

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 17일 (17.05.2018)



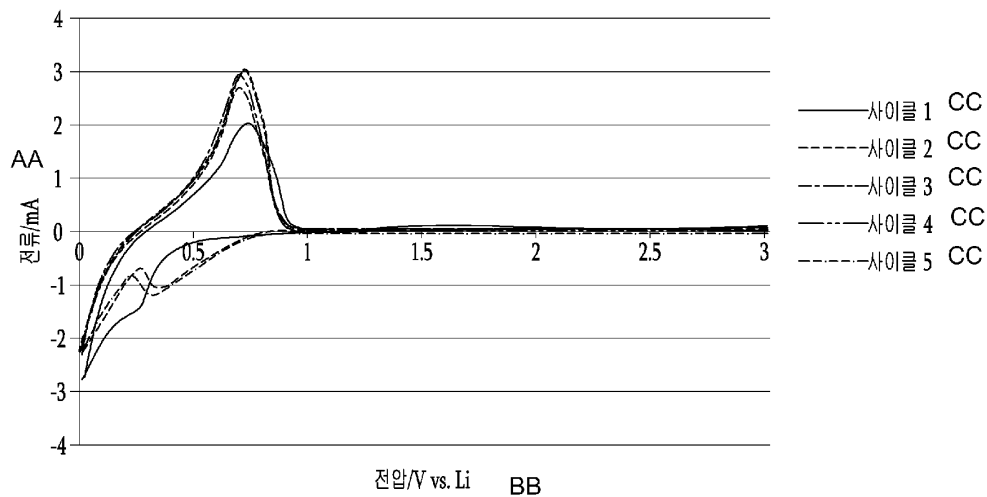
(10) 국제공개번호

WO 2018/088743 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/012092
- (22) 국제출원일: 2017년 10월 30일 (30.10.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0148229 2016년 11월 8일 (08.11.2016) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최현봉 (CHOI, Hyunbong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김애란 (KIM, Aeran); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 신우철 (SHIN, Woo Cheol); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 신정민 (SHIN, Jeongmin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



AA ... Current/mA
BB ... Voltage/V vs. Li
CC ... Cycle

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery comprising same, the electrolyte comprising: a non-aqueous organic solvent; a lithium salt; and a first additive represented by a specific chemical formula.

(57) 요약서: 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 이 전해질은 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 특정 화학식으로 표현되는 제1 첨가제를 포함하는 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/088743 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 방전 전압이 높고 에너지 밀도가 높아, 다양한 전자기기의 전원으로 주목받고 있다.
- [3] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.
- [4] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 주로 사용되고 있다.
- [5] 리튬 이차 전지의 전해질로는 리튬염이 용해된 유기 용매가 사용되고 있다.
- [6] 최근에는 리튬 이차 전지의 고전압화 및 고용량화가 요구되고 있으나, 이 경우 전지 내부에서 가스가 발생하여 전지 신뢰성 및 성능이 저하되는 문제가 발생된다. 이러한 가스 발생을 억제하기 위하여 프로판 설통을 전해질에 첨가제로 적용하는 방안이 연구되고 있으나, 프로판 설통이 암울 유발할 수 있어, 현재 규제 대상 물질이기에, 그 사용량이 전지 전체 무게 대비 0.1 중량% 이하만 가능하며, 이 함량으로는 충분한 가스 발생 억제 효과를 얻을 수 없다.

발명의 상세한 설명

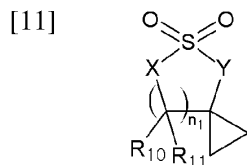
기술적 과제

- [7] 일 구현예는 고용량, 장수명 및 고출력화가 가능하면서, 무해한 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하는 것이다.
- [8] 다른 구현예는 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

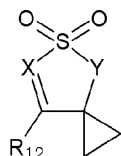
- [9] 일 구현예에 따르면, 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 제1 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

- [10] [화학식 1]



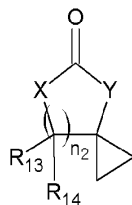
- [12] [화학식 2]

[13]



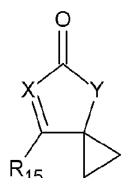
[14] [화학식 3]

[15]



[16] [화학식 4]

[17]



[18] (상기 화학식 1 내지 4에서,

[19] X는 O, S 또는 CR_aR_b이고, R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,[20] Y는 O, S 또는 CR_cR_d이고, R_c 및 R_d는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알케닐기이고,[21] R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알케닐기이고,[22] n₁ 및 n₂는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수임)

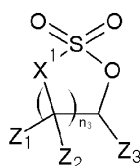
[23] 상기 제1 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 0.5 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[24] 상기 제1 첨가제는 상기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[25] 상기 전해질은 하기 화학식 5로 표현되는 제2 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[26] [화학식 5]

[27]



[28] (상기 화학식 5에서,

[29] X'은 CR_eR_f이고, R_e 및 R_f는 서로 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,[30] Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는

비닐기이고

- [31] Z_3 은 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,
- [32] n_3 은 1 내지 3의 정수임)
- [33] 상기 제2 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [34] 상기 제1 첨가제와 상기 제2 첨가제의 중량비는 1:1 중량비 내지 1:10 중량비일 수 있다.
- [35] 상기 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 숙시노니트릴, 헥산 트리시아나이드, $LiBF_4$ 또는 이들의 조합인 제3 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.
- [36] 본 발명의 다른 일 구현에는 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 비수성 유기 용매, 리튬염 및 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [37] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [38] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 충방전 특성을 향상시킬 수 있고, 양극 계면 반응 시작 온도를 높일 수 있다.

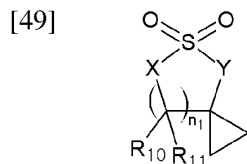
도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 간략하게 나타낸 도면.
- [40] 도 2a는 제조예 3에서 제조된 제1 첨가제를 포함하는 첨가제 용액의 CV(cyclic voltammetry) 결과를 나타낸 그래프.
- [41] 도 2b는 도 2a의 확대도.
- [42] 도 3은 1.5M $LiPF_6$ 가 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매의 참고용액의 CV 결과를 나타낸 그래프.
- [43] 도 4는 첨가제 용액 및 참고용액의 상온에서의 LSV(linear Sweep Voltammetry) 결과를 나타낸 그래프.
- [44] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1과 2에 따라 제조된 전지의 고온 저장전(A) 및 고온 저장후(B)의 저항을 측정하여 나타낸 그래프.
- [45] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1과 2에 따라 제조된 전지의 고온 저장 후, 두께 증가율을 측정하여 나타낸 그래프.

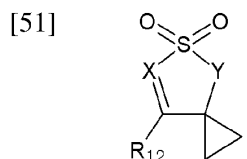
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [47] 본 발명의 일 구현예는 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 제1 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

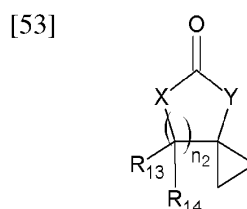
[48] [화학식 1]



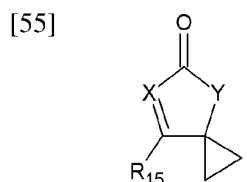
[50] [화학식 2]



[52] [화학식 3]



[54] [화학식 4]



[56] 상기 화학식 1 내지 4에서,

[57] X는 O, S 또는 CR_aR_b 이고, R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,

[58] Y는 O, S 또는 CR_cR_d 이고, R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알케닐기이고,

[59] $R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,

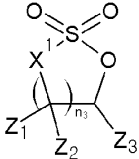
[60] n_1 및 n_2 는 서로 독립적으로 은 1 내지 3의 정수이다.

[61] 일 구현예에 있어서, 알킬기 또는 알케닐기의 탄소수는 C1 내지 C10일 수 있고, C1 내지 C3일 수도 있다. 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 치환된 알킬기 및 알케닐기에서, 치환기는 플루오로와 같은 할로젠일 수 있다.

[62] 일 구현예에 있어서, 상기 제1 첨가제는 상기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[63] 상기 제1 첨가제는 전지의 충방전시 또는 고온 저장시 발생할 수 있는 가스 발생을 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한 이로 인한 저항 증가를 효과적으로

억제할 수 있다. 특히, 상기 제1 첨가제는 상기 화학식 1 내지 4로 표현한 바와 같이, 사이클로프로판 작용기를 포함하고 있어, 충방전시 또는 고온 저장시 이 사이클로프로판 작용기가 환원 분해되어 비닐기를 형성하고, 이 비닐기가 중합 반응(polymerization)을 통하여 음극 표면에 견고한 피막(SEI 막)을 형성하게 되고, 음극 표면에 피막이 형성됨에 따라 음극의 SEI(solid electrolyte interface) 막 붕괴를 억제할 수 있고, 이로 인하여 가스 발생을 억제할 수 있다.

- [64] 또한, 상기 제1 첨가제는 상기 화학식 1 내지 4로 표현한 바와 같이, SO_2 또는 CO 작용기를 포함하고 있고, 이 작용기에 따라 고온 저장시 고내열 견고한 피막(SEI 막)을 형성할 수 있어, 고온 저장시 저항이 증가되는 문제를 억제할 수 있다.
- [65] 아울러, 상기 제1 첨가제는 인체에 무해한 화합물이므로, 실제 전지 제조시 적절하게 이용할 수 있다.
- [66] 상기 제1 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 0.5 중량% 내지 3 중량%일 수 있다. 상기 제1 첨가제의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우에는, 가스 발생 및 저항 증가 억제를 효과적으로 얻을 수 있다.
- [67] 일 구현예에서, 상기 전해질은 하기 화학식 5로 표현되는 제2 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.
- [68] [화학식 5]
- [69] 
- [70] 상기 화학식 5에서,
- [71] X^1 은 CR_eR_f 이고, R_e 및 R_f 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,
- [72] Z_1 , Z_2 , 및 Z_3 은 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,
- [73] n_3 은 1 내지 3의 정수이다.
- [74] 일 구현예에 있어서, 알킬기 또는 알케닐기 또는 비닐기의 탄소수는 C1 내지 C10일 수 있고, C1 내지 C3일 수도 있다. 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 치환된 알킬기 및 비닐기에서, 치환기는 플루오로와 같은 할로젠일 수 있다.
- [75] 상기 제2 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다. 상기 제2 첨가제의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우에는, 전지 내부의 저항이 증가되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [76] 전해질이 제2 첨가제를 더욱 포함하는 경우, 상기 제1 첨가제와 상기 제2

첨가제의 중량비는 1 : 1 중량비 내지 1 : 10 중량비일 수 있고, 1 : 1 중량비 내지 1 : 3 중량비일 수 있다. 상기 제1 첨가제와 상기 제2 첨가제의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우에는, 고온 사이클 수명 특성이 보다 우수해지고, 또한 가스 발생 저감 효과가 보다 우수하다.

- [77] 상기 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 숙시노니트릴, 헥산 트리시아나이드, LiBF_4 또는 이들의 조합인 제3 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 제3 첨가제를 더욱 포함하는 경우, 제3 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다. 제3 첨가제를 상기 범위의 양으로 사용하는 경우, 전지 저항이 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 만약, 상기 제3 첨가제를 상기 함량보다 과량 사용하는 경우에는 전지 저항이 현저하게 증가하여, 사이클 수명 특성이 급락하여 적절하지 않다.
- [78] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [79] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비프로톤성 용매를 사용할 수 있다.
- [80] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [81] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.
- [82] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비프로톤성 용매로는 T-CN(T는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [83] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [84] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형

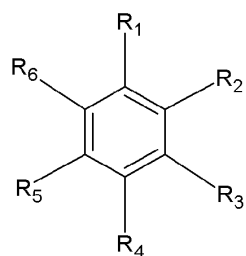
카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [85] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

- [86] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 6의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

- [87] [화학식 6]

- [88]



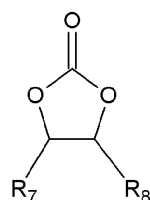
- [89] (상기 화학식 6에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

- [90] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-다이오도벤젠, 1,3-다이오도벤젠, 1,4-다이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-다이오도톨루엔, 2,4-다이오도톨루엔, 2,5-다이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- [91] 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 하기 화학식 7의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

- [92] [화학식 7]

- [93]



- [94] (상기 화학식 7에서, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 단 R_7 과 R_8 이 모두 수소는 아니다.)
- [95] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.
- [96] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [97] 다른 일 구현예는 상기 전해질, 양극 및 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [98] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [99] 상기 양극 활물질 층에서, 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);

1.8, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 , QS_2 , LiQS_2 , V_2O_5 , LiV_2O_5 , LiZO_2 , LiNiVO_4 , $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

- [100] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [101] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [102] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [103] 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 바인더 및 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [104] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머,

폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [105] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [106] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박, 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [107] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [108] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [109] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는, 그 예로 탄소 물질, 즉 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질을 들 수 있다. 탄소계 음극 활물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [110] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [111] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Si-탄소 복합체, Sn, SnO_2 , Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님), Sn-탄소 복합체 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는

것을 사용할 수 있다.

- [112] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 티타늄 산화물을 사용할 수 있다.
- [113] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [114] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [115] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [116] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [117] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [118] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [119] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 텐카 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [120] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [121] 상기 양극 활물질 층 및 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을

전류 집전체에 도포하여 형성한다. 이와 같은 활물질 층 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 음극 활물질 층에 수용성 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.

[122] 또한, 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[123] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.

[124] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

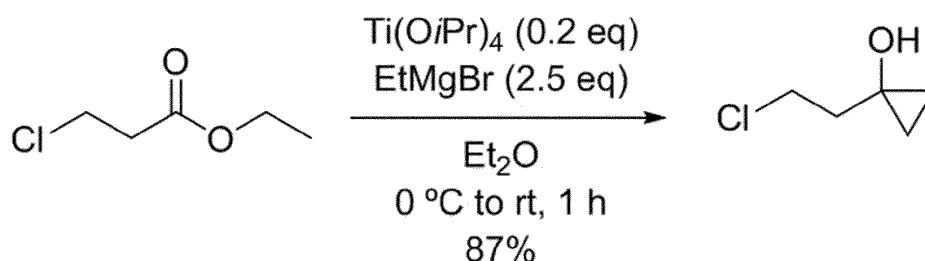
발명의 실시를 위한 형태

[125] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[126] (제조예 1) 1-(2-클로로에틸)사이클로프로판-1-올
(1-(2-chloroethyl)cyclopropan-1-ol) 제조

[127] [반응식 1]

[128]



[129]

[130] 이하 실험은 모두 질소 분위기 하에서 진행하였다.

[131] 에틸 3-클로로프로피오네이트(3-chloropropionate, 6.99 g, 51.2 mmol)을 디에틸에테르(35 mL)에 녹인 후, 이 용액에 티타늄

이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide, 2.91 g, 10.2 mmol, 20 mol%)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에 에틸 마그네슘 브로마이드(EtMgBr, 2.5 eq, 마그네슘: 3.12 g (128 mmol), 에틸 브로마이드: 14.0 g, 12.8 mmol, 디에틸 에테르: 94mL)를 0°C하에서 천천히 적가하였다.

[132] 얻어진 반응 혼합물을 1 시간 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 교반 생성물에 충분한 산성이 되어, 고체가 용해되도록 10% 농도의 황산 수용액(약 50 mL)을 넣어 반응을 종료하였다.

[133] 반응이 종료된 후, 얻어진 수용액을 디에틸에테르(100 mL)로 세 번 추출하여 유기층을 얻었다. 얻어진 유기층을 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 염화나트륨 수용액으로 차례대로 세척하였다. 세척된 생성물에 무수 황산나트륨을 첨가하여 남은 물을 제거하고 감압여과 한 후 진공 하에서 모든 용매를 제거하였다.

[134] 용매가 제거된 생성물로부터 실리카겔을 이용한 컬럼 크로마토그래피(확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(6:1 부피비) 90 부피% 및 메탄올 10 부피%의 혼합 용매 정제방법을 통해 1-(2-클로로에틸)사이클로프로판-1-올을 연노랑색 액체로 얻었다(5.39 g, 44.7 mmol, 수율: 87%, R_f (Retention factor)=0.42(확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(6:1 부피비) 90 부피% 및 메탄올 10 부피%의 혼합 용매).

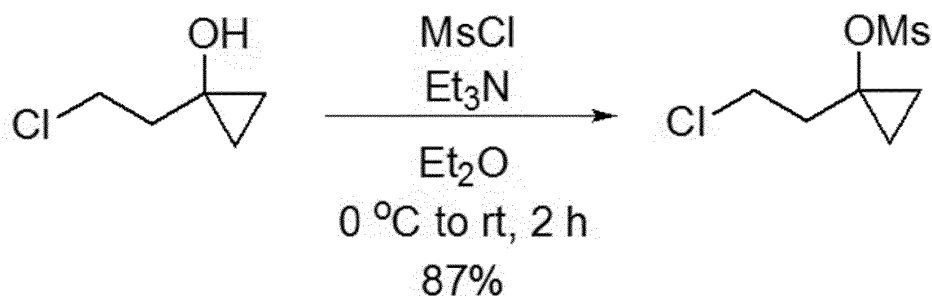
[135] 또한, 제조된 1-(2-클로로에틸)사이클로프로판-1-올의 ^1H NMR을 측정한 결과는 다음과 같다. 하기 실험 결과에서, ^1H -NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 400 MHz, CDCl_3)를 사용하여 측정하였고, ^{13}C NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 100 MHz, CDCl_3)을 사용하여 측정하였다.

[136] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 3.79 (t, $J = 7.0$ Hz 2H), 2.04 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 0.82 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 0.55 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 54.1, 42.2, 41.1, 13.6.

[137] (제조예 2): 1-(2-클로로에틸)사이클로프로필 메테인설포네이트(1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate) 제조

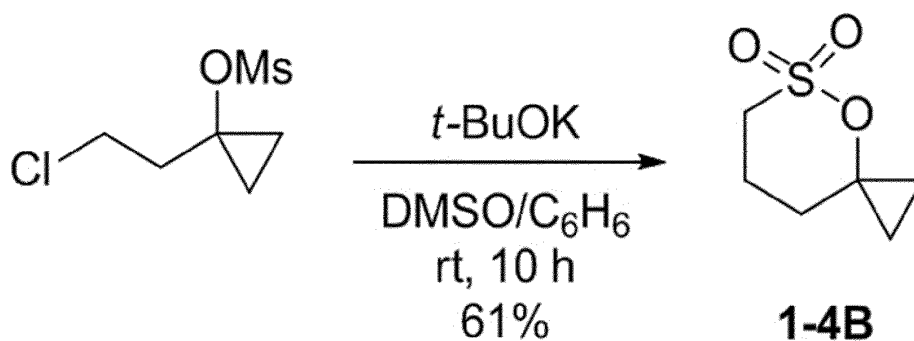
[138] [반응식 2]

[139]



[140] 이하 실험은 모두 질소 분위기 하에서 진행 하였다.

- [141] 상기 제조예 1에서 제조된 1-(2-클로로에틸)사이클로프로판-1-올(5.31 g, 44.0 mmol)을 디에틸에테르(150 mL)에 녹인 후, 이 용액에 트라이에틸아민(Et_3N , 13.4 g, 132 mmol, 3 eq)을 넣었다. 얻어진 용액에 메테인 설폰일클로라이드(MsCl , 6.05 g, 52.8 mmol, 1.2 eq)을 0°C 에서 천천히 적가하였다.
- [142] 얻어진 반응 혼합물을 2 시간 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 교반 생성물에 포화 염화암모늄 수용액(약 30 mL)을 넣어 반응을 종료하였다. 얻어진 수용액을 에틸 아세테이트(100 mL)를 이용하여 세 번 추출하여 유기층을 얻었다. 얻어진 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 세척된 생성물에 무수 황산나트륨을 첨가하여 남은 물을 제거하고 감압여과 한 후 진공 하에서 모든 용매를 제거하였다.
- [143] 용매가 제거된 생성물로부터 실리카겔을 이용한 컬럼 크로마토그래피(확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(3:1 부피비)의 혼합 용매) 정제방법을 통해 1-(2-클로로에틸)사이클로프로필 메테인설폰네이트를 연한 노란색 액체로 얻었다(7.60 g, 38.3 mmol, 수율: 87%); $R_f = 0.31$ (확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(3:1 부피비)).
- [144] 제조된 1-(2-클로로에틸)사이클로프로필 메테인설폰네이트의 ^1H NMR을 측정한 결과는 다음과 같다. 하기 실험 결과에서, ^1H -NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 400 MHz, CDCl_3)를 사용하여 측정하였고, ^{13}C NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 100 MHz, CDCl_3)을 사용하여 측정하였다.
- [145] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 3.78 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.32 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 64.1, 40.9, 39.9, 39.2, 11.8.4
- [146] (제조예 3): 4-옥사-5-싸이아스피로[2.5]옥테인
5,5-다이옥사이드(4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 5,5-dioxide, 1-4) 제조
- [147] [반응식 3]
- [148]



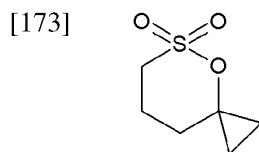
- [149]
- [150] 이하 실험은 모두 질소 분위기 하에서 진행 하였다.
- [151] 포타슘 터-부톡사이드($t\text{-BuOK}$, 8.59 g, 76.5 mmol)을 디이메틸 설폭사이드

- (DMSO, 40 mL)와 벤젠(360 mL)에 녹였다. 이 용액에 제조예 2에서 제조된 1-(2-클로로에틸)사이클로프로필 메테인설폰에이트(7.60 g, 38.3 mmol)를 벤젠(120 mL)에 녹인 용액을 천천히 적가하였다.
- [152] 얻어진 반응 혼합물을 10 시간 동안 상온에서 교반하고, 진공하에서 벤젠을 모두 제거하였다. 이어서, 얻어진 생성물에 모든 고체가 녹을 때까지 물(20 mL)을 첨가하고, 얻어진 수용액을 에틸 아세테이트(100 mL)로 세 번 추출하여 유기층을 얻었다. 얻어진 유기층을 물(20 mL)로 두 번, 포화 염화나트륨 수용액으로 차례대로 세척하였다. 세척된 생성물에 무수 황산나트륨을 넣어 남은 물을 제거하고 감압여과 한 후 진공하에서 모든 용매를 제거하였다.
- [153] 용매가 제거된 생성물로부터 실리카겔을 이용한 컬럼 크로마토그래피(확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(3:1 부피비)) 정제방법을 통해 4-옥사-5-싸이아스피로[2.5]옥테인 5,5-디옥사이드(화학식 1-4B)를 흰색 고체로 얻었다. (3.60 g, 22.2 mmol, 수율: 61%); mp = 63°C 내지 66°C Rf = 0.27 (확산 용매: 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합 용매(3:1 부피비)).
- [154] 제조된 4-옥사-5-싸이아스피로[2.5]옥테인 5,5-디옥사이드의 ¹H NMR을 측정 한 결과는 다음과 같다. 하기 실험 결과에서, ¹H-NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 400 MHz, CDCl₃)를 사용하여 측정하였고, ¹³C NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 100 MHz, CDCl₃)을 사용하여 측정하였다.
- [155] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 3.17(dd, J = 6.2, 6.2 Hz, 2H), 2.31(m, 2H), 1.82(dd, J = 6.0, 6.0 Hz, 2H), 1.22(t, J = 7.0 Hz, 2H), 0.68(t, J = 7.0 Hz, 2H);
- [156] ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): 8.0, 47.9, 30.0, 21.9, 11.6;
- [157] 이론치(Anal. Calcd for C₆H₁₀O₃S): C, 44.43; H, 6.21; O, 29.59; S, 19.77.
- [158] 실험치(Found): C, 40.47; H, 6.18; S, 19.85.
- [159] * 순환전류(Cyclic Voltammetry: CV) 특성 평가
- [160] 상기 제조예 3에서 제조된 4-옥사-5-사이아스피로[2.5]옥테인 4,4-디옥사이드 1 중량%를 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하여 첨가제 용액을 제조하였다.
- [161] 상기 첨가제 용액, 흑연 작동 전극(graphite working electrode) 및 리튬 대극(Li counter electrode)를 사용한 3전극의 순환 전류 전압(스캔 속도: 1mV/sec)을 측정하여, 그 결과를 도 2a에 나타내었다. 또한, 도 2a의 확대도를 도 2b에 나타내었다.
- [162] 1.5M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 용해시켜 참고용액을 제조하였다.
- [163] 상기 참고용액, 흑연 작동 전극(graphite working electrode) 및 리튬 대극(Li counter electrode)를 사용한 3전극의 순환 전류 전압(스캔 속도: 1mV/sec)을 측정하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [164] 도 2a 및 도 2b 및 도 3에서, cycleX는 사이클 X 횟수를 의미한다. 도 2a, 도 2b 및

도 3에 나타난 것과 같이, 제조예 3에서 제조된 첨가제를 포함하는 첨가제 용액이 높은 전위에서 반응이 일어나므로, 음극에 대한 반응성이 증가함을 알 수 있다. 또한, 도 2a 및 도 2b에 나타난 것과 같이, 첨가제 용액은 1.5V에서 분해 피크, 즉 환원 피크가 나타났음을 알 수 있고, 일반적으로 0.5V에서 환원 피크가 나타나는 에틸렌 카보네이트보다 높은 전위에서 반응이 일어나므로, 이 결과는 에틸렌 카보네이트보다 먼저 환원되는 것을 의미한다. 아울러, 도 3에 나타난 것과 같이, 전해질의 용매는 특별한 환원 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다.

- [165] * 선형 주사 전위법(linear Sweep Voltammetry: LSV)
- [166] 상기 제조예 3에서 제조된 4-옥사-5-사이아스피로[2,5]옥테인 4,4-디옥사이드 1 중량%를 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비) 용매에 첨가하여 첨가제 용액을 제조하였다.
- [167] 1.5M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 용해시켜 참고용액을 제조하였다.
- [168] 상기 첨가제 용액 및 상기 참고용액의 25°C에서의 산화전극 분해를 평가하기 위하여 선형주사전위법을 이용하여 산화전극 분극(anodic polarization)을 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 측정시, 작업 전극(working electrode)으로는 Pt 전극을, 대극(counter electrode)과 상대 전극(reference electrode)으로는 Li을 이용한 삼전극 전기화학셀을 이용하였다. 이때 스캔은 3V 내지 7V로, 1mV/sec의 속도로 진행하였다.
- [169] 도 4에 나타난 것과 같이, 제조예 3에서 제조된 첨가제를 포함하는 첨가제 용액이 참고용액보다 산화분해 전류가 크게 얻어지며, 이는 산화분해가 첨가제 용액(산화분해 시작점: 4.3V)보다 낮은 전위(4.2V)에서 시작되는 것으로서, 또한 이 결과로부터 양극에 대한 반응성이 우수함을 알 수 있다.
- [170] (실시예 1)
- [171] 1.15M LiPF₆ 리튬염을 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP) 및 프로필 프로피오네이트(PP)의 혼합 비수성 유기 용매(EC/PC/EP/PP=2/1/3/4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에, 플루오로에틸렌 카보네이트 7 중량%, 비닐렌 카보네이트 1 중량%, LiBF₄ 0.2 중량%, 숙시노니트릴 2 중량% 및 헥산 트리시아나이드 2 중량%를 첨가하고, 제조예 3에서 제조된 상기 화학식 1-4B로 표현되는 제1 첨가제 1 중량%를 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[172] [화학식 1-4B]



[174] (실시예 2)

- [175] 프로판설통 제2 첨가제를 더욱 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [176] 즉, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 전해질은 1.15M LiPF₆ 리튬염을 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP) 및 프로필 프로피오네이트(PP)의 혼합 비수성 유기 용매(EC/PC/EP/PP=2/1/3/4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에, 플루오로에틸렌 카보네이트 7 중량%, 비닐렌 카보네이트 1 중량%, LiBF₄ 0.2 중량%, 숙시노니트릴 2 중량% 및 헥산 트리시아나이드 2 중량%를 첨가하고, 제조예 3에서 제조된 상기 화학식 1-4B로 표현되는 제1 첨가제 1 중량% 및 프로판 설통 2 중량%를 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조한 것이다.
- [177] (비교예 1)
- [178] 제조예 3에서 제조된 상기 화학식 1-4B로 표현되는 제1 첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [179] 즉, 비교예 1의 전해질은 1.15M LiPF₆ 리튬염을 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP) 및 프로필 프로피오네이트(PP)의 혼합 비수성 유기 용매(EC/PC/EP/PP=2/1/3/4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에, 플루오로에틸렌 카보네이트 7 중량%, 비닐렌 카보네이트 1 중량%, LiBF₄ 0.2 중량%, 숙시노니트릴 2 중량% 및 헥산 트리시아나이드 2 중량%를 첨가하여 제조한 것이다.
- [180] (비교예 2)
- [181] 제조예 3에서 제조된 상기 화학식 1-4B로 표현되는 제1 첨가제 대신에, 프로판설통을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [182] 즉, 비교예 1의 전해질은 1.15M LiPF₆ 리튬염을 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP) 및 프로필 프로피오네이트(PP)의 혼합 비수성 유기 용매(EC/PC/EP/PP=2/1/3/4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에, 플루오로에틸렌 카보네이트 7 중량%, 비닐렌 카보네이트 1 중량%, LiBF₄ 0.2 중량%, 숙시노니트릴 2 중량% 및 헥산 트리시아나이드 2 중량%를 첨가하고, 프로판설통 1 중량%를 첨가하여 제조한 것이다.
- [183] * 전지 제조
- [184] LiCoO₂ 양극 활물질 96 중량%, 케첸 블랙 도전제 2 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 2 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄박에 코팅, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.
- [185] 흑연 음극 활물질 96 중량%, 케첸 블랙 도전제 2 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 2 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질

슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 구리박에 코팅, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[186] 제조된 양극, 음극 및 상기 실시예 1 및 2와, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 전해질을 이용하여, 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액 주액량은 5.8g을 사용하였다.

[187] 제조된 실시예 1과 비교예 1 및 2의 전해액을 이용한 리튬 이차 전지의 저항을 측정하여, 그 결과를 도 5의 (A)에 나타내었다. 또한, 저항을 측정한 전지를 60°C에서 21일간 보존한 후, 저항을 측정하고, 그 결과를 도 5의 (B)에 나타내었다. 또한, 5의 (A) 및 도 (B)에 나타난 것과 같이, 고온(60°C)에서 21일간 저장한 후, 실시예 1의 저항 증가가 비교예 1 및 2에 대하여 매우 작음을 알 수 있다. 이 결과로부터, 상기 화학식 7의 첨가제를 포함하는 전해질을 사용하는 경우, 고온 저장시 저항이 증가되는 것을 현저하게 억제할 수 있음을 알 수 있으며, 특히 프로판설통보다도 효과적으로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[188] 아울러, 제조된 실시예 1 및 비교예 1과 2의 리튬 이차 전지의 OCV(Open Circuit Voltage, V) 및 내부 저항(Internal resistance: IR, mΩ)을 각각 측정하고, 이 전지를 60°C에서 21일간 보존한 후, OCV 및 내부 저항을 각각 측정하였다. 60°C에서 21일간 보존 전, 결과에 대한 보존 후 결과의 변화율(%)을 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 전지의 보존 전 전지 두께(mm), 이 전지를 60°C에서 21일간 저장하면서, 7일 후, 14일 후, 21일 후의 전지 두께(mm)를 측정하여, 초기 두께에 대한, 두께 증가율(%)을 계산하여, 그 결과 중, 21일 후의 두께 증가율(%)을 하기 표 1에 함께 나타내었고, 7일 후, 14일 후, 21일 후의 결과를 도 6에 나타내었다.

[189] [Table 1]

	OCV	IR	두께 증가율
비교예 2	-2.2%	20.8%	3.0%
비교예 1	-2.5%	21.8%	3.3%
실시예 1	-1.9%	18.4%	2.2%

[190] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 전해질을 이용한 전지의 OCV 감소율이 비교예 1 및 2보다 작고, IR 및 두께 증가율 또한 비교예 1 및 2보다 작음을 알 수 있다.

[191] 또한, 도 6에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 전해질을 이용한 전지의 고온 저장 두께 증가율이 비교예 1 및 2보다 작음을 알 수 있다.

[192] 아울러, 제조된 실시예 1 및 2와 비교예 1의 전해액을 이용한 리튬 이차 전지의 OCV, 내부 저항 및 전지 두께를 각각 측정하고, 이 전지를 60°C에서 35일간 보존한 후, OCV, 내부 저항 및 전지 두께를 각각 측정하였다.

[193] 60°C에서 21일간 보존 전의 결과를 하기 표 2에 나타내었고, 이 결과에 대한

보존 후 결과의 변화율(%)을 계산하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[194] [Table 2]

	초기			35일 후		
	OCV(V)	IR(mΩ)	전지 두께(mm)	OCV	IR	전지 두께 증가율
비교예 1	4.37	20.29	4.91	-3.1%	24.2%	23.8%
실시예 1	4.34	20.73	4.89	-2.4%	21.1%	7.7%
실시예 2	4.34	20.65	4.91	-2.3%	22.5%	2.4%

[195] 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 및 2의 전해질을 이용한 전지의 OCV 감소율이 비교예 1보다 작고, IR 및 두께 증가율 또한 비교예 1보다 작음을 알 수 있다. 특히, 상기 화학식 7의 제1 첨가제 및 프로판설통 제2 첨가제를 모두 포함하는 실시예 2의 전해질을 이용한 전지의 OCV 감소율이 가장 작고, 전지 두께 증가율이 현저하게 낮은 결과가 얻어졌음을 알 수 있다.

[196] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

[청구항 1]

비수성 유기 용매;

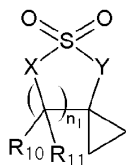
리튬염; 및

하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를

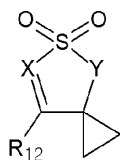
포함하는 제1 첨가제를 포함하는

리튬 이차 전지용 전해질.

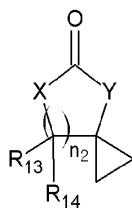
[화학식 1]



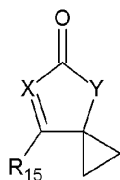
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

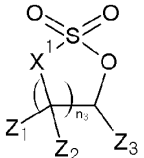


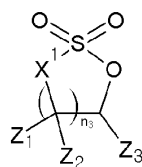
(상기 화학식 1 내지 4에서,

X는 O, S 또는 CR_aR_b이고, R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,

Y는 O, S 또는 CR_cR_d이고, R_c 및 R_d는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알케닐기이고,

R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알케닐기이고,

- n_1 및 n_2 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수임)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 첨가제의 함량은 전해질 전체 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 3 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 첨가제는 상기 화학식 1로 표현되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전해질은 하기 화학식 5로 표현되는 제2 첨가제를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [화학식 5]
- 
- (상기 화학식 5에서,
 X' 은 CR_eR_f 이고, R_e 및 R_f 는 서로 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,
 Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 비닐기이고
 Z_3 은 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,
 n_3 은 1 내지 3의 정수임)
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 제2 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 전해질은 하기 화학식 5로 표현되는 제2 첨가제를 더욱 포함하며,
상기 제1 첨가제와 상기 제2 첨가제의 중량비는 1 : 1 중량비 내지 1 : 10 중량비인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [화학식 5]



(상기 화학식 5에서,

X_1 은 CR_eR_f 이고, R_e 및 R_f 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,

Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로 수소; 치환 또는 치환되지 않은 알킬기; 또는 비닐기이고

Z_3 은 수소; 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬기이고,

n_3 은 1 내지 3의 정수임)

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 숙시노니트릴, 헥산 트리시아나이드, $LiBF_4$ 또는 이들의 조합인 제3 첨가제를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

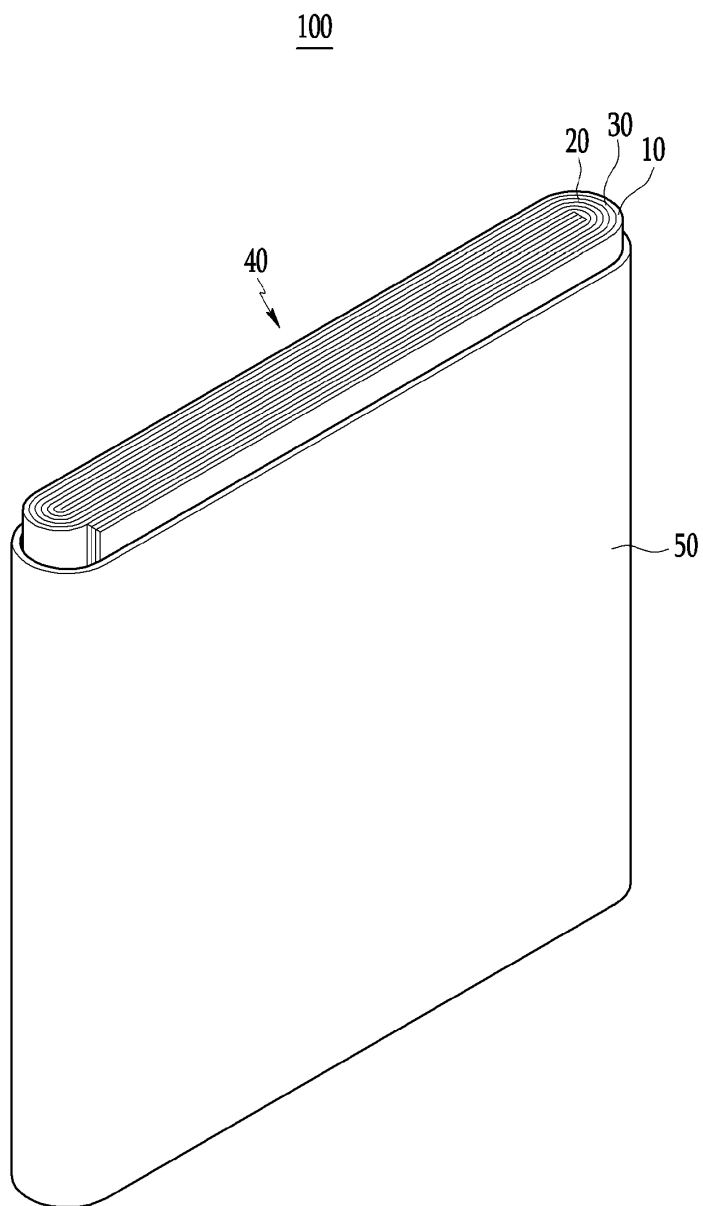
[청구항 9]

음극 활물질을 포함하는 음극;

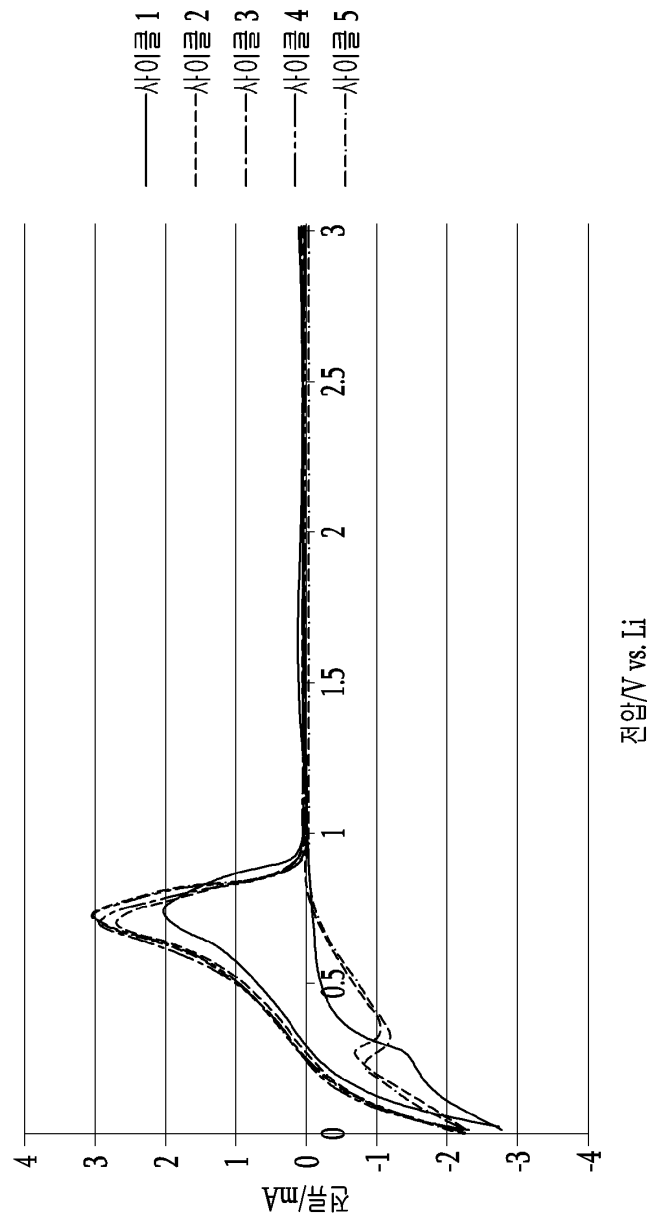
양극 활물질을 포함하는 양극; 및

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

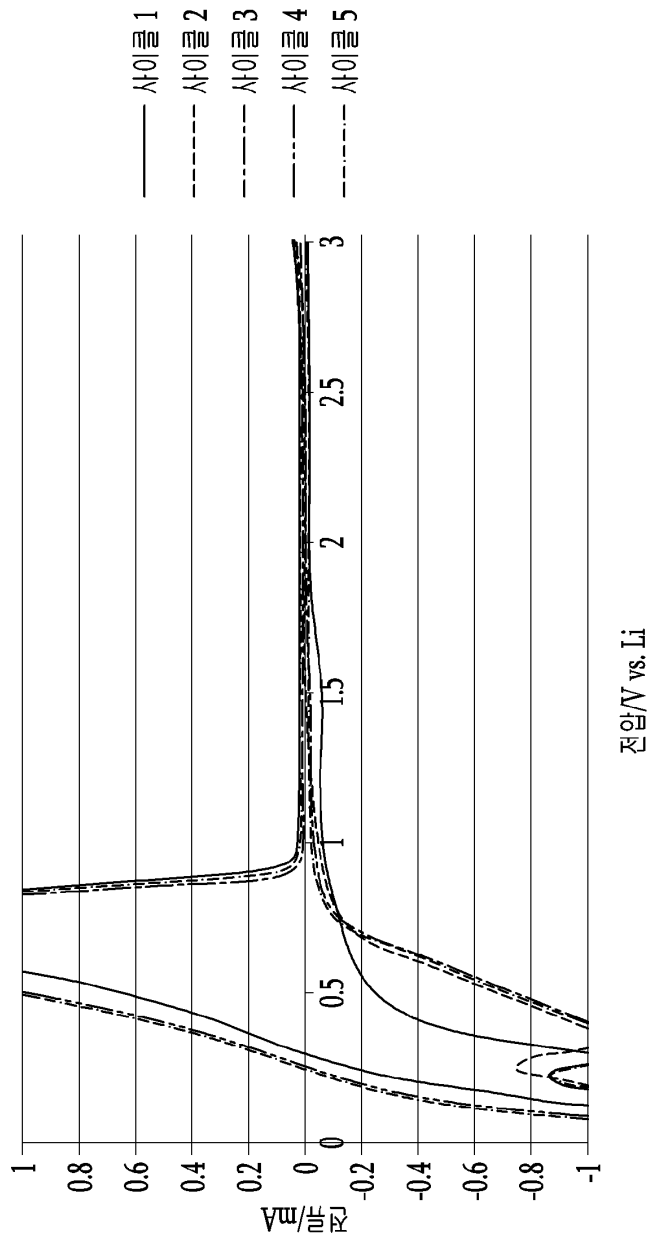
[Fig. 1]



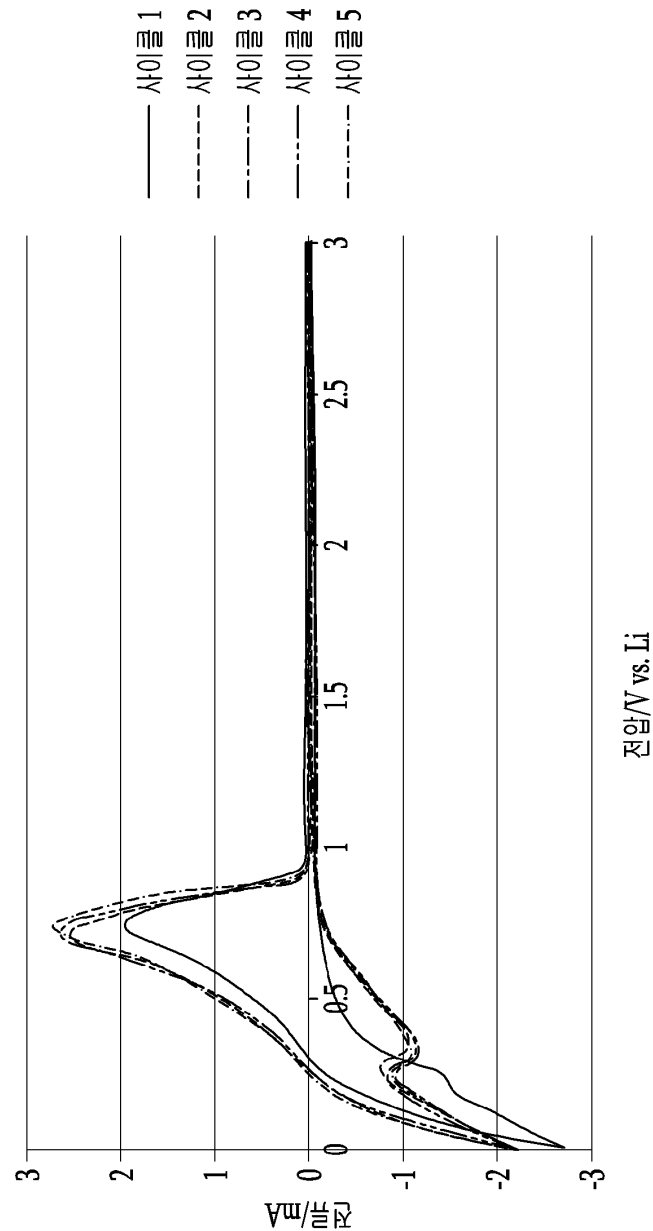
[Fig. 2a]



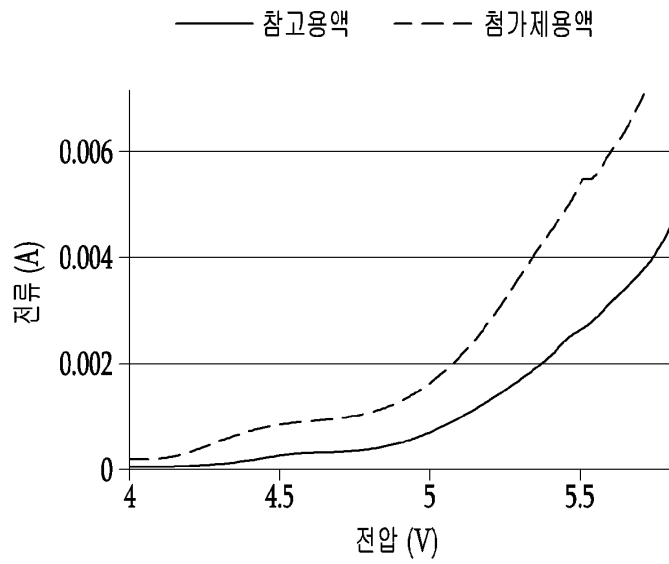
[Fig. 2b]



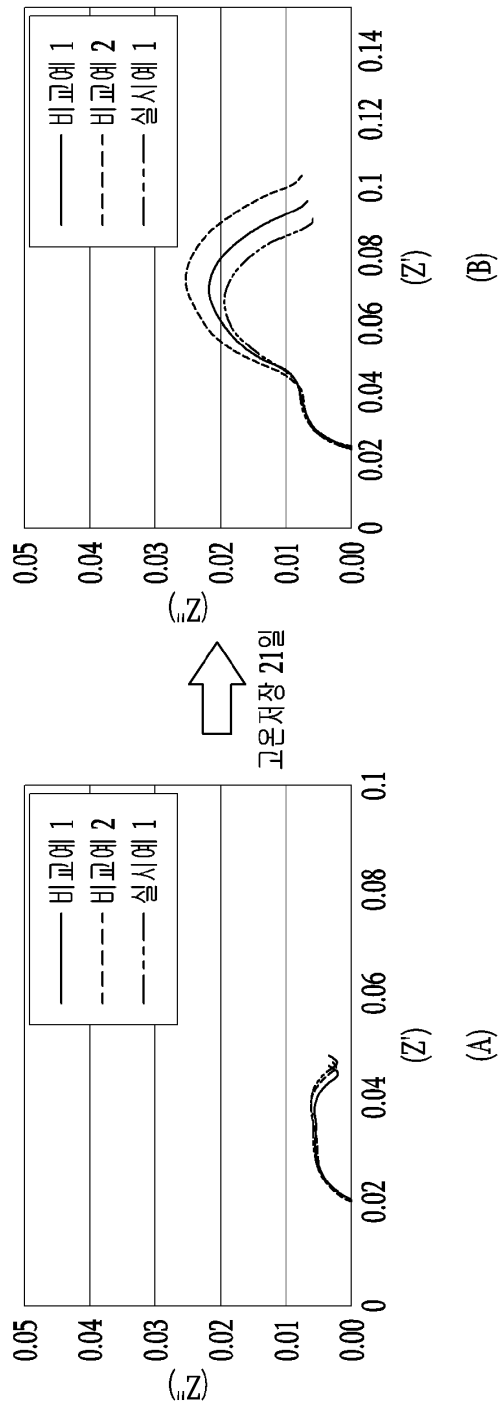
[Fig. 3]



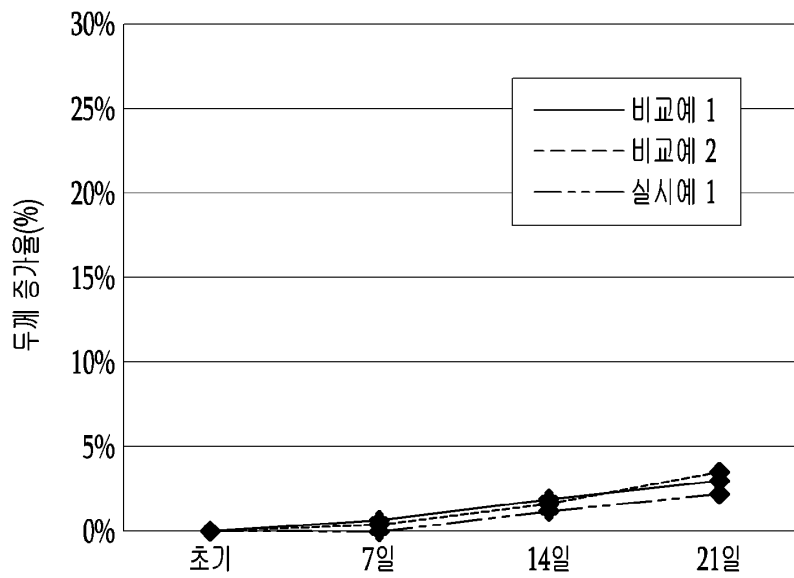
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</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 10/0525; C07D 317/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; C07D 303/27 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: non-aqueous organic solvent, lithium salt, additive, chemical formula, lithium 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	KR 10-2015-0117176 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2015 See paragraphs [0043]-[0093]; and claim 1.	1-4,8,9
Y		5-7
Y	KR 10-2013-0054127 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2013 See paragraphs [0059]-[0068]; and claim 1.	5-7
A	KR 10-2016-0036811 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraph [0014]; and claims 1-12.	1-9
A	JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 24 December 2010 See paragraph [0024]; and claims 1-11.	1-9
A	JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 February 2014 See paragraph [0009]; and claims 1-16.	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)		Date of mailing of the international search report 02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Soonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0117176 A	19/10/2015	CN 104979585 A	14/10/2015
		EP 2930777 A1	14/10/2015
		JP 2015-201426 A	12/11/2015
		US 2015-0295275 A1	15/10/2015
		US 9620818 B2	11/04/2017
KR 10-2013-0054127 A	24/05/2013	CN 103107360 A	15/05/2013
		EP 2592676 A1	15/05/2013
		EP 2592676 B1	26/08/2015
		JP 2013-105745 A	30/05/2013
		JP 2017-126579 A	20/07/2017
		JP 6176819 B2	09/08/2017
		KR 10-1733737 B1	08/05/2017
		US 2013-0122378 A1	16/05/2013
		US 9203108 B2	01/12/2015
KR 10-2016-0036811 A	05/04/2016	KR 10-1775763 B1	06/09/2017
JP 2010-287564 A	24/12/2010	JP 5197668 B2	15/05/2013
		TW 201044670 A	16/12/2010
		TW 1385838 B	11/02/2013
		US 2010-0316915 A1	16/12/2010
		US 8377587 B2	19/02/2013
JP 2014-026885 A	06/02/2014	JP 5921982 B2	24/05/2016
		US 2015-0132639 A1	14/05/2015
		WO 2014-017464 A1	30/01/2014

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/012092

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/0525; C07D 317/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; C07D 303/27

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: 비수성 유기 용매, 리튬염, 첨가제, 화합식, 리튬 이차 전지용 전해질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0117176 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.10.19 단락 [0043]-[0093]; 및 청구항 1 참조.	1-4, 8, 9
Y		5-7
Y	KR 10-2013-0054127 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.05.24 단락 [0059]-[0068]; 및 청구항 1 참조.	5-7
A	KR 10-2016-0036811 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.05 단락 [0014]; 및 청구항 1-12 참조.	1-9
A	JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 2010.12.24 단락 [0024]; 및 청구항 1-11 참조.	1-9
A	JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 2014.02.06 단락 [0009]; 및 청구항 1-16 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 02월 02일 (02.02.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 02월 02일 (02.02.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0117176 A	2015/10/19	CN 104979585 A EP 2930777 A1 JP 2015-201426 A US 2015-0295275 A1 US 9620818 B2	2015/10/14 2015/10/14 2015/11/12 2015/10/15 2017/04/11
KR 10-2013-0054127 A	2013/05/24	CN 103107360 A EP 2592676 A1 EP 2592676 B1 JP 2013-105745 A JP 2017-126579 A JP 6176819 B2 KR 10-1733737 B1 US 2013-0122378 A1 US 9203108 B2	2013/05/15 2013/05/15 2015/08/26 2013/05/30 2017/07/20 2017/08/09 2017/05/08 2013/05/16 2015/12/01
KR 10-2016-0036811 A	2016/04/05	KR 10-1775763 B1	2017/09/06
JP 2010-287564 A	2010/12/24	JP 5197668 B2 TW 201044670 A TW I385838 B US 2010-0316915 A1 US 8377587 B2	2013/05/15 2010/12/16 2013/02/11 2010/12/16 2013/02/19
JP 2014-026885 A	2014/02/06	JP 5921982 B2 US 2015-0132639 A1 WO 2014-017464 A1	2016/05/24 2015/05/14 2014/01/30

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau
(43) International Publication Date
May 17, 2018 (17.05.2018)

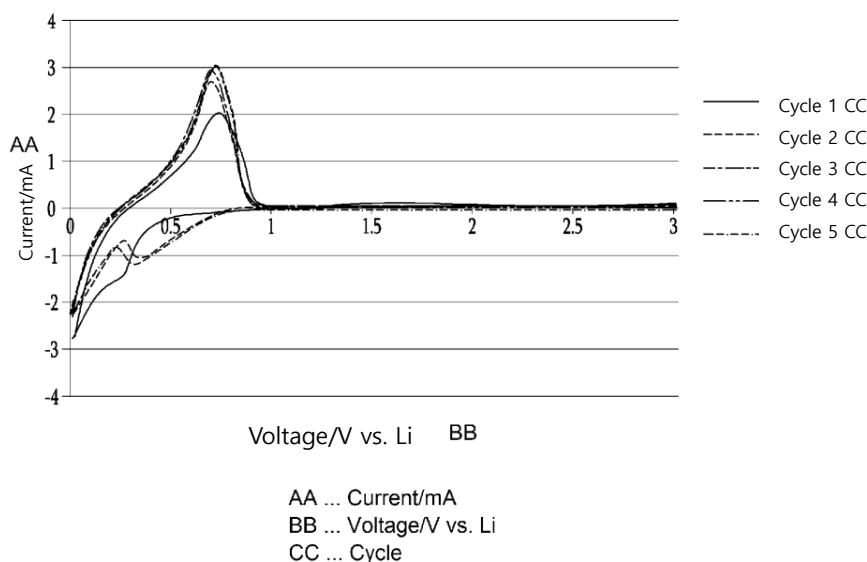


(10) International Publication Number
WO2018/088743 A1

- (51) International Patent Classification
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
- (21) International Application Number:
PCT/KR2017/012092 (81)
- (22) International Application Date: October 30, 2017
(30.10.2017)
- (25) Filing Language: Korean
- (26) Publication Language: Korean
- (30) Priority Data:
10-2016-0148229 November 8, 2016 (08.11.2016) KR
- (71) Applicant: Samsung SDI Co., Ltd.
(**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR];
17084 150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si,
Gyeonggi-do (KR)
- (72) Inventors:
Byungbong Choi (CHOI, Hyunbong); 17084, 150-20
Gongse-ro Giheung-gu Yongin-si Gyeonggi-do (KR)
Aeran Kim (KIM, Aeran); 17084, 150-20 Gongse-ro
Giheung-gu Yongin-si Gyeonggi-do (KR)
Woo Cheol Shin (SHIN, Woo Cheol); 17084, 150-20
Gongse-ro Giheung-gu Yongin-si Gyeonggi-do (KR)
Jeongmin Shin (SHIN, Jeongmin); 17084, 150-20
Gongse-ro Giheung-gu Yongin-si Gyeonggi-do (KR)
- (74) Agent: PANKOREA Patent and Law Firm (**PANKOREA
PATENT AND LAW FIRM**); 06234 13F, 70 Nonhyeon-ro
85-gil, Gangnam-gu, Seoul-si (KR).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated for every kind
of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated for every kind
of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM and
ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ and TM),
Europe (AL, AT, BE, GB, 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

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

(54) Title of Invention: Electrolyte for lithium secondary battery, and lithium secondary battery comprising the same.



(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery comprising the same, the electrolyte comprising: a non-aqueous organic solvent; a lithium salt; and a first additive represented by a specific chemical formula.

(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery comprising the same, the electrolyte comprising: a non-aqueous organic solvent; a lithium salt; and a first additive represented by a specific chemical formula.

[Continued on next page]

WO 2018/088743 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

-- with international search report (Article 21(3) of the Treaty)

SPECIFICATION

Title of the Invention: Electrolyte for lithium secondary battery, and lithium secondary battery comprising the same

TECHNICAL FIELD

[1] The present subject matter is related, to electrolyte for lithium secondary battery, and lithium secondary battery comprising the same.

BACKGROUND TECHNOLOGY

[2] Lithium secondary batteries are receiving attention as power sources for various electronic devices due to their high discharge voltage and energy density.

[3] As the cathode active material for lithium secondary batteries, oxides composed of lithium and transition metals, which have a structure capable of lithium-ion intercalation, such as LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), are mostly used.

[4] For the anode active material, various carbon-based materials, including synthetic and natural graphite, and hard carbon, which are capable of lithium insertion/extraction, are primarily used.

[5] An organic solvent in which a lithium salt is dissolved is utilized as the electrolyte for lithium secondary batteries.

[6] Recently, there has been a demand for higher voltage and higher capacity in lithium secondary batteries. However, in such cases, gas generation within the battery can occur, leading to reduced battery reliability and performance. To suppress this gas generation, the application of propane sultone as an additive in the electrolyte has been studied. However, since propane sultone can cause cancer and is thus a regulated substance, its use is limited to less than 0.1 wt% of the total battery weight, which is insufficient to achieve a sufficient gas suppression effect.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Technical Problem

[7] One embodiment provides an electrolyte for lithium secondary batteries that is high-capacity, long-lasting, high-output, and harmless to the human body.

[8] Another embodiment provides a lithium secondary battery that includes the aforementioned electrolyte.

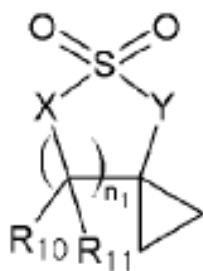
Solution to the Problem

[9] According to one embodiment, an electrolyte for lithium secondary batteries is provided, which includes a non-aqueous organic solvent; a lithium salt; and a first additive that includes at least one compound represented

by Chemical Formulas 1 to 4.

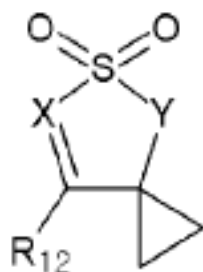
[10] [Chemical Formula 1]

[11]



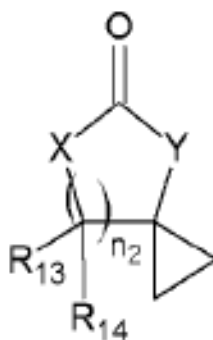
[12] [Chemical Formula 2]

[13]



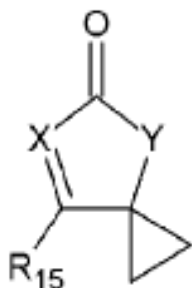
[14] [Chemical Formula 3]

[15]



[16] [Chemical Formula 4]

[17]



[18] (In Chemical Formulas 1 to 4,

[19] X is O, S, or CR_aR_b, where R_a and R_b are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[20] Y is O, S, or CR_cR_d, where R_c and R_d are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a substituted or unsubstituted alkynyl group;

[21] R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ and R₁₅ are independent to each other and are hydrogen, or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a substituted or unsubstituted alkynyl group;

[22] and n₁ and n₂ are independent to each other and an integer from 1 to 3.)

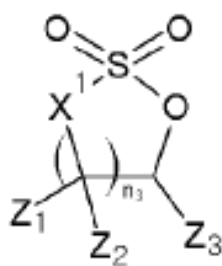
[23] The content of the first additive may be from 0.1 wt% to 10 wt% relative to the total weight of the electrolyte, and may be from 0.5 wt% to 3 wt%.

[24] The first additive may be represented by Chemical Formula 1.

[25] The electrolyte may further include a second additive represented by Chemical Formula 5.

[26] [Chemical Formula 5]

[27]



[28] (In Chemical Formula 5 above,

[29] X¹ is CR_eR_f, where R_e and R_f are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[30] Z₁ and Z₂ are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a vinyl group.

[31] Z₃ is hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group,

[32] n₃ is an integer from 1 to 3.)

[33] The content of the second additive may be from 0.1 wt% to 10 wt% relative to the total weight of the electrolyte.

[34] The weight ratio of the first additive to the second additive may be from 1:1 to 1:10.

[35] The electrolyte may further comprise a third additive, such as fluoroethylene carbonate, vinylene carbonate, succinonitrile, hexame tricyanide, LiBF₄ or a combination thereof.

[36] In another embodiment, the present invention provides a lithium secondary battery comprising an anode comprising an anode active material; a cathode comprising a cathode active material; and a non-aqueous organic solvent, a lithium salt and the aforementioned electrolyte.

[37] The specific features of other embodiments are included in the detailed description below.

Effects of the Invention

[38] According to one embodiment of the present invention, the electrolyte for lithium secondary batteries can

improve overcharge characteristics and raise the onset temperature of interface reactions for the cathode.

Brief Description of the Drawings

[39] Fig. 1 is a simplified diagram of a lithium secondary battery according to one embodiment of the present invention.

[40] Fig. 2a is a graph showing the CV(cyclic voltammetry) results of a additive solution containing the first additive prepared in Preparation Example 3.

[41] Fig. 2b is an enlarged view of Fig. 2a.

[42] Fig. 3 is a graph showing the CV results of a reference solution comprising a combination of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate with 1.5M LiPF₆.

[43] Fig. 4 is a graph showing the room temperature LSV(linear sweep voltammetry) results of a reference solution and the solution containing the additive.

[44] Fig. 5 is a graph showing the measured resistance (A) before storing the batteries manufactured according to Embodiment 1, Comparative Examples 1 and 2 at a high temperature and (B) after storing the same at a high temperature.

[45] Fig. 6 is a graph showing the thickness increase rate measured after high-temperature storage of batteries manufactured according to Embodiment 1, Comparative Examples 1 and 2.

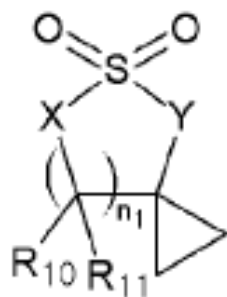
Best Mode for Carrying Out the Invention

[46] Hereinafter, the embodiments of the present invention will be described in detail. However, these examples are presented for illustrative purposes only and should not be construed as limiting the present invention. The present invention will be defined by the scope of the appended claims.

[47] In one embodiment, the present invention provides an electrolyte for lithium secondary batteries comprising a non-aqueous organic solvent, a lithium salt, and at least one first additive selected from the compounds represented by Chemical Formulas 1 to 4.

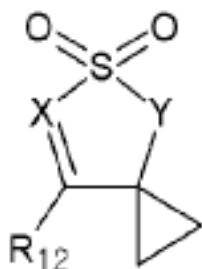
[48] [Chemical Formula 1]

[49]



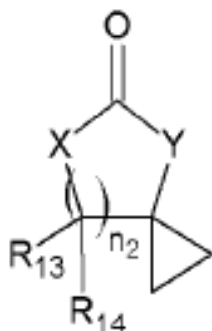
[50] [Chemical Formula 2]

[51]



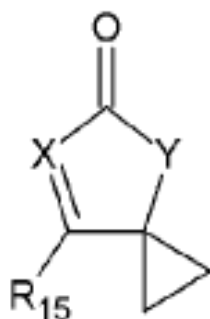
[52] [Chemical Formula 3]

[53]



[54] [Chemical Formula 4]

[55]



[56] In Chemical Formulas 1 to 4,

[57] X is O, S, or CR_aR_b , where R_a and R_b are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[58] Y is O, S, or CR_cR_d , where R_c and R_d are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a substituted or unsubstituted alkynyl group;

[59] R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} and R_{15} are independent to each other and are hydrogen, or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[60] and n_1 and n_2 are independent to each other and an integer from 1 to 3.

[61] In one embodiment, the carbon number in the alkyl group or alkenyl group may be from C1 to C10, or may be from C1 to C3. The aforementioned alkyl group may be linear or branched. In substituted alkyl groups and alkenyl groups, the substituent may be a halogen such as fluorine.

[62] In one embodiment, the first additive may be represented by Chemical Formula 1.

[63] The aforementioned first additive can effectively inhibit gas generation that may occur during charge and discharge of the battery or during high-temperature storage, and it can also effectively suppress the resulting increase in resistance. In particular, the first additive, as expressed by Chemical Formulas 1 to 4, contains a cyclopropane functional group. During charge and discharge or high-temperature storage, this cyclopropane functional group undergoes reduction and decomposition to form a vinyl group, and this vinyl group undergoes polymer reaction (polymerization) to form a robust film (SEI film) on the cathode surface. As the film forms on the cathode surface, it can suppress the collapse of the SEI (solid electrolyte interphase) film on the cathode, thereby inhibiting gas generation.

[64] Furthermore, the first additive, as expressed by Chemical Formulas 1 to 4, comprises a SO_2 or CO functional group, which enables the formation of a high-temperature resistant solid electrolyte interface (SEI) film during high-temperature storage, thereby suppressing the problem of increased resistance during high-temperature storage.

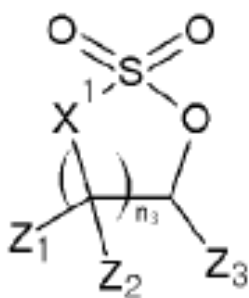
[65] Moreover, since the first additive is a compound harmless to the human body, it can be appropriately used in the manufacture of actual batteries.

[66] The content of the first additive may be from 0.1 wt% to 10 wt% relative to the total weight of the electrolyte, or may be from 0.5 wt% to 3 wt%. When the content of the first additive falls within this range, effective suppression of gas generation and resistance increase can be achieved.

[67] In one embodiment, the electrolyte may further comprise the second additive represented by Chemical Formula 5.

[68] [Chemical Formula 5]

[69]



[70] In the above Chemical Formula 5,

[71] X^1 is CR_eR_f , where R_e and R_f are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[72] Z_1 , Z_2 and Z_3 are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

[73] and n_1 is an integer from 1 to 3.

[74] In one embodiment, the carbon number of the alkyl group or alkenyl group or vinyl group may be from C1 to C10, or may be from C1 to C3. The aforementioned alkyl group may be linear or branched. In substituted alkyl groups and vinyl groups, the substituent may be a halogen such as fluorine.

[75] The content of the second additive may be from 0.1 wt% to 5 wt% relative to the total weight of the

electrolyte, or may be from 1 wt% to 3 wt%. When the content of the second additive falls within this range, effective suppression of resistance increase within batteries can be achieved.

[76] When the electrolyte further comprises the second additive, the weight ratio of the first additive to the second additive may be from 1:1 to 1:10, or may be from 1:1 to 1:3. When the mixing ratio of the first additive and the second additive falls within this range, the high-temperature lifecycle characteristics become more excellent, and the effect of reducing gas generation is also more superior.

[77] The electrolyte may further comprise a third additive, such as fluoroethylene carbonate, vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, succinonitrile, hexame tricyanide, LiBF_4 or a combination thereof. When further comprising the third additive, the content of the third additive may be from 1 wt% to 3 wt% relative to the total weight of the electrolyte. Using the third additive in this range can more effectively suppress the increase in battery resistance. If the third additive is used in excess of this amount, the battery resistance may significantly increase, leading to a rapid decline in lifecycle characteristics, which is undesirable.

[78] The non-aqueous organic solvent serves as a medium through which ions involved in the electrochemical reactions of the battery can move.

[79] The non-aqueous organic solvent can include carbonate-based, ester-based, ether-based, ketone-based, alcohol-based, or aprotic solvents.

[80] Examples of carbonate-based solvents include dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), dipropyl carbonate (DPC), methylpropyl carbonate (MPC), ethylpropyl carbonate (EPC), methylethyl carbonate (MEC), ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), and butylene carbonate (BC). The aforementioned ester-based solvents can include methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, dimethyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, propyl propionate, γ -butyrolactone, decanolide (decanolide), valerolactone, mevalonolactone (mevalonolactone), and caprolactone (caprolactone).

[81] Examples of ether-based solvents include dibutyl ether, tetraglyme, diglyme, dimethoxyethane, 2-methyltetrahydrofuran, and tetrahydrofuran. Ketone-based solvents can include cyclohexanone.

[82] Alcohol-based solvents can include ethyl alcohol and isopropyl alcohol. Aprotic solvents can include nitriles such as T-CN (where T is a hydrocarbon group with 2 to 20 carbon atoms in a linear, branched, or cyclic structure, which may include a double-bond cyclic or an ether bond), amides such as dimethylformamide, dioxolanes such as 1,3-dioxolane, and sulfolanes.

[83] The non-aqueous solvent can be used alone or in combination with one or more other solvents. When using a combination of solvents, the mixing ratio can be appropriately adjusted according to the desired battery performance, which is well understood by those skilled in the art.

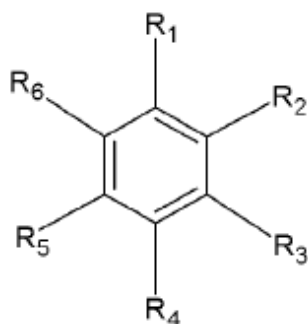
[84] Furthermore, in the case of carbonate-based solvents, it is preferable to use a mixture of cyclic (cyclic) carbonates and chain (chain) carbonates. Mixing cyclic carbonates and chain carbonates in a volume ratio of 1:1 to 1:9 can result in superior electrolyte performance.

[85] The non-aqueous organic solvent may further comprise an aromatic hydrocarbon-based organic solvent in addition to the carbonate-based solvent. In this case, the carbonate-based solvent and the aromatic hydrocarbon-based organic solvent may be mixed in a volume ratio of 1:1 to 30:1.

[86] The aromatic hydrocarbon-based organic solvent can be an aromatic hydrocarbon compound represented by Chemical Formula 6.

[87] [Chemical Formula 6]

[88]



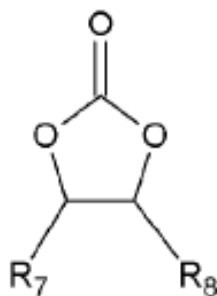
[89] (In the Chemical Formula 6 above, R₁ to R₆ are either identical or different and can be selected from a group comprising hydrogen, halogen, alkyl groups with the carbon number 1 to 10, haloalkyl groups, or combinations thereof.)

[90] Specific examples of the aromatic hydrocarbon-based organic solvent include benzene, fluorobenzene, 1,2-difluorobenzene, 1,3-difluorobenzene, 1,4-difluorobenzene, 1,2,3-trifluorobenzene, 1,2,4-trifluorobenzene, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, iodobenzene, 1,2-diiodobenzene, 1,3-diiodobenzene, 1,4-diiodobenzene, 1,2,3-triiodobenzene, 1,2,4-triiodobenzene, toluene, fluorotoluene, 2,3-difluorotoluene, 2,4-difluorotoluene, 2,5-difluorotoluene, 2,3,4-trifluorotoluene, 2,3,5-trifluorotoluene, chlorotoluene, 2,3-dichlorotoluene, 2,4-dichlorotoluene, 2,5-dichlorotoluene, 2,3,4-trichlorotoluene, 2,3,5-trichlorotoluene, iodotoluene, 2,3-diiodotoluene, 2,4-diiodotoluene, 2,5-diiodotoluene, 2,3,4-triiodotoluene, 2,3,5-triiodotoluene, xylene, and combinations thereof and can be selected from a group comprising the same.

[91] The electrolyte for the lithium secondary battery may further comprise an ethylene carbonate compound of Chemical Formula 7 to improve battery life.

[92] [Chemical Formula 7]

[93]



[94] (In the Chemical Formula 7 above, R₇ and R₈ are each independently selected from the group comprising hydrogen, halogen group, cyano group (CN), nitro group (NO₂), and a fluorinated alkyl group having a carbon number 1 to 5. At least one of R₇ and R₈ is selected from the group comprising halogen group, cyano group (CN), nitro group (NO₂), and a fluorinated alkyl group having a carbon number 1 to 5. However, R₇ and R₈ are not both hydrogen.)

[95] Representative examples of the ethylene carbonate compound include difluoroethylene carbonate,

chloroethylene carbonate, dichloroethylene carbonate, bromoethylene carbonate, dibromoethylene carbonate, nitroethylene carbonate, cyanoethylene carbonate, and fluoroethylene carbonate. When such life-extending additives are further used, the amount used can be appropriately adjusted.

[96] The lithium salt is dissolved in the organic solvent, acting as a source of lithium ions within the battery, enabling the basic operation of the lithium secondary battery, and facilitating the movement of lithium ions between the cathode and anode. Representative examples of such lithium salts include LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)_{2y+1}$ (here, x and y are natural numbers; for example, an integer from 1 to 20.), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (lithium bis(oxalato) borate: LiBOB). One or two or more selected from the group comprising the same can be included in the supporting (supporting) electrolyte salt. The lithium salt concentration is preferably in the range of 0.1M to 2.0M. When the concentration of the lithium salt falls within this range, the electrolyte exhibits appropriate conductivity and viscosity, leading to excellent electrolyte performance and effective lithium-ion movement.

[97] Another embodiment provides a lithium secondary battery including the electrolyte, a cathode, and an anode.

[98] The cathode includes a current collector and a cathode active material layer formed on the current collector, containing a cathode active material.

[99] In the cathode active material layer, the cathode active material can be a compound capable of reversible intercalation and deintercalation of lithium (lithiated intercalation compound). Specifically, one or more of the composite oxides of lithium and a metal selected from cobalt, manganese, nickel, and combinations thereof can be used. More specific examples include compounds represented by any one of the following chemical formulas:

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b$

$\text{D}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5)$; QO_2 , QS_2 , LiQS_2 , V_2O_5 , LiV_2O_5 , LiZO_2 , LiNiVO_4 , $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $\text{Li}_a\text{FePO}_4(0.90 \leq a \leq 1.8)$

[100] In the above chemical formula, A is selected from the group comprising Ni, Co, Mn, and combinations thereof; X is selected from the group comprising Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, rare-earth elements and combinations thereof; D is selected from the group comprising O, F, S, P, and combinations thereof; E is selected from the group consisting of Co, Mn, and combinations thereof; T is selected from the group comprising F, S, P, and combinations thereof; G is selected from the group comprising Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, and

combinations thereof; Q is selected from the group consisting of Ti, Mo, Mn, and combinations thereof; Z is selected from the group comprising Cr, V, Fe, Sc, Y, and combinations thereof; and J is selected from the group comprising V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, and combinations thereof.

[101] Certainly, the material having a coating layer on the surface of this compound can be used, or one can use the compound with other compounds having a coating layer. This coating layer may include at least one coating element compound selected from the group comprising oxides of coating elements, hydroxides of coating elements, oxyhydroxides of coating elements, hydroxycarbonates of coating elements, and combinations thereof. These coating layers include compounds that can be amorphous or crystalline. The coating elements included in the coating layer can be selected from Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, or mixtures thereof. As long as the coating formation process does not adversely affect the physical properties of the cathode active materials by utilizing such elements to the aforementioned compounds (e.g., spray coating, dipping, etc.), any coating methods can be used, which are well understood by those skilled in the art, and detailed descriptions will be omitted as they are well known in the field.

[102] In the cathode above, the content of the cathode active material may be 90 wt% to 98 wt% relative to the total weight of the cathode active material.

[103] In one embodiment, the cathode active material layer may further comprise a binder and a conductive agent. In this case, the content of the binder and the conductive agent may each be 1 wt% to 5 wt% relative to the total weight of the cathode active material layer.

[104] The binder adheres well to the particles of the cathode active material, and also takes the role to adhere the particles of the cathode active material to the current collector. Typical examples include but not limited to polymers such as polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, diacetyl cellulose, polyvinyl chloride, carboxylated polyvinyl chloride, polyvinyl fluoride, ethylene oxide polymer, polyvinylpyrrolidone, polyurethane, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, styrene-butadiene rubber, acrylated styrene-butadiene rubber, epoxy resin, and nylon.

[105] The conductive agent, used to impart conductivity to the electrode, can be any electron-conductive material that does not cause chemical changes in the assembled battery. Examples of conductive agents include: carbon-based materials such as natural graphite, artificial graphite, carbon black, acetylene black, Ketjen black, and carbon fibers; metal-based materials such as metal powders or metal fibers of copper, nickel, aluminum, and silver; conductive polymers such as polyphenylene derivatives; or conductive materials comprising mixtures thereof.

[106] The current collector can be an aluminum foil, nickel foil, or combinations thereof, but it is not limited to these.

[107] The anode comprises a current collector and an anode active material layer formed on this current collector, which includes an anode active material.

[108] The anode active material can be a material that can reversibly intercalate/deintercalate lithium ions, lithium metal, alloys of lithium metal, materials that can be doped and dedoped with lithium, or transition metal oxides.

[109] Materials that can reversibly intercalate/deintercalate the aforementioned lithium ions include carbon materials, that is, commonly used as carbonaceous anode active materials in lithium secondary batteries. Representative examples of carbonaceous anode active materials include crystalline carbon, amorphous carbon, or a combination of both. Examples of the crystalline carbon include natural graphite or artificial graphite in forms such as amorphous, plate-like, flake, spherical, or fibrous. Examples of amorphous carbon include soft carbon

(soft carbon), hard carbon (hard carbon), mesophase pitch carbide, and calcined cokes.

[110] Alloys of the aforementioned lithium metal that can be used include alloys of lithium with metals selected from the group comprising Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, and Sn.

[111] Materials that can be doped and dedoped with the aforementioned lithium include Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q alloys (where Q is an element selected from the group comprising alkali metals, alkaline earth metals, Group 13 elements, Group 14 elements, Group 15 elements, Group 16 elements, transition metals, rare earth elements, and combinations thereof, excluding Si), Si-carbon composites, Sn, SnO_2 ($0 < x < 2$), Sn-R (where R is an element selected from the group comprising alkali metals, alkaline earth metals, Group 13 elements, Group 14 elements, Group 15 elements, Group 16 elements, transition metals, rare earth elements, and combinations thereof, excluding Sn), Sn-carbon composites, and mixtures of at least one of these with SiO_2 . The elements Q and R can be selected from the group comprising Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, and combinations thereof.

[112] The transition metal oxide can be a lithium titanium oxide.

[113] The anode active material layer includes the anode active material and a binder, and optionally, further includes a conductive material.

[114] The content of the anode active material in the anode active material layer can be 95 wt% to 99 wt% relative to the total weight of the anode active material layer. The content of the binder in the anode active material layer can be 1 wt% to 5 wt% relative to the total weight of the anode active material layer. Additionally, when a conductive material is further included, the anode active material can be 90 wt% to 98 wt%, the binder can be 1 wt% to 5 wt%, and the conductive material can be 1 wt% to 5 wt%.

[115] The binder serves to adhere the anode active material particles to each other and to adhere the anode active material to the current collector. The binder can be a non-aqueous binder, an aqueous binder, or a combination thereof.

[116] The aforementioned non-aqueous binders can include polyvinyl chloride, carboxylated polyvinyl chloride, polyvinyl fluoride, polymers containing ethylene oxide, polyvinylpyrrolidone, polyurethane, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, polyamide-imide, polyimide, or combinations thereof.

[117] The aforementioned aqueous binders can include styrene-butadiene rubber, acrylated styrene-butadiene rubber, polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, copolymers of propylene and olefins having carbon numbers from 2 to 8, copolymers of (meth)acrylic acid and (meth)acrylic acid alkyl esters, or combinations thereof.

[118] When using an aqueous binder as the anode binder, a cellulose-based compound can be further added as a thickener to impart viscosity. Examples of cellulose-based compounds include carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose, methyl cellulose, or mixtures of 1 or more alkali metal salts thereof. The alkali metals can include Na, K, or Li. The amount of thickener used can be 0.1 parts by weight to 3 parts by weight per 100 parts by weight of the anode active material.

[119] The conductive agent, used to impart conductivity to the electrode, can be any electron-conductive material that does not cause chemical changes in the assembled battery. Examples of conductive agents include: carbon-based materials such as natural graphite, artificial graphite, carbon black, acetylene black, Ketjen black, and carbon fibers; metal-based materials such as metal powders or metal fibers of copper, nickel, aluminum, and silver;

conductive polymers such as polyphenylene derivatives; or conductive materials comprising mixtures thereof.

[120] The current collector can be selected from the group comprising copper foil, nickel foil, stainless steel foil, titanium foil, nickel foam (foam), copper foam, polymer substrates coated with conductive metal, and combinations thereof.

[121] The cathode active material layer and the anode active material layer are formed by mixing the active material, binder, and optionally, conductive material in a solvent to prepare an active material composition, which is then applied to the current collector. The methods of forming such active material layers are well known in the art and are not described in detail herein. Solvents such as N-methylpyrrolidone can be used, but the invention is not limited to these. Additionally, when using an aqueous binder in the anode active material layer, water can be used as the solvent when preparing the anode active material composition.

[122] Additionally, depending on the type of lithium secondary battery, a separator may be present between the anode and the cathode. Such separators can be made of polyethylene, polypropylene, polyvinylidene fluoride, or multilayer films of two or more layers thereof. Examples include a two-layer polyethylene/polypropylene separator, a three-layer polyethylene/polypropylene/polyethylene separator, a three-layer polypropylene/polyethylene/polypropylene separator, and other mixed multilayer films.

[123] Figure 1 illustrates an exploded perspective view of a lithium secondary battery according to one embodiment of the present invention. While a prismatic type lithium secondary battery is described as an example in this embodiment, the present invention is not limited to this embodiment and can be applied to various shapes of batteries, such as cylindrical and pouch types.

[124] Referring to Figure 1, a lithium secondary battery (100) according to one embodiment comprises an electrode assembly (40) wound with a separator (30) interposed between a cathode (10) and an anode (20), and a case (50) housing the electrode assembly (40). The cathode (10), anode (20), and separator (30) may be impregnated with an electrolyte (not shown).

Mode for the Invention

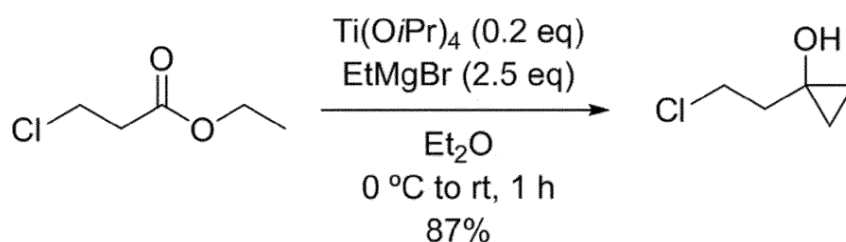
[125] Hereinafter, embodiments and comparative examples of the present invention will be described. The following embodiments are merely examples of the present invention and are not intended to limit the present invention to these examples.

[126] (Preparation Example 1) 1-(2-chloroethyl)cyclopropane-1-ol

(1-(2-chloroethyl)cyclopropane-1-ol) preparation

[127] [Reaction Formula 1]

[128]



[129]

[130] The following experiments were all conducted under a nitrogen atmosphere.

[131] Ethyl 3-chloropropionate (3-chloropropionate, 6.99g, 51.2 mmol) was dissolved in diethyl ether (35mL), and titanium isopropoxide (titanium (IV) isopropoxide, 2.91g, 10.2 mmol, 20 mol%) was added to this solution. Ethylmagnesium bromide (EtMgBr, 2.5 eq, magnesium: 3.12g (128 mmol), ethyl bromide: 14.0g, 12.8 mmol, diethyl ether: 94mL) was then slowly added dropwise to the resulting mixture at 0°C.

[132] The obtained reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour. Subsequently, to sufficiently acidify the stirred product, a 10% concentration sulfuric acid solution (approximately 50 mL) was added to dissolve the solid, thereby terminating the reaction.

[133] After the reaction was terminated, the obtained solution was extracted three times with diethyl ether (100 mL) to obtain an organic layer. The obtained organic layer was sequentially washed with water, saturated sodium bicarbonate solution, and saturated sodium chloride solution. Anhydrous sodium sulfate was added to the washed product to remove remaining water, followed by vacuum filtration to remove all solvents under the vacuum state.

[134] From the solvent-free product, 1-(2-chloroethyl)cyclopropan-1-ol was obtained as a pale yellow liquid via column chromatography using silica gel (diffusion solvent: a mixture of hexane and ethyl acetate (6:1 v/v) with 90% volume and 10% volume of methanol, purification method) (5.39 g, 44.7 mmol, yield: 87%, R_f (Retention factor) = 0.42 (diffusion solvent: a mixture of acid and ethyl acetate (6:1 v/v) with 90% volume and methanol 10% volume).

[135] Additionally, the ^1H NMR of the prepared 1-(2-chloroethyl)cyclopropan-1-ol yielded the following results. In the experiment, the ^1H -NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 400 MHz, CDCl_3), and the ^{13}C NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 100 MHz, CDCl_3).

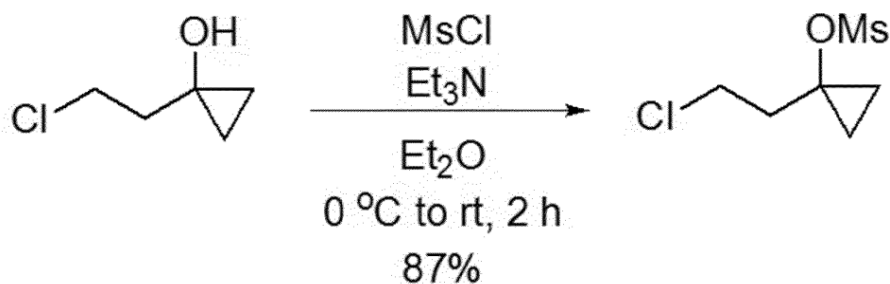
[136]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 3.79 (t, $J = 7.0$ Hz 2H), 2.04 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 0.82 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 0.55 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 54.1, 42.2, 41.1, 13.6.

[137] (Preparation Example 2): Synthesis of 1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate
1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate

[138] [Reaction Formula 2]

[139]



[140] The following experiments were all conducted under a nitrogen atmosphere.

[141] The 1-(2-chloroethyl)cyclopropan-1-ol (5.31 g, 44.0 mmol) prepared in Example 1 above was dissolved in diethyl ether (150 mL). Triethylamine (Et_3N , 13.4 g, 132 mmol, 3 eq) was then added to this solution. Methanesulfonyl chloride (MsCl , 6.05 g, 52.8 mmol, 1.2 eq) was slowly added dropwise to the obtained solution at 0°C .

[142] The resulting reaction mixture was stirred at room temperature for 2 hours. Subsequently, saturated ammonium chloride solution (approximately 30 mL) was added to the stirred product to terminate the reaction. The obtained solution was extracted three times with ethyl acetate (100 mL) to obtain the organic layer. The obtained organic layer was washed with saturated sodium chloride solution. Anhydrous sodium sulfate was added to the washed product to remove remaining water, followed by vacuum filtration to remove all solvents under a vacuum state.

[143] From the solvent-free product, 1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate was obtained as a pale yellow liquid via column chromatography using silica gel (diffusion solvent: a mixture of hexane and ethyl acetate (3:1 v/v) as the eluent) (7.60 g, 38.3 mmol, yield: 87%): $R_f = 0.31$ (diffusion solvent: a mixture of hexane and ethyl acetate (3:1 v/v)).

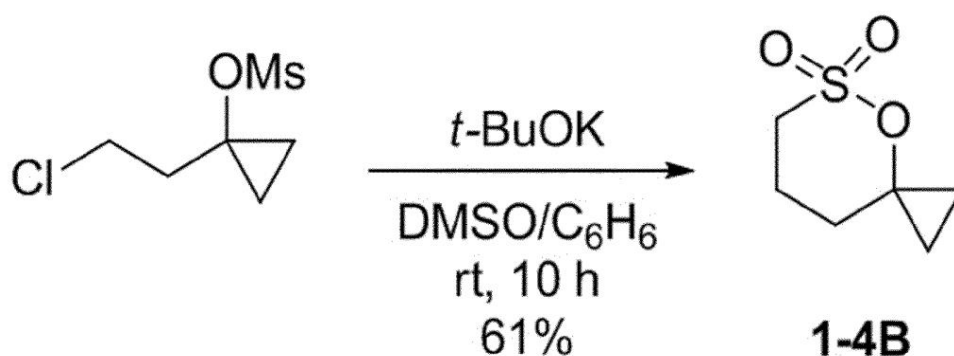
[144] The following are the results of the ^1H NMR measurement of the prepared 1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate. In the experiment, the ^1H -NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 400 MHz, CDCl_3), and the ^{13}C NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 100 MHz, CDCl_3).

[145]

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 3.78 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.32 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 64.1, 40.9, 39.9, 39.2, 11.8.4

[146] (Preparation Example 3): Synthesis of 4-Oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 5,5-dioxide (4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 5,5-dioxide, 1-4).

[147] [Reaction Formula 3]



[149]

[150] The following experiments were all conducted under a nitrogen atmosphere.

[151] Potassium t-butoxide ($t\text{-BuOK}$, 8.59g, 76.5 mmol) was dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO, 40 mL) and benzene (360 mL). To this solution, the 1-(2-chloroethyl)cyclopropyl methanesulfonate (7.60 g, 38.3 mmol) synthesized in Preparation Example 2, dissolved in benzene (120 mL), was slowly added dropwise.

[152] The resulting reaction mixture was stirred at room temperature for 10 hours, and then all the benzene was removed under a vacuum state. Subsequently, water (20 mL) was added to the obtained product until all solids dissolved, and the resulting aqueous solution was extracted three times with ethyl acetate (100 mL) to obtain the organic layer. The obtained organic layer was washed twice with water (20 mL) and then with saturated sodium chloride solution sequentially. Anhydrous sodium sulfate was added to the washed product to remove any remaining water, followed by vacuum filtration to remove all solvents under a vacuum state.

[153] From the solvent-free product, 4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 5,5-dioxide (Chemical Formulae 1-4B) was obtained as a white solid via column chromatography using silica gel (diffusion solvent: a mixture of hexane and ethyl acetate (3:1 v/v)) (3.60 g, 22.2 mmol, yield: 61%); mp = 63°C to 66°C, R_f = 0.27 (diffusion solvent: a mixture of hexane and ethyl acetate (3:1 v/v)).

[154] The following are the results of the ¹H NMR measurement of the synthesized 4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 5,5-dioxide. In the experiment, the ¹H-NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 400 MHz, CDCl₃), and the ¹³C NMR was measured using a Varian NMR system (Varian, Inc., 100 MHz, CDCl₃).

[155] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 3.17 (dd, J = 6.2, 6.2 Hz, 2H), 2.31 (m, 2H), 1.82 (dd, J = 6.0, 6.0 Hz, 2H), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 0.68 (t, J = 7.0 Hz, 2H);

[156] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 8.0, 47.9, 30.0, 21.9, 11.6;

[157] Analytical Calculation (Anal. Calcd for C₆H₁₀O₃S: C, 44.43; H, 6.21; O, 29.59; S, 19.77.

[158] Found (Found): C, 40.47; H, 6.18; S, 19.85.

[159] * Cyclic Voltammetry (Cyclic Voltammetry: CV) Characteristic Evaluation

[160] A 1 wt% solution of the 4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 4,4-dioxide synthesized in Preparation Example 3 was prepared by adding it to a mixed solvent of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate (2:4:4 v/v) containing 1.5M LiPF₆.

[161] The cyclic voltammetry (scan rate: 1 mV/sec) of the 3 electrodes using this additive solution, a graphite working electrode (graphite working electrode), and a lithium counter electrode (Li counter electrode) was measured and shown in Figure 2a. Also, an enlarged view of Figure 2a is shown in Figure 2b.

[162] A reference solution was prepared by dissolving 1.5M LiPF₆ in a mixed solvent of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate (2:4:4 v/v).

[163] The cyclic voltammetry (scan rate: 1 mV/sec) of the 3 electrodes using the reference solution, a graphite working electrode (graphite working electrode), and a lithium counter electrode (Li counter electrode) was measured and shown in Figure 3.

[164] The cycles in Figures 2a, 2b, and 3 represent the number X of cycles. As shown in Figures 2a, 2b, and 3, the additive solution containing the additive synthesized in Preparation Example 3 exhibited higher reactivity at high potentials, indicating increased reactivity towards the anode. Additionally, as shown in Figures 2a and 2b, the additive solution exhibits a decomposition peak, that is a reduction peak, at 1.5V. This indicates that the reaction occurs at a higher potential compared to ethylene carbonate, which typically shows a reduction peak at 0.5V. This result implies that the additive is reduced before ethylene carbonate. Furthermore, as shown in Figure 3, the electrolyte solvent does not exhibit any specific reduction peaks.

[165] * Linear Sweep Voltammetry (Linear Sweep Voltammetry: LSV)

[166] A 1 wt% solution of the 4-oxa-5-thiaspiro[2.5]octane 4,4-dioxide synthesized in Preparation Example 3 was prepared by adding it to a mixed solvent of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate (2:4:4 v/v) containing 1.5M LiPF₆.

[167] A reference solution was prepared by dissolving 1.5M LiPF₆ in a mixed solvent of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate (2:4:4 v/v).

[168] To evaluate the anodic decomposition at 25°C of both the additive solution and the reference solution, linear sweep voltammetry was used to measure anodic polarization (anodic polarization). The results are shown in Figure 4. During measurement, a Pt electrode was used as the working electrode (working electrode), and Li was used as both the counter electrode (counter electrode) and the reference electrode (reference electrode) in a three-electrode electrochemical cell. Here, the scan was conducted from 3V to 7V at a rate of 1 mV/sec.

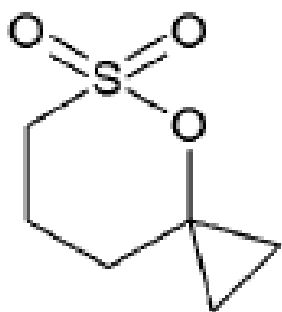
[169] As shown in Figure 4, the additive solution containing the additive synthesized in Preparation Example 3 shows a higher oxidative decomposition current compared to the reference solution. This indicates that the oxidative decomposition starts at a lower potential (4.2V) compared to the additive solution (starting point of oxidative decomposition: 4.3V). This result also suggests that the additive has excellent reactivity towards the anode.

[170] Embodiment 1

[171] 1.15M LiPF₆ lithium salt was added to a mixed non-aqueous organic solvent (EC/PC/EP/PP = 2/1/3/4 v/v) of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), ethyl propionate (EP), and propyl propionate (PP). To this 100 wt% mixture, 7 wt% fluoroethylene carbonate, 1 wt% vinylene carbonate, 0.2 wt% LiBF₄, 2 wt% succinonitrile, and 2 wt% hexane tricarbonitrile were added. Additionally, 1 wt% of the first additive represented by Chemical Formulae 1-4B, synthesized in Preparation Example 3, was added to prepare an electrolyte for a lithium secondary battery.

[172] [Chemical Formulae 1-4B

[173]



[174] (Embodiment 2)

[175] A lithium secondary battery electrolyte was prepared in the same manner as in Embodiment 1, except that a second additive of propane sultone was further added.

[176] Specifically, the electrolyte for the lithium secondary battery in Embodiment 2 was prepared by adding 1.15M LiPF₆ lithium salt to a mixed non-aqueous organic solvent of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), ethyl propionate (EP), and propyl propionate (PP) (EC/PC/EP/PP = 2/1/3/4 v/v). To this 100 wt% mixture, 7 wt% fluoroethylene carbonate, 1 wt% vinylene carbonate, 0.2 wt% LiBF₄, 2 wt% succinonitrile, and 2 wt% hexane tricarbonitrile were added, along with 1 wt% of the first additive represented by Chemical Formulae 1-4B

synthesized in Preparation Example 3, and 2 wt% of propane sultone to prepare the electrolyte for the lithium secondary battery.

[177] (Comparative Example 1)

[178] A lithium secondary battery electrolyte was prepared in the same manner as in Embodiment 1, except that the first additive represented by Chemical Formulae 1-4B synthesized in Preparation Example 3 was not used.

[179] Specifically, the electrolyte of Comparative Example 1 was prepared by adding 1.15M LiPF₆ lithium salt to a mixed non-aqueous organic solvent of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), ethyl propionate (EP), and propyl propionate (PP) (EC/PC/EP/PP = 2/1/3/4 v/v). To this 100 wt% mixture, 7 wt% fluoroethylene carbonate, 1 wt% vinylene carbonate, 0.2 wt% LiBF₄, 2 wt% succinonitrile, and 2 wt% hexane tricarbonitrile were added.

[180] (Comparative Example 2)

[181] A lithium secondary battery electrolyte was prepared in the same manner as in Embodiment 1, except that propane sultone was added instead of the first additive represented by Chemical Formulae 1-4B synthesized in Preparation Example 3.

[182] Specifically, the electrolyte of Comparative Example 2 was prepared by adding 1.15M LiPF₆ lithium salt to a mixed non-aqueous organic solvent of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), ethyl propionate (EP), and propyl propionate (PP) (EC/PC/EP/PP = 2/1/3/4 v/v). To this 100 wt% mixture, 7 wt% fluoroethylene carbonate, 1 wt% vinylene carbonate, 0.2 wt% LiBF₄, 2 wt% succinonitrile, and 2 wt% hexane tricarbonitrile were added, along with 1 wt% propane sultone.

[183] * Battery Fabrication

[184] To prepare the cathode active material slurry, 96 wt% of LiCoO₂ cathode active material, 2 wt% of Ketjen Black conductive additive, and 2 wt% polyvinylidene fluoride were mixed in an N-methyl-2-pyrrolidone solvent. This cathode active material slurry was then coated onto aluminum foil, dried, and rolled to produce the cathode.

[185] To prepare the anode active material slurry, 96 wt% of graphite anode active material, 2 wt% of Ketjen Black conductive additive, and 2 wt% of polyvinylidene fluoride were mixed in an N-methyl-2-pyrrolidone solvent. This anode active material slurry was then coated onto copper foil, dried, and rolled to produce the anode.

[186] Using the cathode, anode and the electrolytes prepared from Embodiment 1 and 2, Comparative Examples 1 and 2, lithium secondary batteries were assembled by conventional methods. Here, the electrolyte injection amount used was 5.8g.

[187] The resistance of lithium secondary batteries using the electrolytes from Embodiment 1, Comparative Example 1 and 2 was measured and the results are shown in Figure 5 (A). After storing these batteries at 60°C for 21 days, the resistance was measured again, and the results are shown in Figure 5 (B). As depicted in Figures 5 (A) and (B), the resistance increase of the battery using the electrolyte from Embodiment 1 is significantly smaller compared to those using the electrolytes from Comparative Examples 1 and 2 after high-temperature storage (60°C) for 21 days. These results indicate that the electrolyte containing the additive of Chemical Formula 7 above significantly suppresses the resistance increase during high-temperature storage, specifically, more effective than propane sultone.

[188] Moreover, the OCV (Open Circuit Voltage, V) and IR (Internal Resistance: IR, mΩ) of lithium secondary batteries using the electrolytes from Embodiment 1 and Comparative Examples 1 and 2 were measured. After storing these batteries at 60°C for 21 days, OCV and internal resistance were measured again, respectively. The

rate of change (%) before and after storage is shown in Table 1 below. Additionally, the initial thickness (mm) of the batteries and the thickness (mm) after 7, 14, and 21 days of storage at 60°C were measured, and the thickness increase rate (%) was calculated. The results of the thickness rate (%) after 21 days are included in Table 1, and the results after 7, 14, and 21 days are shown in Figure 6.

[189] [Table 1]

	OCV	IR	Thickness Increase Rate
Comparative Example 2	-2.2%	20.8%	3.0%
Comparative Example 1	-2.5%	21.8%	3.3%
Embodiment 1	-1.9%	18.4%	2.2%

[190] As shown in Table 1 above, the battery using the electrolyte from Embodiment 1 exhibits a smaller OCV decrease rate and a smaller IR and thickness increase rate compared to those using the electrolytes from Comparative Examples 1 and 2.

[191] Additionally, as shown in Figure 6, the battery using the electrolytes from Embodiment 1 exhibits a smaller thickness increase rate after a high-temperature storage compared to those in Comparative Example 1 and 2.

[192] Furthermore, batteries using the electrolytes from Embodiments 1 and 2, and Comparative Example 1 were measured their OCV, internal resistance and the battery thickness respectively. These batteries were subjected to 60°C storage for 35 days. After that, their OCV, internal resistance and the battery thickness were measured again.

[193] The results before storage at 60°C for 21 days are shown in Table 2 below, and the increase rate (%) in these results after storage is calculated and shown in Table 2 below.

[194]

[Table 2]

	Early Phase			After 35 Days		
	OCV (V)	IR (mΩ)	Battery Thickness (mm)	OCV	IR	Increase Rate of Battery Thickness
Comparative Example 1	4.37	20.29	4.91	-3.1%	24.2%	23.8%
Embodiment 1	4.34	20.73	4.89	-2.4%	21.1%	7.7%
Embodiment 2	4.34	20.65	4.91	-2.3%	22.5%	2.4%

[195] As shown in Table 2, the OCV reduction rate of the battery using the electrolytes from Embodiments 1 and 2 is smaller than that of Comparative Example 1. The IR and thickness increase rate are also smaller compared to Comparative Example 1. Notably, the electrolyte from Embodiment 2, which includes both the first additive represented by Chemical Formula 7 and the second additive, propane sultone, shows the smallest OCV reduction rate and the significantly low thickness increase rate for the batteries.

[196] This invention is not limited to the above embodiments but can be manufactured in various other forms. It can be understood that this invention can be implemented in different specific forms without changing the technical concepts or essential features of the invention by those skilled in the technical field to which this invention belongs. Therefore, the above-described examples should be considered illustrative in all aspects and not restrictive.

CLAIMS

[Claim 1]

An electrolyte for a lithium secondary battery comprising:

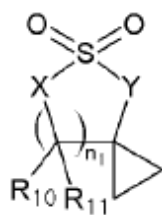
a non-aqueous organic solvent;

a lithium salt;

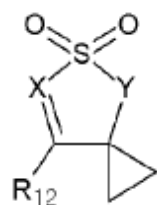
and a first additive comprising at least one compound

represented by Chemical Formulae 1 to 4.

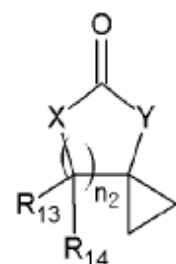
[Chemical Formula 1]



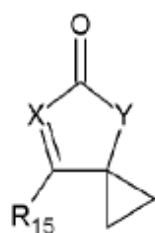
[Chemical Formula 2]



[Chemical Formula 3]



[Chemical Formula 4]



(In Chemical Formulae 1 to 4 above,

X is O, S, or CR_aR_b, where R_a and R_b are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

Y is O, S, or CR_cR_d, where R_c and R_d are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a substituted or unsubstituted alkynyl group;

R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ and R₁₅ are independent to each other and are hydrogen, or a substituted or unsubstituted

alkyl group; or a substituted or unsubstituted alkynyl group;

and n_1 and n_2 are independent to each other and an integer from 1 to 3.)

[Claim 2] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1,

wherein the content of the first additive is 0.1 wt% to 10 wt% relative to the total weight of the electrolyte.

[Claim 3] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1,

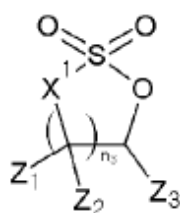
wherein the content of the first additive is 0.5 wt% to 3 wt% relative to the total weight of the electrolyte.

[Claim 4] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1,

wherein the first additive is a compound represented by Chemical Formula 1.

[Claim 5] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1, further comprising a second additive represented by Chemical Formula 5.

[Chemical Formula 5]



(In Chemical Formula 5 above,

X^1 is CR_eR_f , where R_e and R_f are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

Z_1 and Z_2 are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a substituted or unsubstituted vinyl group;

Z_3 is hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

and n_3 is an integer from 1 to 3.)

[Claim 6] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 5,

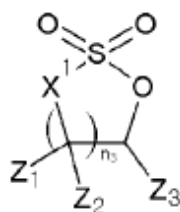
wherein the content of the second additive is 0.1 wt% to 10 wt% relative to the total weight of the electrolyte.

[Claim 7] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1,

wherein the electrolyte further comprises the second additive represented by Chemical Formula 5 below,

and the weight ratio of the first additive to the second additive is 1:1 to 1:10.

[Chemical Formula 5]



(In Chemical Formula 5 above,

X^1 is CR_eR_f , where R_e and R_f are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

Z_1 and Z_2 are independent to each other and are hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group; or a

substituted or unsubstituted vinyl group;

Z_3 is hydrogen; or a substituted or unsubstituted alkyl group;

and n_3 is an integer from 1 to 3.)

[Claim 8] The electrolyte for a lithium secondary battery according to claim 1,

wherein the electrolyte further comprises a third additive which is a combination of fluoroethylene carbonate, vinylene carbonate, succinonitrile, hexanetrionitrile, LiBF_4 , or combinations thereof.

[Claim 9] A lithium secondary battery comprising:

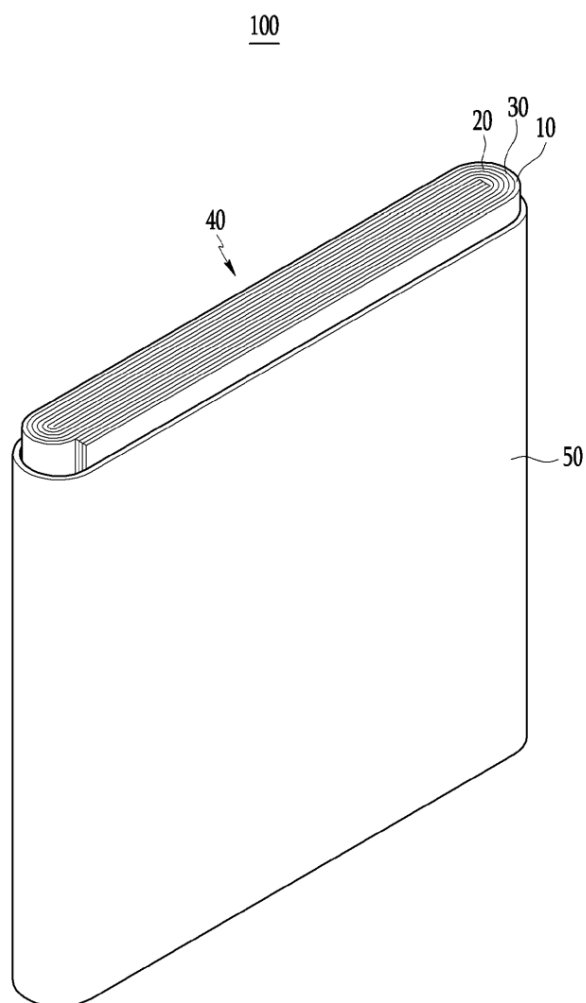
a cathode containing a cathode active material;

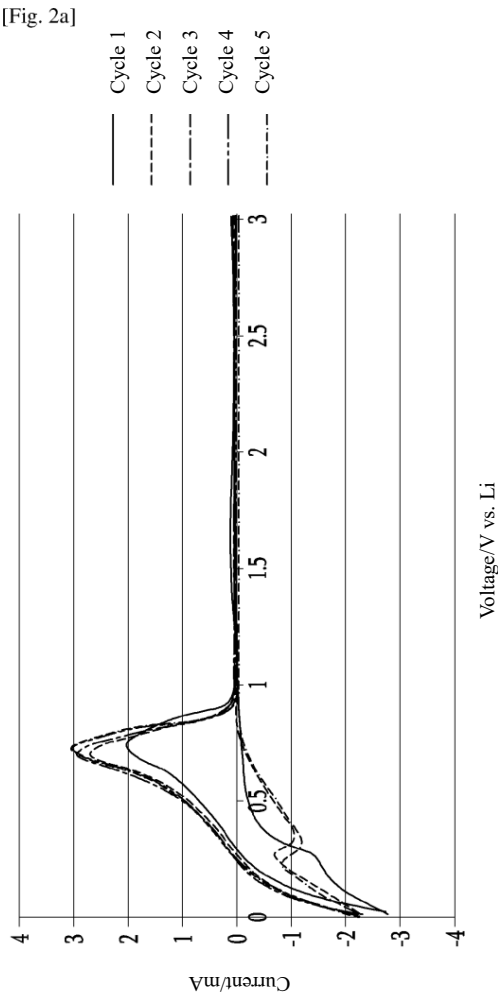
an anode containing an anode active material; and

the electrolyte according to any one of claims 1 to 8.

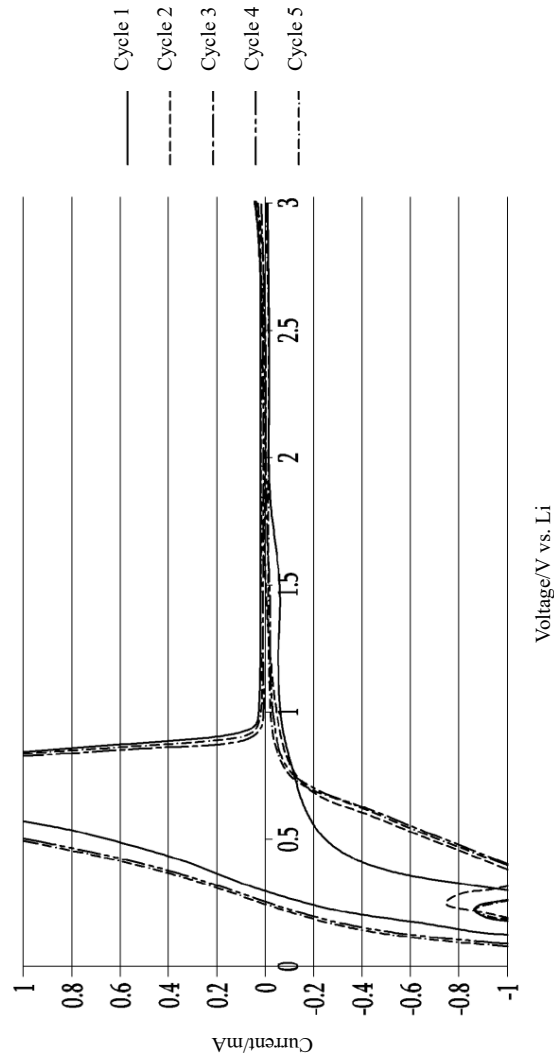
1/7

[Fig. 1]

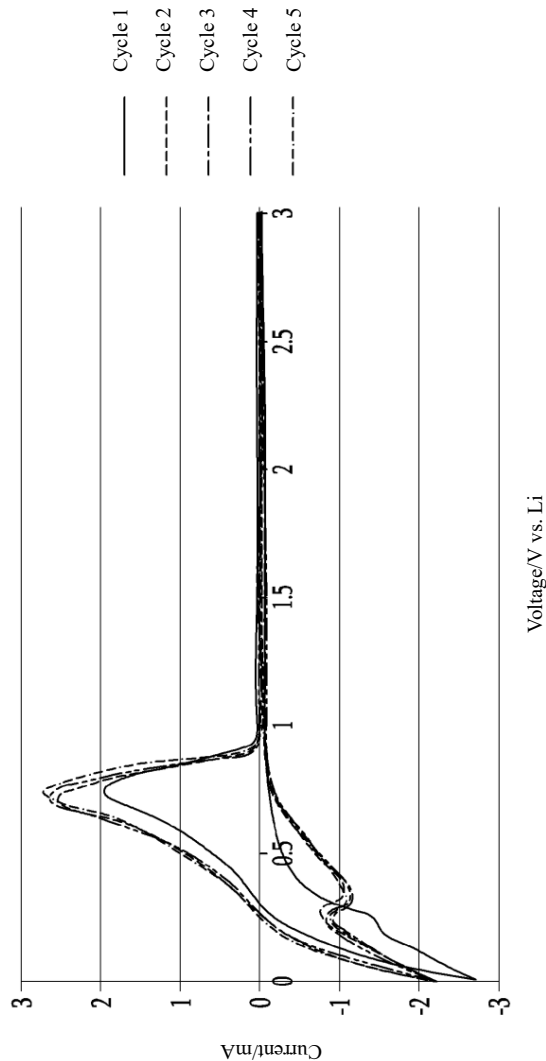




[Fig. 2b]

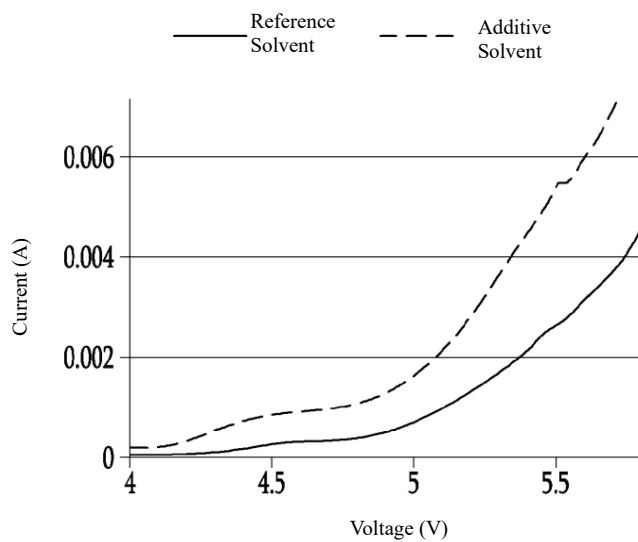


[Fig. 3]

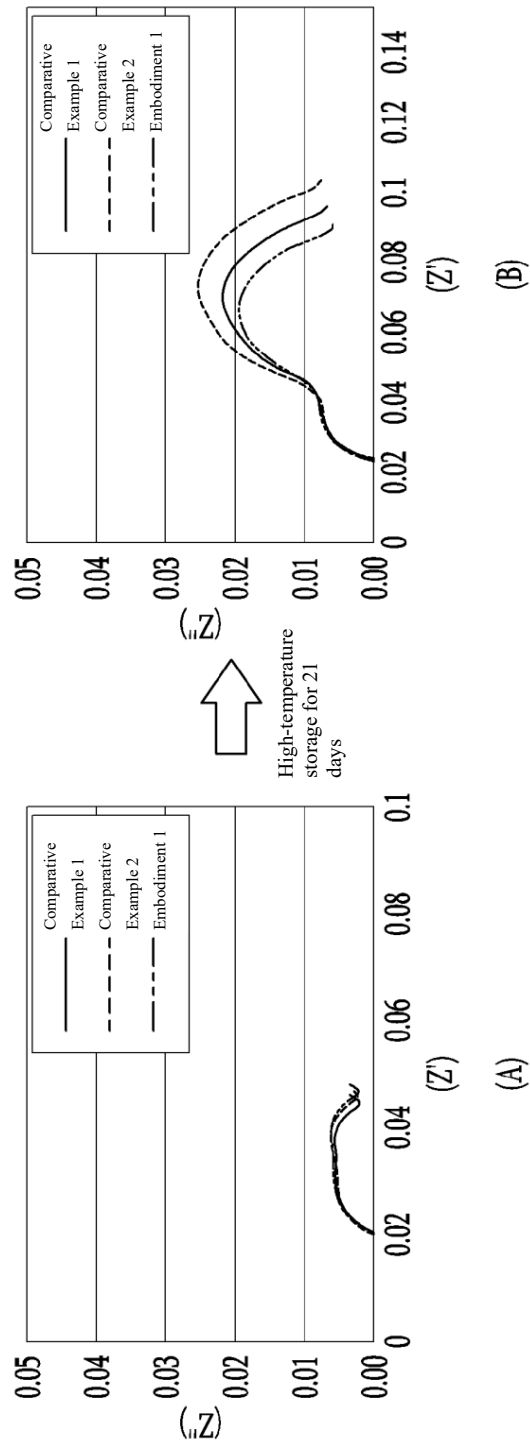


5/7

[Fig. 4]

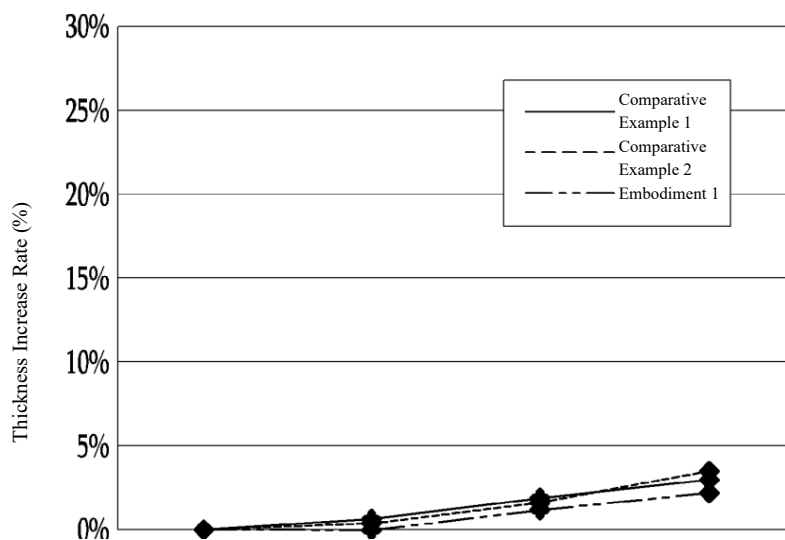


[Fig. 5]



7/7

[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0525(2010.01);

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 10/0525; C07D 317/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; C07D 303/27

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: non-aqueous organic solvent, lithium salt, additive, chemical formula, lithium 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	KR 10-2015-0117176 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2015 See paragraphs [0043]-[0093]; and claim 1.	1-4,8,9
Y		5-7
Y	KR 10-2013-0054127 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2013 See paragraphs [0059]-[0068]; and claim 1.	5-7
A	KR 10-2016-0036811 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraph [0014]; and claims 1-12.	1-9
A	JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 24 December 2010 See paragraph [0024]; and claims 1-11.	1-9
A	JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 February 2014 See paragraph [0009]; and claims 1-16.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“G” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)

Date of mailing of the international search report

02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0117176 A	19/10/2015	CN 104979585 A EP 2930777 A1 JP 2015-201426 A US 2015-0295275 A1 US 9620818 B2	14/10/2015 14/10/2015 12/11/2015 15/10/2015 11/04/2017
KR 10-2013-0054127 A	24/05/2013	CN 103107360 A EP 2592676 A1 EP 2592676 B1 JP 2013-105745 A JP 2017-126579 A JP 6176819 B2 KR 10-1733737 B1 US 2013-0122378 A1 US 9203108 B2	15/05/2013 15/05/2013 26/08/2015 30/05/2013 20/07/2017 09/08/2017 08/05/2017 16/05/2013 01/12/2015
KR 10-2016-0036811 A	05/04/2016	KR 10-1775763 B1	06/09/2017
JP 2010-287564 A	24/12/2010	JP 5197668 B2 TW 201044670 A TW 1385838 B US 2010-0316915 A1 US 8377587 B2	15/05/2013 16/12/2010 11/02/2013 16/12/2010 19/02/2013
JP 2014-026885 A	06/02/2014	JP 5921982 B2 US 2015-0132639 A1 WO 2014-017464 A1	24/05/2016 14/05/2015 30/01/2014

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</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 10/0525; C07D 317/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; C07D 303/27 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: non-aqueous organic solvent, lithium salt, additive, chemical formula, lithium secondary battery electrolyte																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2015-0117176 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2015 See paragraphs [0043]-[0093]; and claim 1.</td> <td>1-4,8,9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>5-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0054127 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2013 See paragraphs [0059]-[0068]; and claim 1.</td> <td>5-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2016-0036811 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraph [0014]; and claims 1-12.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 24 December 2010 See paragraph [0024]; and claims 1-11.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 February 2014 See paragraph [0009]; and claims 1-16.</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	KR 10-2015-0117176 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2015 See paragraphs [0043]-[0093]; and claim 1.	1-4,8,9	Y		5-7	Y	KR 10-2013-0054127 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2013 See paragraphs [0059]-[0068]; and claim 1.	5-7	A	KR 10-2016-0036811 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraph [0014]; and claims 1-12.	1-9	A	JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 24 December 2010 See paragraph [0024]; and claims 1-11.	1-9	A	JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 February 2014 See paragraph [0009]; and claims 1-16.	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	KR 10-2015-0117176 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 October 2015 See paragraphs [0043]-[0093]; and claim 1.	1-4,8,9																					
Y		5-7																					
Y	KR 10-2013-0054127 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2013 See paragraphs [0059]-[0068]; and claim 1.	5-7																					
A	KR 10-2016-0036811 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraph [0014]; and claims 1-12.	1-9																					
A	JP 2010-287564 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 24 December 2010 See paragraph [0024]; and claims 1-11.	1-9																					
A	JP 2014-026885 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 February 2014 See paragraph [0009]; and claims 1-16.	1-9																					
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)		Date of mailing of the international search report 02 FEBRUARY 2018 (02.02.2018)																					
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. +82-42-481-8578		Authorized officer Kijung Jang Telephone No. +82-42-481-8364 /stamp/																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0117176 A	19/10/2015	CN 104979585 A EP 2930777 A1 JP 2015-201426 A US 2015-0295275 A1 US 9620818 B2	14/10/2015 14/10/2015 12/11/2015 15/10/2015 11/04/2017
KR 10-2013-0054127 A	24/05/2013	CN 103107360 A EP 2592676 A1 EP 2592676 B1 JP 2013-105745 A JP 2017-126579 A JP 6176819 B2 KR 10-1733737 B1 US 2013-0122378 A1 US 9203108 B2	15/05/2013 15/05/2013 26/08/2015 30/05/2013 20/07/2017 09/08/2017 08/05/2017 16/05/2013 01/12/2015
KR 10-2016-0036811 A	05/04/2016	KR 10-1775763 B1	06/09/2017
JP 2010-287564 A	24/12/2010	JP 5197668 B2 TW 201044670 A TW 1385838 B US 2010-0316915 A1 US 8377587 B2	15/05/2013 16/12/2010 11/02/2013 16/12/2010 19/02/2013
JP 2014-026885 A	06/02/2014	JP 5921982 B2 US 2015-0132639 A1 WO 2014-017464 A1	24/05/2016 14/05/2015 30/01/2014

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)



DECLARATION OF TRANSLATOR

I, Nadia Kim, hereby declare as follows:

1. I personally prepared the attached translation from Korean into English of international patent application number WO2018088743A1 that is entitled “리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지” in Korean and "Electrolyte for lithium secondary battery, and lithium secondary battery comprising the same" in English (also attached).
2. The attached translation is, to the best of my knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Korean document.
3. I am competent to perform this translation, because I have 15 years of experience as a professional Korean-to-English patent translator.
4. I declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that I am aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: 2-17-26

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Nadia Kim".

TRANSLATOR SIGNATURE

15 W. 37th Street 4th Floor
New York, NY 10018
212.581.8870