸-2-프로피닐(1-methyl-2-propynyl)로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

바람직하게는, 상기 화합물 A는 트리프로파길 포스페이트(tripropargyl phosphate), 디프로파길 메틸 포스페이트(dipropargyl methyl phosphate), 디프로파길 에틸 포스페이트(dipropargyl ethyl phosphate), 디프로파길 프로필 포스페이트(dipropargyl propyl phosphate), 디프로파길 트리플루오로메틸 포스페이트(dipropargyl trifluoromethyl phosphate), 디프로파길 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(dipropargyl 2, 2,2-Trifluoroethyl phosphate), 디프로파길 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(dipropargyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate), 디프로파길 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(dipropargyl hexafluoroisopropyl phosphate), 트리알릴 포스페이트(triallyl phosphate), 디알릴 메틸 포스페이트(diallyl methyl phosphate), 디알릴 에틸 포스페이트(diallyl ethyl phosphate), 디알릴 프로필 포스페이트(diallylpropyl phosphate), 디알릴 트리플루오로메틸 포스페이트(diallyl trifluoromethyl phosphate), 디알릴 2,2,2-트리플루오로에틸 포스페이트(diallyl 2,2,2-trifluoroethyl phosphate), 디알릴 3,3,3-트리플루오로프로필 포스페이트(diallyl 3,3,3-trifluoropropyl phosphate) 또는 디알릴 헥사플루오로이소프로필 포스페이트(diallyl hexafluoroisopropyl phosphate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이다. 바람직하게는, 상기 화합물 A는 배터리의 고온 저장 성능과 순환 성능을 보다 효과적으로 향상시키며, 상기 화합물 B와 함께 사용하면 배터리 성능의 향상 효과가 더욱 우수하다.

바람직하게는, 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때 상기 화합물 A의 질량백분율을 함량은 <2%이다.

본 발명의 실시예에서 제공하는 리튬이온 배터리 비수전해액은 구조식 I로 표시되는 화합물 A를 함유하고, 상기 화합물 A는 배터리 형성 단계에서 배터리 양극 표면에 막을 형성해, 전해액이 전극 표면에서 계속 분해되는 것

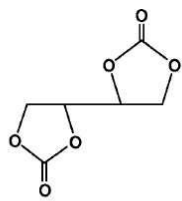
을 방지함으로써, 배터리의 고온 저장 성능과 및 순환 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나 상기 화합물 A를 첨가제로 사용해 수득한 전해액은 고온 저장 성능과 순환 성능이 제한적이기 때문에 사용 수요를 충족시킬 수 없다.

[0031] 본 발명의 실시예에서는 상기 리튬이온 배터리 비수전해액 중 상기 화학식 I로 표시되는 화합물 A를 기반으로 상기 화학식 II로 표시되는 화합물 B를 첨가하였다. 상기 화합물 A와 상기 화합물 B를 함께 사용하여 배터리 양극 및 음극에 모두 막을 효과적으로 형성함으로써, 배터리의 고온 순환 성능과 고온 저장 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

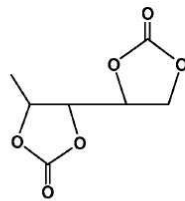
[0032] 바람직하게는, 상기 C1-C5그룹은 하이드로카르빌, 할로겐화 하이드로카르빌, 산소 함유 하이드로카르빌, 규소 함유 하이드로카르빌, 시아노(cyano) 치환의 하이드로카르빌에서 선택된다.

[0033] 더 바람직하게는, 상기 R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 트리메틸실록시(trimethylsiloxy), 시아노, 또는 트리플루오로메틸(trifluoromethyl)에서 선택된다.

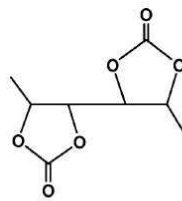
[0034] 구체적으로 바람직하게는, 상기 화합물 B는 하기 구조로 표시되는 화합물 1 내지 9 중 하나 이상을 포함한다.



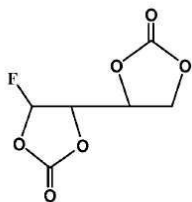
화합물 1



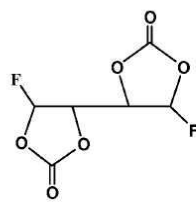
화합물 2



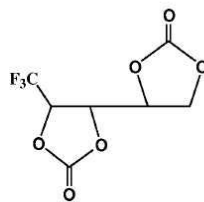
화합물 3



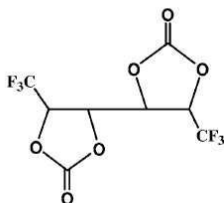
화합물 4



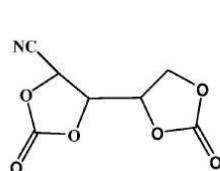
화합물 5



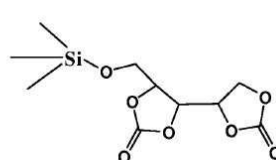
화합물 6



화합물 7



화합물 8



화합물 9

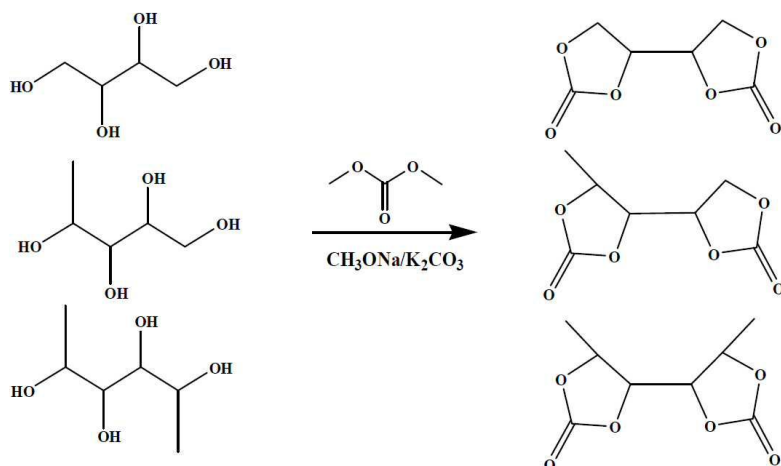
[0035]

[0036] 상기 바람직한 화합물 B는 상기 화합물 A와 더 잘 배합되어 리튬이온 배터리에 우수한 종합적 성능(순환 성능 및 고온 저장 성능 포함)을 부여할 수 있다.

[0037] 더 바람직하게는, 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 상기 화합물 B의 질량백분율 함량은 0.1 내지 5%이다. 상기 화합물 B의 질량백분율 함량이 0.1% 미만이면, 음극에서의 막 형성에 불리하고 순환 성능에 대한 개선 효과가 떨어진다. 상기 화합물 B의 질량백분율이 5%를 초과하면, 비수전해액에 충분하고 균일하게 용해되지 않고 전극 계면에 형성되는 막이 두꺼워서 배터리 임피던스를 어느 정도 증가시키기 때문에 배터리의 저온 성능이 저하된다.

[0038] 상기 구조식 II로 표시되는 화합물 B의 합성 방법은 통상적인 방법이며, 예를 들어 화합물 B는 폴리올(polyol) (예를 들어 에리스리톨(erythritol), 자일리톨(xylitol) 등)과 카보네이트(carbonate)(디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 등)를 채택해 염기성 촉매 작용 하에서 에스테르 교환 반응을 일으키고, 다시 재결정 또는 칼럼 크로마토그래피로 정

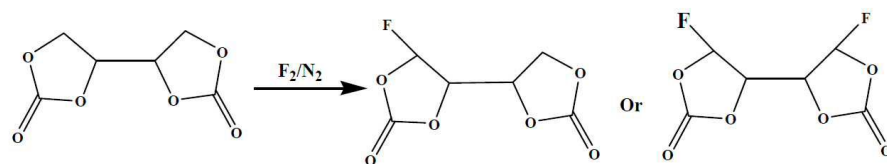
제하여 제조한다. 그 합성 경로의 예시는 하기와 같다.



[0039]

[0040]

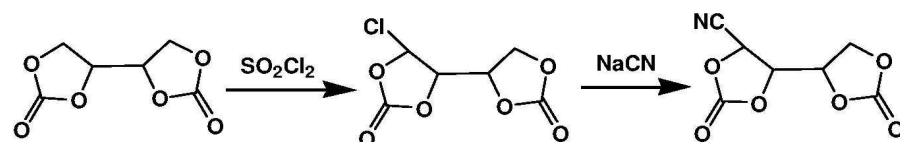
화합물 B 중 불소 함유 화합물의 제조는 대응하는 카보네이트와 F_2/N_2 의 혼합 기체로 플루오로화한 후, 다시 재결정 또는 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 수득한다. 그 합성 경로의 예시는 하기와 같다.



[0041]

[0042]

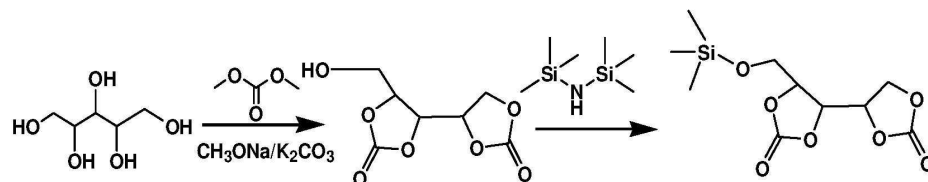
화합물 B 중 시아노기 함유 화합물의 제조는 대응하는 카보네이트와 술폰일 클로라이드(sulfonyl chloride)로 염소화 반응을 일으킨 후, 다시 NaCN 또는 KCN과 반응시키고, 재결정 또는 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 수득한다. 그 합성 경로의 예시는 하기와 같다.



[0043]

[0044]

화합물 B 중 트리메틸실록시기 함유 화합물의 제조는 대응하는 히드록시카보네이트(hydroxycarbonate)와 니트로실란(nitrosilane)을 채택해 치환 반응시킨 후, 재결정 또는 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 수득한다. 그 합성 경로의 예시는 하기와 같다.



[0045]

[0046]

바람직하게는, 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 상기 화합물 B의 질량백분율 함량은 0.1 내지 2%이다.

[0047]

상기 리튬이온 배터리 비수전해액이 상기 물질 중 하나를 함유하는 경우, 함량은 상기 하나의 물질의 함량이고; 상기 리튬이온 배터리 비수전해액이 복수개의 상기 물질을 함유하는 경우, 함량은 복수개 물질 함량의 합이라는 것을 이해해야 한다.

[0048]

본 발명 실시예에서 리튬이온 배터리 비수전해액은 화합물 A와 화합물 B를 동시에 함유하므로, 배터리의 고온

저장 성능과 고온 순환 성능을 효과적으로 개선할 수 있어, 상기 비수전해액을 함유하는 리튬이온 배터리는 비교적 우수한 순환 성능과 고온 저장 성능을 동시에 구비한다.

- [0049] 상기 실시예를 기반으로, 바람직하게는, 상기 리튬이온 비수전해액은 불포화 환상 카보네이트류 화합물, 플루오로화 환상 카보네이트류 화합물, 및 술통(sultone)류 화합물로 이루어진 군 중의 적어도 하나를 더 포함한다.
- [0050] 상기 불포화 환상 카보네이트류 화합물은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC) 및 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC)로 이루어진 군 중의 적어도 하나를 포함한다. 상기 플루오로화 환상 카보네이트류 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 포함한다. 상기 술통류 화합물은 1,3-프로판술통(PS), 1,4-부탄술통(BS), 1,3-프로펜술통(PST)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이다. 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 불포화 환상 카보네이트류 화합물의 함량은 0.1 내지 5%이다.
- [0051] 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 플루오로화 환상 카보네이트류 화합물의 함량은 0.1 내지 30%이다.
- [0052] 상기 리튬이온 배터리 비수전해액의 총 질량을 100%로 계산할 때, 상기 술통류 화합물의 질량백분율 함량은 0.1 내지 5%이다.
- [0053] 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에게 공지된 바와 같이, 리튬이온 배터리 비수전해액 중의 주요 성분은 비수 유기 용매, 리튬염 및 첨가제이다. 본 발명에서 화합물 A와 화합물 B는 첨가제이다. 비수 유기 용매와 리튬염의 함량은 통상적인 것으로, 그 함량은 구체적으로 화합물 A와 화합물 B를 포함하는 첨가제의 함량을 확정된 후에 통상적으로 조정할 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiBOB , LiDFOB , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다. 상기 리튬이온 배터리 비수전해액 중 리튬염의 함량은 0.1 내지 15%이다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 리튬이온 배터리 비수전해액은 비수 유기 용매를 포함하고, 상기 비수 유기 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate) 및 메틸프로필 카보네이트(methyl propyl carbonate)로 이루어진 군 중 적어도 하나를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 비수 유기 용매는 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트의 조성물이다.
- [0056] 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 설치되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬이온 배터리를 더 제공하며, 상기 전해액은 상기 리튬이온 배터리 비수전해액이다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 양극은 양극 활성 물질을 포함하고, 상기 양극의 활성 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$, Li_zMPO_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, 여기에서 L은 Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si 또는 Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$ 이고, L'은 Co, Al, Sr, Mg, Ti, Ca, Zr, Zn, Si, Fe로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고; $0.5 \leq z' \leq 1$ 이고, M은 Fe, Mn, Co로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이다.
- [0058] 본 발명 실시예에서 상기 양극, 음극, 분리막은 명확하게 한정하지 않으며, 모두 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적인 양극, 음극, 분리막을 채택할 수 있다.
- [0059] 본 발명 실시예에서 제공하는 리튬이온 배터리는 상기 비수전해액을 포함하기 때문에 비교적 우수한 순환 성능과 고온 저장 성능을 동시에 구비한다.
- [0060] 이하에서는 구체적인 실시예를 통해 설명한다.
- [0061] **실시예 1**
- [0062] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때

표 1 실시예 1에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0063] 실시예 2

[0064] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 2에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0065] 실시예 3

[0066] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 3에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0067] 실시예 4

[0068] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 4에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0069] 실시예 5

[0070] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 5에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0071] 실시예 6

[0072] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 6에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0073] 실시예 7

[0074] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 7에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0075] 실시예 8

[0076] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 8에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0077] 실시예 9

[0078] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 9에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0079] 실시예 10

[0080] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 10에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0081] 실시예 11

[0082] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때

표 1 실시예 11에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0083] **실시예 12**

[0084] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 실시예 12에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0085] **실시예 13**

[0086] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /실리콘 카본에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 2 실시예 13에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0087] **실시예 14**

[0088] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /실리콘 카본에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 2 실시예 14에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0089] **비교예 1**

[0090] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 1에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0091] **비교예 2**

[0092] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 2에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0093] **비교예 3**

[0094] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 3에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0095] **비교예 4**

[0096] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 4에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0097] **비교예 5**

[0098] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 5에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0099] **비교예 6**

[0100] 4.4V의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /인조흑연 배터리에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 1 비교예 6에 표시된 질량백분을 함량의 성분을 포함한다.

[0101] **비교예 7**

[0102] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /실리콘 카본에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 2 비교

예 7에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0103] **비교예 8**

[0104] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /실리콘 카본에 있어서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 설치된 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기에서 상기 전해액은 비수전해액이고, 상기 비수전해액의 총 중량을 100%로 계산할 때 표 2 비교예 8에 표시된 질량백분율 함량의 성분을 포함한다.

[0105] 본 발명의 실시예 1 내지 14, 비교예 1 내지 8의 4.4V 배터리의 성능 테스트를 진행하였으며, 테스트 지표 및 테스트 방법은 하기와 같다.

[0106] (1) 고온 순환 성능: 45℃ 1C N회 순환 용량 유지율 테스트를 통해 확인하며, 구체적인 방법은 다음과 같다. 즉, 45℃에서 화성(formation)된 배터리를 IC 정전류 정전압으로 4.4V까지 충전하고, 전류가 0.01C로 감소될 때 IC 정전류를 이용해 3.0V까지 방전시킨다. 이와 같이 N회 충/방전 순환시킨 후 N번째 순환 후 용량의 유지율을 계산하여 그 고온 순환 성능을 평가한다.

[0107] 45℃ 1C N회 순환 용량 유지율 계산 공식은 하기와 같다.

[0108] 제N회 순환 용량 유지율(%) = (제N회 순환 방전 용량/제1회 순환 방전 용량) × 100%

[0109] (2) 상온 순환 성능: 25℃ 1C N회 순환 용량 유지율 테스트를 통해 확인하며, 구체적인 방법은 다음과 같다. 즉, 25℃에서 화성된 배터리를 IC 정전류 정전압으로 4.4V까지 충전하고, 전류가 0.01C로 감소될 때 IC 정전류를 이용해 3.0V까지 방전시킨다. 이와 같이 N회 충/방전 순환시킨 후 N번째 순환 후 용량의 유지율을 계산하여 그 고온 순환 성능을 평가한다.

[0110] 25℃ 1C N회 순환 용량 유지율 계산 공식은 하기와 같다.

[0111] 제N회 순환 용량 유지율(%) = (제N회 순환 방전 용량/제1회 순환 방전 용량) × 100%

[0112] (3) 60℃에서 N일 동안 저장 후의 용량 유지율, 용량 회복율 및 두께 팽창률에 대한 테스트 방법은 하기와 같다. 즉, 화성된 배터리를 상온에서 IC 정전류 정전압으로 4.4V까지 충전하고 전류가 0.01C로 감소되면 다시 IC 정전류를 이용해 3.0V까지 방전시켜 배터리 초기 방전 용량을 측정하고, 다시 IC 정전류 정전압으로 4.4V까지 충전하고 전류가 0.01C로 감소되면 배터리의 초기 두께를 측정하고, 그 다음 배터리를 60℃에서 N일 동안 저장한 후 배터리의 두께를 측정하고, 다시 IC 정전류를 이용해 3.0V까지 방전시켜 배터리의 유지 용량을 측정하고, 다시 IC 정전류 정전압으로 4.4V까지 충전하고 전류가 0.01C로 감소되면 IC 정전류를 이용해 3.0V까지 방전시켜 회복 용량을 측정한다. 용량 유지율, 용량 회복율의 계산 공식은 하기와 같다.

[0113] 배터리 용량 유지율(%) = 유지 용량/초기 용량 × 100%

[0114] 배터리 용량 회복율(%) = 회복 용량/초기 용량 × 100%

[0115] 배터리 두께 팽창률(%) = (N일 후의 두께-초기 두께)/초기 두께 × 100%

[0116] 실시예 1 내지 12, 비교예 1 내지 6의 테스트 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

	화합물 A	화합물 B	기타 첨가제	25℃ 1C 500사이클 순환 용량 유지율 (%)	45℃ 1C 300사이클 순환 용량 유지율 (%)	60℃ 30일 저장		
						용량 유지율 (%)	용량 회복 율(%)	두께 팽창 률(%)
실시예1	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%		91.50	82.00	85.30	88.30	5.70
실시예2	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 3:1%		91.40	81.10	85.50	88.60	5.30
실시예3	트리프로파길 포스페이트 : 1 %	화합물 5:1%		91.10	81.90	85.40	87.90	4.90
실시예4	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:0.1%		90.50	79.50	82.00	84.10	6.10
실시예5	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:0.5%		91.20	80.00	83.00	85.60	5.50
실시예6	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:2%		92.00	85.00	86.50	88.20	3.90
실시예7	트리프로파길 포스페이트: 0.5%	화합물 1:1%		91.00	81.00	83.50	85.30	5.80
실시예8	디프로파길 에틸 포스페이트: 1%	화합물 1:1%		90.00	80.10	81.50	83.30	6.30
실시예9	헥사플루오로 이소프로필 디프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%		86.00	76.00	79.70	81.50	7.00
실시예 10	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%	VC:1 %	92.70	84.50	85.80	88.80	5.60
실시예 11	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%	FEC:1 %	92.80	84.90	85.80	88.90	5.90

[0117]

실시예 12	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%	PS:1%	92.90	85.10	85.20	89.30	5.60
비교예1	트리프로파길 포스페이트: 1%	/		81.50	76.60	80.10	83.20	8.20
비교예2	디프로파길 에틸 포스페이트: 1%	/		70.00	65.00	77.00	80.00	10.40
비교예3	헥사플루오로 이소프로필 디프로파길 포스페이트: 1%	/		66.00	60.00	75.00	77.00	12.50
비교예4	트리프로파길 포스페이트: 1%		VC:1 %	86.00	79.00	81.00	84.00	10.00
비교예5	트리프로파길 포스페이트: 1%		FEC:1 %	87.70	78.90	80.70	83.80	12.00
비교예6	트리프로파길 포스페이트: 1%		PS:1%	87.10	79.10	81.20	84.30	11.90

[0118]

[0119]

본 발명이 속한 기술분야의 당업자에게 공지된 바와 같이, 표 1과 표 2의 실시예와 비교예에서 이미 열거된 물질 외에, 통상적인 용매 및 리튬염 등 물질을 더 포함하나 본 발명에서 특별히 설명하지 않았으며, 전해액 중 이미 열거된 상기 물질 이외의 중량이 바로 용매 및 리튬염의 함량이다.

[0120]

표 1, 비교예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 6을 함께 참고함에 있어서, 실시예 1 내지 12의 리튬이온 비수전해액에는 화합물 A와 화합물 B를 동시에 첨가하였고, 비교예 1 내지 6의 리튬이온 비수전해액에는 화합물 A만 첨가하였다. 그 결과, 비교예 1 내지 6과 비교하여 화합물 A와 화합물 B를 동시에 첨가한 리튬이온 비수전해액으로 제조한 배터리는 25℃, 45℃ 순환 성능과 60℃ 저장 성능이 모두 현저하게 향상된 것으로 나타났다. 이를 통해 화합물 A와 화합물 B를 함께 사용하면 양자의 협동작용으로 인해 배터리의 고온 저장 및 고온 순환 성능을 상당히 개선시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0121]

실시예 13 내지 14, 비교예 7 내지 8의 테스트 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

	화합물 A	화합물 B	상온 1C 400사이클 용량 유지율 (%)	45℃ 1C 200사이클 용량 유지율 (%)	60℃ 14일 저장		
					용량 유지율 (%)	용량 회복율 (%)	두께 팽창률 (%)
실시예 13	트리프로파길 포스페이트: 1%	화합물 1:1%	80.3	80.6	80.5	82.6	9.1
실시예 14	디프로파길에틸 포스페이트: 1%	화합물 1:1%	80.8	81.3	80.4	82.5	10
비교예 7	트리프로파길 포스페이트: 1%		70.2	72.1	70.3	72.8	18
비교예 8	디프로파길에틸 포스페이트: 1%		69.4	60.8	69.5	72.1	20

[0122]

[0123]

표 2, 비교예 13, 14 및 비교예 7, 8을 함께 참고함에 있어서, 실시예 13 및 14의 리튬이온 비수전해액에 화합

물 A와 화합물 B를 첨가한 결과, 화합물 A만 첨가한 리튬이온 비수전해액은 그 배터리의 상온 순환 성능, 고온 순환 성능이 상대적으로 낮았으며, 고온 저장 성능은 현저하게 떨어졌다. 화합물 A를 첨가한 것을 기반으로 화합물 B를 첨가하면, 그 배터리의 상온 순환 성능, 고온 순환 성능을 개선시킬 수 있는 것으로 나타났다.

[0124] 상기 내용은 본 발명의 비교적 바람직한 실시예에 불과하며 본 발명을 제한하지 않는다. 본 발명의 사상 및 원칙 내에서 이루어진 모든 수정, 등가적 치환 및 개선 등은 모두 본 발명의 보호 범위 내에 속한다.