

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 24일 (24.10.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/219896 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/005354
- (22) 국제출원일: 2024년 4월 19일 (19.04.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2023-0052976 2023년 4월 21일 (21.04.2023) KR
10-2024-0052747 2024년 4월 19일 (19.04.2024) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 조윤교 (CHO, Yoon Gyo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이정민 (LEE, Jung Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이경미 (LEE, Kyung Mi); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 백가영 (BAEK, Ga Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 지수현 (JI, Su Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 염철은 (YEOM, Chul Eun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte comprising lithium salt, an organic solvent, and an additive, wherein the additive comprises a cyclic siloxane compound represented by a specific chemical formula.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 특정 화학식으로 표시되는 고리형 실록산 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질에 관한 것이다.



WO 2024/219896 A1

명세서

발명의 명칭: 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2023년 4월 21일 자 한국 특허 출원 제10-2023-0052976호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스와 전산망이 발달되고 이에 수반하여 전반적인 사회의 전기 에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 전기 에너지를 효율적으로 저장하고 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.
- [6] 이차전지는 개발된 기술 중 여러 용도에 가장 적합한 기술로서, 이러한 이차전지 중에서도 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능할 뿐만 아니라, 에너지 밀도가 가장 높은 리튬 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다.
- [7] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극 조립체에 비수 전해질이 주입 또는 함침되어 제조된다.
- [8] 이러한 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물, 층상 결정 구조의 LiMnO_2 , 스피넬 결정 구조의 LiMn_2O_4 , 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2) 리튬 니켈-코발트-망간 전이금속 산화물 등의 사용이 고려되고 있다.
- [9] 한편, 음극 활물질로는 흑연 등의 탄소계 활물질이 사용되어 왔으나, 최근 탄소계 활물질에 비해 높은 용량을 갖는다는 측면에서 실리콘계 활물질의 사용도 고려되고 있다. 상기 실리콘계 활물질은 높은 용량을 갖는다는 점에서 장점이 있지만, 충방전 과정에서 부피 팽창/수축이 매우 크다는 문제가 있다. 이러한 큰 부피 팽창/수축 정도는 음극의 도전성을 크게 저하시켜 수명 성능을 저하시키는 원인이 된다. 또한, 초기 활성화 시 음극 표면에는 고체 전해질 계면막(Solid Electrolyte Interface layer, 이하 SEI 막)이 형성되는데, 실리콘계 활물질은 부피 팽창 정도가 커 SEI 막 깨짐, 새로운 음극 표면의 지속적인 발생이 문제되며, 이에 따라 SEI 막 형성 반응이 계속적으로 발생하는 등으로 전해질 부반응 가속화의 문제가 있고, SEI 막의 두께가 두꺼워져 저항이 증가하는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

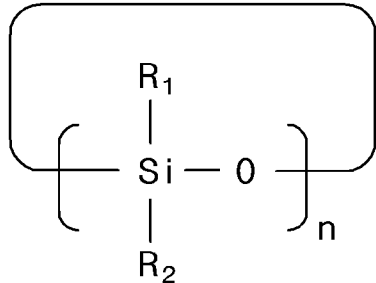
- [10] 본 발명의 일 과제는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 음극에 회복성이 우수하면서도 내구성이 향상된 SEI 피막을 형성하여, 수명 성능 및 저장 성능이 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있는 비수 전해질을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질을 제공한다.

[12] [화학식 1]

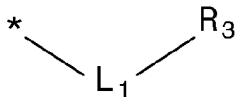
[13]



[14] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 F, Br, Cl, I, 나이트릴기, 에스터기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하고, 상기 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고, n은 3 내지 8의 정수이다.

[15] [화학식 2]

[16]



[17] 상기 화학식 2에서, L₁은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스터기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고, R₃은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, *는 결합 부위이다.

[18] 또한, 본 발명은 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전술한 비수 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 비수 전해질은 첨가제로서 F가 하나 이상 치환된 알콕시기를 포함하는 특정 구조의 고리형 실록산 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 화합물은 음극에서 환원 시 폴리머형의 실록산 SEI 피막의 형성이 가능하며, 이러한 폴리머형 실록산 SEI 피막은 전단 계수(shear modulus)가 높고, 열 안전성 및 화학적, 전기화학적 안전성이 우수한 SEI 피막 형성에 기여할 수 있다. 또한, 상기 고리형 실록산 화합물에 포함된 F가 하나 이상 치환된 알콕시기는 음극에서 환원 시 LiF 등의 무기형 SEI 피막의 형성을 가능케 하여 SEI 피막의 내구성을 향

상시킬 수 있으며, 특히 상기 알콕시기는 좋은 이탈기(good leaving group)이므로 SEI 피막 형성 반응을 강하게 유도할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지는 수명 성능 및 저장 성능의 향상, 특히 고온에서의 수명 성능 및 저장 성능의 향상이 가능할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

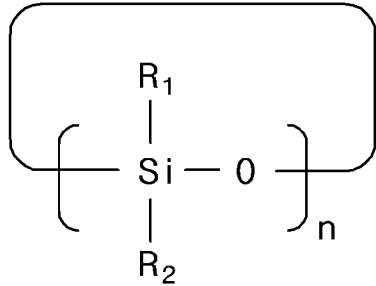
- [20] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [21] 본 명세서에서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [22] 한편, 본 발명을 설명하기에 앞서, 본 발명에서 특별한 언급이 없는 한 "*"는 동일하거나, 상이한 원자 또는 화학식의 말단부 간의 연결된 부분(결합 부위)을 의미한다.
- [23] 또한, 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬기, 즉 $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 등을 의미한다.
- [24] 또한, 본 명세서에서 알킬기, 또는 아릴기는 모두 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하는 것으로, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알키닐기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기, 니트로기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 할로아릴기 등으로 치환된 것을 의미한다.
- [25]
- [26] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [27]
- [28] 비수 전해질

[29] 본 발명은 비수 전해질에 관한 것이다.

[30] 구체적으로, 본 발명에 따른 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[31] [화학식 1]

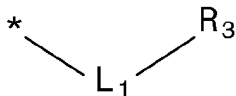
[32]



[33] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 F, Br, Cl, I, 나이트릴기, 에스테르기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 셀폰기, 셀포네이트기, 셀페이트기, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하고, 상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고, n 은 3 내지 8의 정수이다.

[34] [화학식 2]

[35]



[36] 상기 화학식 2에서, L_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스테르기, 셀폰기, 셀포네이트기, 셀페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고, R_3 은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, *는 결합 부위이다.

[37]

[38] (1) 리튬 염

[39] 본 발명에서 사용되는 리튬 염으로는, 리튬 이차전지용 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 다양한 리튬 염들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 염은, 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- ,

CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[40] 구체적으로, 상기 리튬 염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiCH_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiCH_3CO_2 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 염은 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiTFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), LiFSI ($(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2)$) 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[41] 상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 0.5M 내지 5M의 농도, 구체적으로 0.8M 내지 4M의 농도, 보다 구체적으로 0.8M 내지 2.0M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 이온 수율(Li^+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.

[42]

[43] (2) 유기 용매

[44] 상기 유기 용매로는 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 비수계 용매로서, 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[45]

[46] 구체적으로, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[47] 구체적으로, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[48] 상기 환형 카보네이트계 유기 용매는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기 용매로서, 구체적으로 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 에틸렌 카보네이트(EC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 더 구체적으로 무기물(LiF) 함유 SEI 피막 형성에 기여하는 측면에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함할 수 있다.

[49] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기 용매로서, 구체적으로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터

터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 비수 전해질의 산화 안정성을 더 향상시킬 수 있다는 측면에서 디에틸 카보네이트(DEC)를 포함할 수 있다.

- [50] 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 이때, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매는 5:95 내지 40:60의 부피비, 구체적으로 7:93 내지 25:75의 부피비로 혼합될 수 있다. 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합비가 상기 범위를 만족할 경우, 고유전율과 저점도 특성을 동시에 만족하며, 우수한 이온 전도도 특성을 구현할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 유기 용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매 및 선형 카보네이트계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 카보네이트계 유기 용매에 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 에스터계 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.
- [52] 상기 선형 에스터계 유기 용매는 구체적으로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [53] 또한, 상기 환형 에스터계 유기 용매는 구체적으로 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [54]
- [55] 한편, 상기 유기 용매는 필요에 따라 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 유기 용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기 용매, 글라이메 용매 및 니트릴계 유기 용매 중 적어도 하나 이상의 유기 용매를 추가로 포함할 수도 있다.
- [56] 상기 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸 에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 1,3-디옥소란(DOL) 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥소란(TFDOL)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 글라이메 용매는 선형 카보네이트계 유기 용매에 비해 높은 유전율 및 낮은 표면 장력을 가지며, 메탈과의 반응성이 적은 용매로서, 디메톡시에탄 (글라이메, DME), 디에톡시에탄, 디글라이메 (digylme), 트리-글라이메(Triglyme), 및 테트라-글라이메 (TEGDME)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[58] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[59]

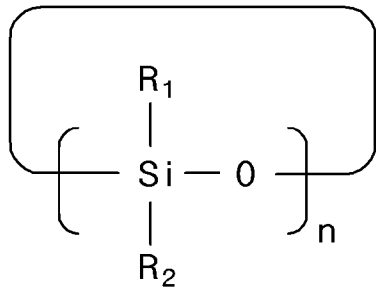
[60] (3) 첨가제

[61] 상기 비수 전해질은 첨가제를 포함한다.

[62] 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[63] [화학식 1]

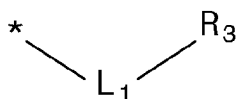
[64]



[65] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 F, Br, Cl, I, 나이트릴기, 에스터기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하고, 상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고, n 은 3 내지 8의 정수이다.

[66] [화학식 2]

[67]

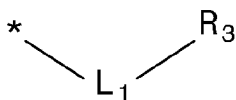


[68] 상기 화학식 2에서, L_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스터기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고, R_3 은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, *는 결합 부위이다.

[69] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Si에 치환된 R_1 및/또는 R_2 가 F가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 구체적으로 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하는 고리형 실록산 화합물인 것을 특징으로 한다.

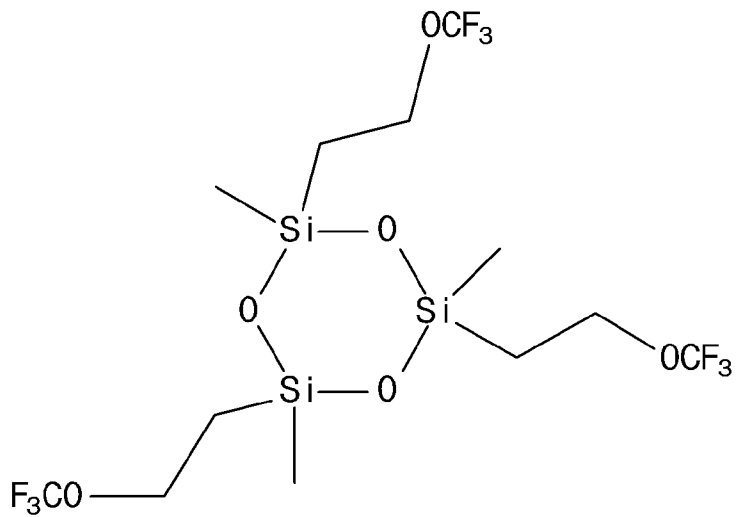
- [70] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 비수 전해질 첨가제로 사용될 경우, 음극에서 환원 시 고리형 실록산 구조가 개환되어 폴리머형의 실록산 SEI 피막을 형성한다. 이러한 폴리머형 실록산 SEI 피막은 유연성과 회복성이 우수할 뿐 아니라, 전단 계수(Shear modulus)가 높고, 열 안정성, 화학적 안정성 및 전기화학적 안정성이 우수하다.
- [71] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하는 것으로서, 상기 치환기는 음극에서 환원되어 LiF 등의 무기물이 함유된 무기형 SEI 피막을 형성케 한다. 이러한 무기형 SEI 피막은 SEI 피막의 내구성을 현저한 수준으로 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화학식 1 화합물은 상술한 폴리머형/무기형 복합 SEI 피막을 형성하므로, SEI 피막의 내구성, 유연성 및 안정성이 동시에 향상시킬 수 있다.
- [72] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함되는 치환기(R_1 및/또는 R_2)는 불소가 치환된 알콕시기, 구체적으로 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 불소가 치환된 알콕시기는 다소 약한 전자 끄는 기(electron withdrawn group)이며 좋은 이탈기(good leaving group)으로 기능한다. 이는 LiF 등의 무기형 SEI 피막의 형성을 유도, 촉진시킬 수 있다.
- [73] 상술한 효과에 따라, 본 발명에 따른 비수 전해질은 리튬 이차전지의 수명 성능 및 저장 성능의 향상, 특히 고온에서의 수명 성능 및 저장 성능의 향상을 가능케 한다. 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 실리콘계 활물질을 사용하는 음극에 더욱 바람직하게 적용될 수 있다. 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 활성화로 인해 형성되는 리튬화 Si(lithiated Si)의 Li와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래된 F는 서로 강한 interaction을 가질 수 있으므로(Glue effect), 충방전 시 부피 팽창이 극심한 실리콘계 활물질에 내구성, 회복성이 강한 SEI 피막 형성에 더욱 유리할 수 있다.
- [74]
- [75] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 F, Br, Cl, I, 나이트릴기, 에스터기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함할 수 있다. 이때, 상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함한다.
- [76] [화학식 2]

[77]



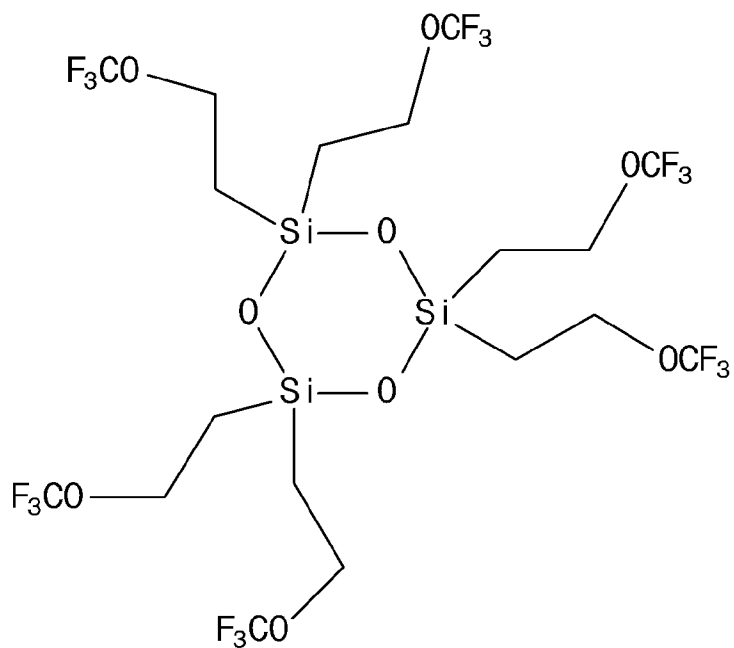
- [78] 상기 화학식 2에서, L_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스터기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고, R_3 은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, *는 결합 부위이다.
- [79] 구체적으로, 입체 장애(Steric hindrance)에 따른 반응성 저하를 방지하는 측면에서 상기 R_1 및 R_2 중 어느 하나가 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서 상기 R_1 이 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고, 상기 R_2 는 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하지 않을 수 있다. 구체적으로 화학식 1에서 상기 R_1 이 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함할 경우, 상기 R_2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 보다 구체적으로 에틸기 또는 메틸기, 보다 더 구체적으로 메틸기일 수 있다.
- [80] 상기 화학식 2에서, L_1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스터기, 설펜기, 설포네이트기, 설페이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고, R_3 은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, *는 결합 부위이다.
- [81] 상기 화학식 2에서, L_1 은 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 설펜기 또는 이들의 조합일 수 있고, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, 보다 더 구체적으로 음극 환원 시 전자 받음이 용이하여 환원성을 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 메틸렌기 또는 에틸렌기일 수 있고, 보다 더 구체적으로 에틸렌기일 수 있다.
- [82] 상기 화학식 2에서, R_3 는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 구체적으로 F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 보다 구체적으로 -OCF₃, -OCF₂CF₃ 및 -OCF₂CF₂CF₃로 이루어진 군에서 선택된 1종, 보다 더 구체적으로 입체 장애에 따른 반응성 저하를 방지하는 측면에서 -OCF₃일 수 있다.
- [83] 상기 화학식 1에서, n 은 3 내지 8의 정수, 구체적으로 3 또는 4일 수 있고, 보다 구체적으로 3일 수 있다. 상기 n 이 3 내지 8일 경우, 각각의 반복 단위 내의 R_1 및/또는 R_2 는 서로 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.
- [84]
- [85] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1, 화학식 1-2, 화학식 1-3, 화학식 1-4, 화학식 1-5, 화학식 1-6, 화학식 1-7, 화학식 1-8, 화학식 1-9, 화학식 1-10, 화학식 1-11 및 화학식 1-12로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 화학식 1-1, 화학식 1-3, 화학식 1-9 및 화학식 1-10으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있고, 보다 더 구체적으로 화학식 1-1 및 화학식 1-3으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함할 수 있고, 보다 더 구체적으로 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [86] [화학식 1-1]

[87]



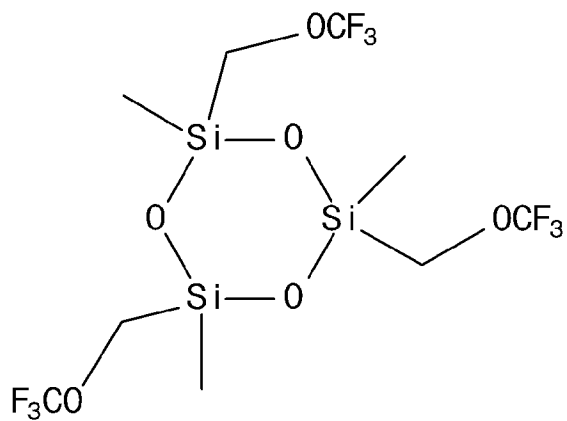
[88] [화학식 1-2]

[89]



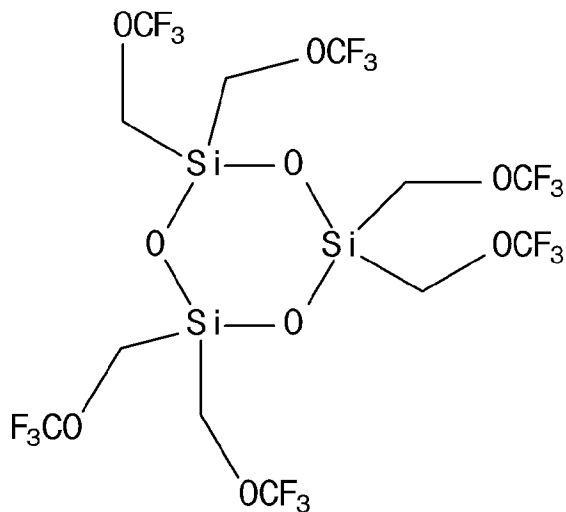
[90] [화학식 1-3]

[91]



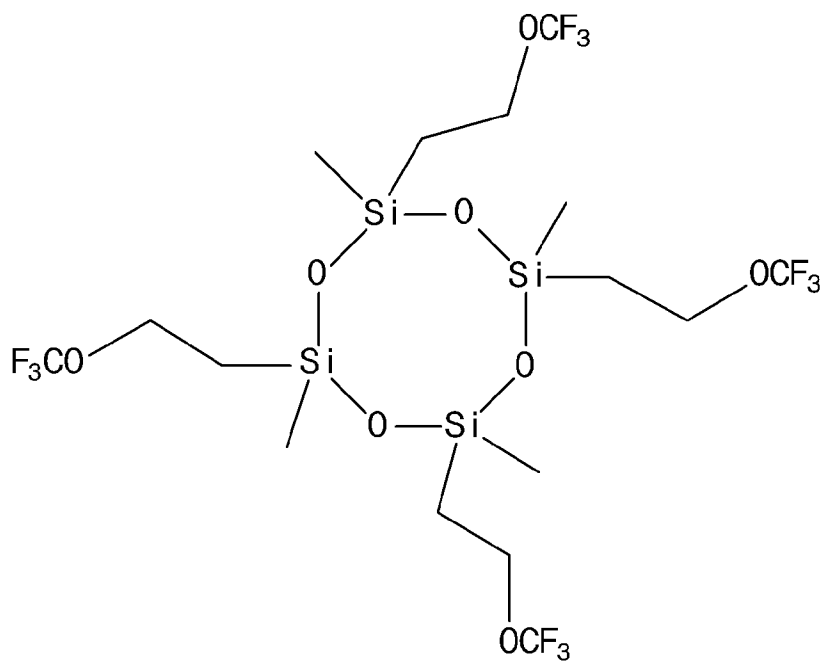
[92] [화학식 1-4]

[93]



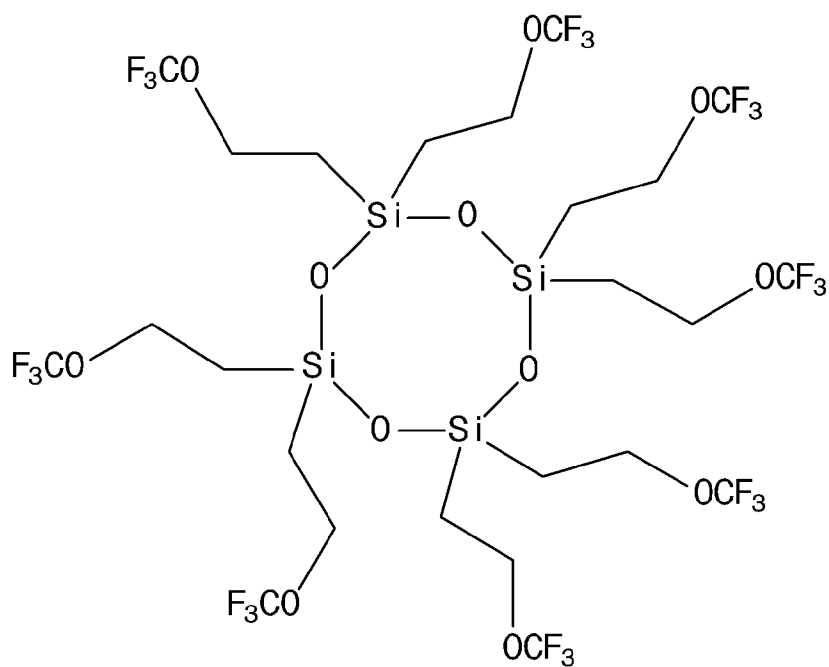
[94] [화학식 1-5]

[95]



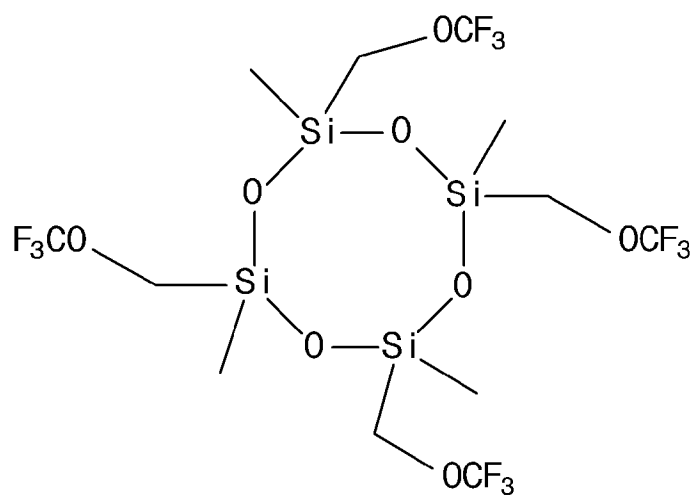
[96] [화학식 1-6]

[97]



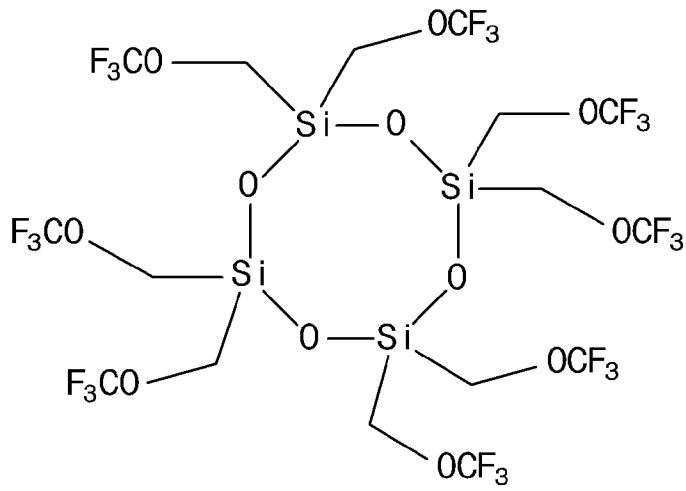
[98] [화학식 1-7]

[99]



[100] [화학식 1-8]

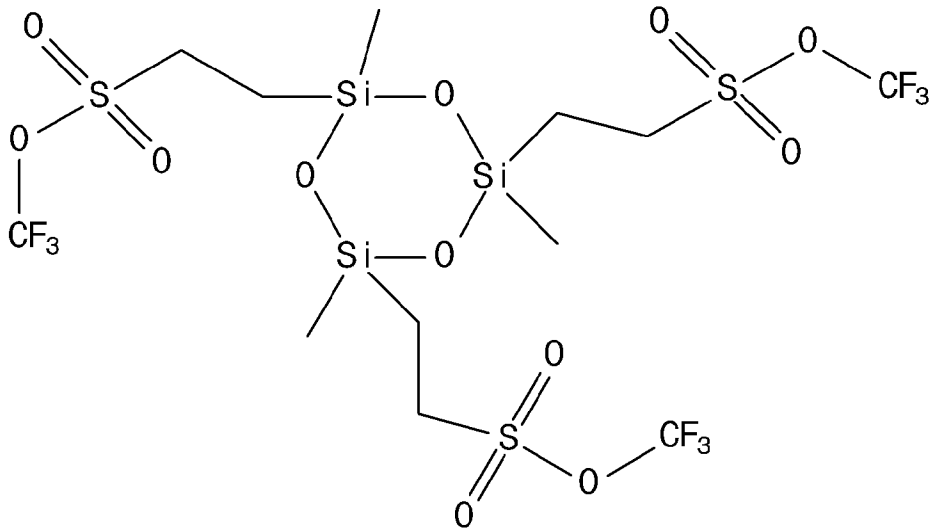
[101]



[102]

[화학식 1-9]

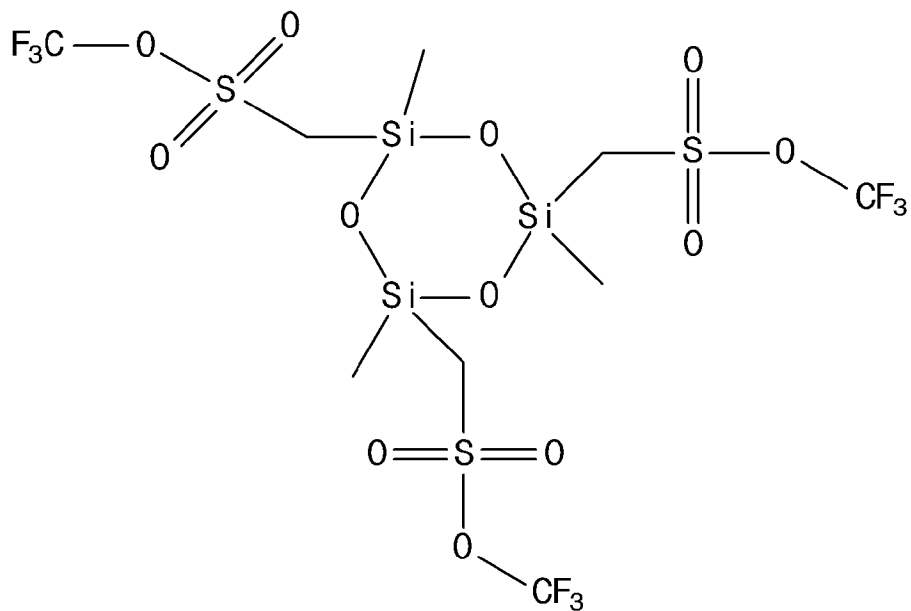
[103]



[104]

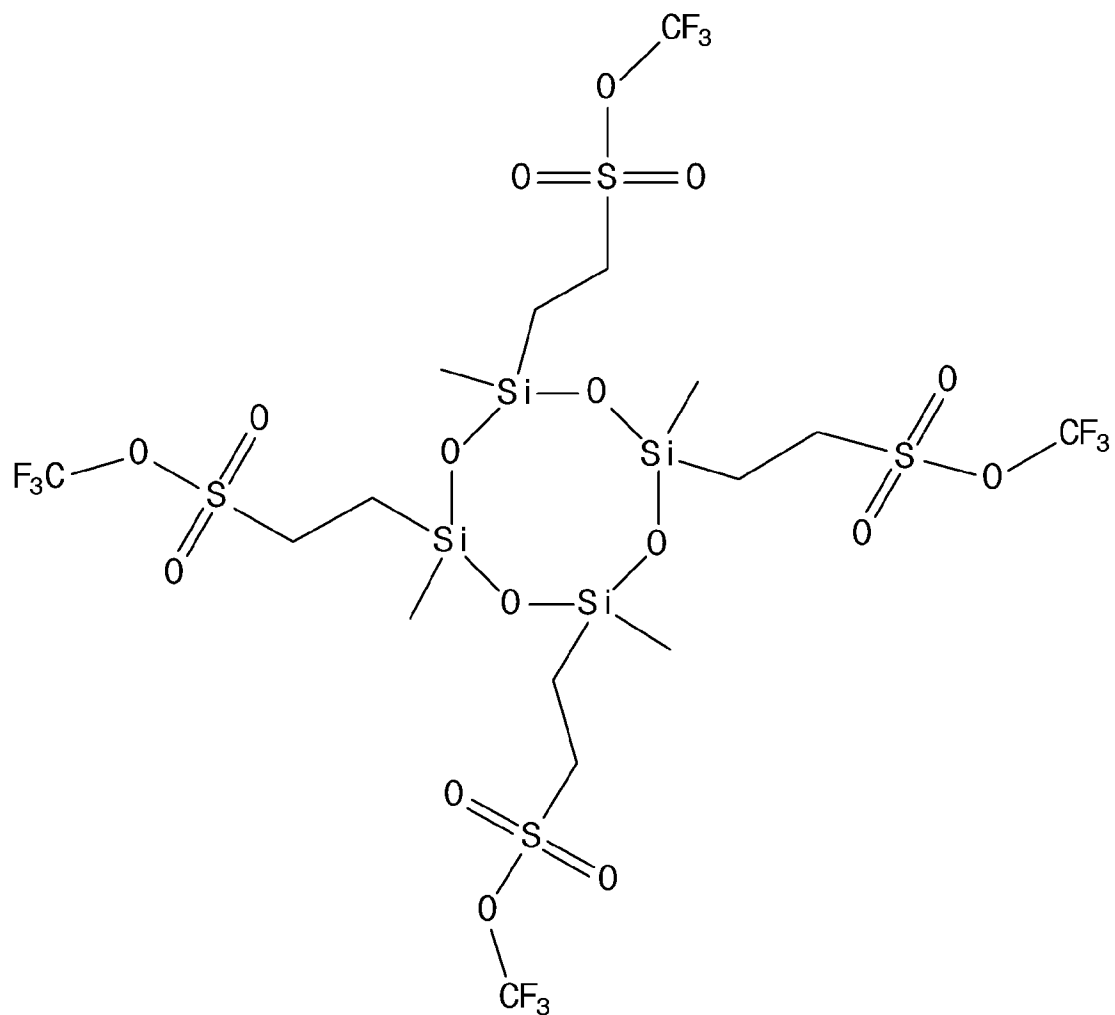
[화학식 1-10]

[105]



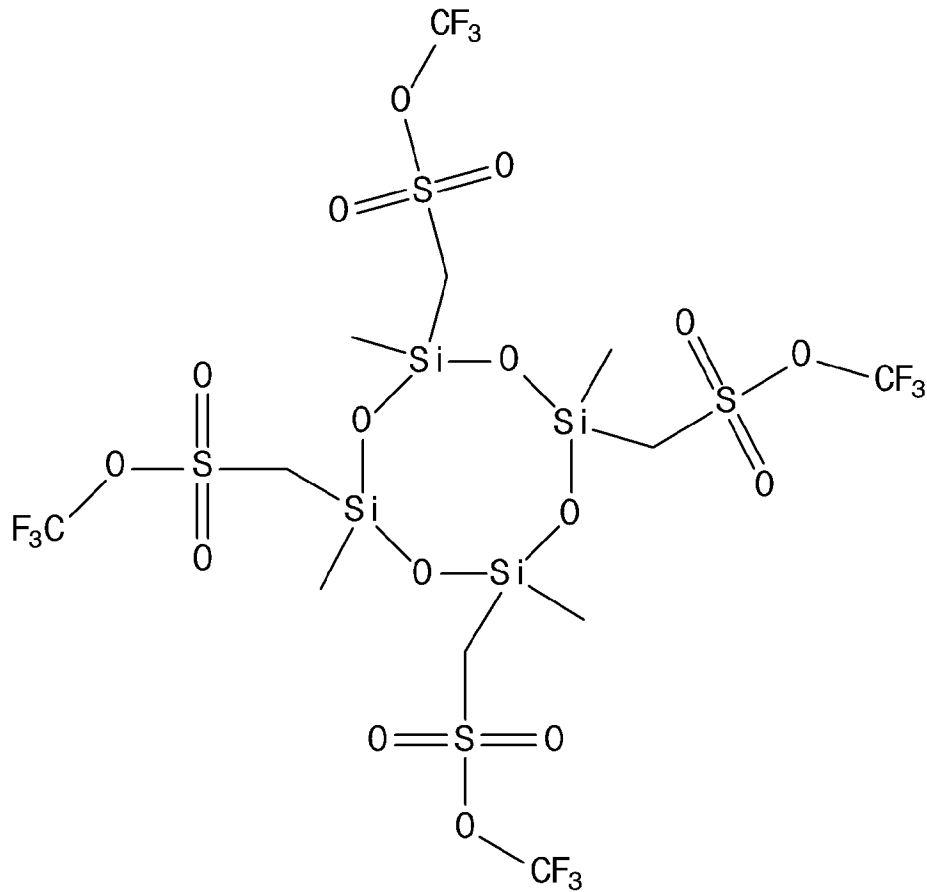
[106] [화학식 1-11]

[107]



[108] [화학식 1-12]

[109]



[110]

[111] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질의 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10중량%, 구체적으로 0.3중량% 내지 7중량%, 보다 구체적으로 0.5 중량% 내지 5중량%, 보다 더 구체적으로 1중량% 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 함량 범위로 사용될 때, 유연하면서도 내구성이 우수한 SEI 피막을 음극에 형성할 수 있으면서도 과량 첨가 시의 저항 증가가 방지될 수 있다.

[112]

[113] 상기 첨가제는 화학식 1로 표시되는 화합물과 함께 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 추가 첨가제는 고출력의 환경에서 비수 전해질이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 위해 비수 전해질에 포함될 수 있다.

[114]

구체적으로 상기 추가 첨가제는 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP, lithium difluorophosphate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate), 비닐에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 프로판 설통(Propane sultone), 프로펜설통(Propene Sultone), 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), LiBOB(Lithium bis-(oxalato)borate), TMSPa(3-trimethoxysilanyl-propyl-

N-aniline), 및 TMSPI(Tris(trimethylsilyl) Phosphite)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 구체적으로 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP, lithium difluorophosphate)를 포함할 수 있다.

[115] 상기 추가 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.1중량% 내지 15중량%, 보다 구체적으로 0.3중량% 내지 3중량%로 포함될 수 있다.

[116] 상기 비수 전해질이 상기 추가 첨가제를 더 포함할 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 추가 첨가제의 중량비는 45:55 내지 99:1, 구체적으로 50:50 내지 95:5, 보다 더 구체적으로 70:30 내지 85:15일 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 수명 성능 및 고온 저장 성능이 보다 바람직한 수준으로 향상될 수 있다.

[117]

[118] **리튬 이차전지**

[119] 또한, 본 발명은 전술한 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[120] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전술한 비수 전해질을 포함한다.

[121] 상기 리튬 이차전지는 상기 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막;을 포함하는 전극 조립체를 전지 케이스에 수납한 후, 전술한 비수 전해질을 주입하여 제조될 수 있다.

[122]

[123] 비수 전해질에 대한 설명은 전술하였으므로, 이하 음극, 양극 및 분리막에 대해 설명한다.

[124]

[125] **(1) 음극**

[126] 상기 음극은 음극 활물질을 포함한다.

[127] 상기 음극 활물질은 당분야에서 음극 활물질로 사용되는 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질은 구체적으로 실리콘계 활물질 및 탄소계 활물질 중에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다.

[128] 상기 실리콘계 활물질은 탄소계 활물질에 비해 높은 용량을 발휘하지만, 충방전에 따른 부피 팽창/수축 정도가 크다는 문제가 있다. 그러나, 상기 실리콘계 활물질과 전술한 비수 전해질을 함께 사용할 경우, 유연하고 회복성이 강하면서도 내구성이 우수한 SEI 피막을 음극에 형성할 수 있으므로, 전해질 부반응이 방지되고 높은 수명 성능 및 저장 성능을 갖는 리튬 이차전지의 구현이 가능하다.

[129] 상기 실리콘계 활물질은 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[130] [화학식 A]

[131] $\text{SiO}_x (0 \leq x < 2)$

- [132] 상기 화학식 A에서, SiO₂의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 상기 실리콘계 활물질은 Si일 수 있다.
- [133] 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 1 μ m 내지 20 μ m일 수 있다.
- [134]
- [135] 상기 탄소계 활물질은 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 흑연을 포함할 수 있다. 상기 흑연은 인조흑연 및 천연흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [136] 상기 탄소계 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 충방전 시에 구조적 안정성을 기하고 전해액과의 부반응을 줄이는 측면에서 10 μ m 내지 30 μ m, 바람직하게는 15 μ m 내지 25 μ m일 수 있다.
- [137]
- [138] 상기 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된 음극 활물질층;을 포함할 수 있다. 이때, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층에 포함될 수 있다.
- [139] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [140] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있다.
- [141] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [142] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [143] 상기 음극 활물질은 부피 팽창/수축이 전지에 미치는 영향을 최소화하면서, 용량을 이차전지에 충분히 발현하기 위한 측면에서 상기 음극 활물질층 내에 60중량% 내지 99중량%으로 포함될 수 있다.
- [144] 상기 음극 활물질층은 상기 실리콘계 활물질과 함께 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [145] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층과 후술할 음극 집전체와의 접착력을 향상시키거나, 실리콘계 활물질 간의 결합력을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.
- [146] 구체적으로, 상기 바인더는 전극 접착력을 더욱 향상시키고 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축에 충분한 저항력을 부여할 수 있다는 측면에서, 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 니트릴부타디엔 고무(NBR: nitrile butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고

무(acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber), 플루오르 고무(fluoro rubber), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐알코올(PVA: polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리에틸렌 글리콜(PEG: polyethylene glycol), 폴리아크릴로니트릴(PAN: polyacrylonitrile) 및 폴리아크릴 아미드(PAM: polyacryl amide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[147] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 내에 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 음극 활물질을 보다 잘 결합시켜 활물질의 부피 팽창 문제를 최소화할 수 있음과 동시에 음극 활물질층 형성을 위한 슬러리 제조 시에 바인더의 분산이 용이하도록 하고 코팅성 및 슬러리의 상 안정성을 향상시킬 수 있다.

[148] 상기 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[149] 상기 도전재는 상기 음극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위일 때 바인더로 인한 저항 증가를 완화시키면서도 우수한 도전성 네트워크를 형성할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[150] 상기 음극 활물질층의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[151] 상기 음극은 상기 음극 집전체 상에 음극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[152] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 예를 들어 음극 활물질, 바인더 및/또는 도전재의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, 에탄올, 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 증류수를 포함할 수 있다.

[153]

[154] **(2) 양극**

[155] 상기 양극은 양극 활물질을 포함한다.

[156] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 적어도 1종의 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물, 바람직하

계는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.

- [157] 예를 들어, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물로는 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 전이금속 복합 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [158] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물로서, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 포함된 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 니켈을 60몰% 이상 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물로서, 상기 전이금속은 니켈; 및 망간, 코발트 및 알루미늄 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 니켈을 상기 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 60몰% 이상, 구체적으로 60몰% 내지 90몰%로 포함하는 것일 수 있다. 이러한 니켈을 고함량으로 사용하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 전술한 비수 전해액을 함께 사용할 때, 구조 붕괴에 의해 발생하는 가스 상에 부산물을 감소시켜 줄 수 있다는 측면에서 바람직하다.

- [159] 또한, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 B로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[160] [화학식 B]

[161] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)\text{O}_2$

- [162] 상기 화학식 B에서, M은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이고, $1+x$, a, b, c 및 d는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 \leq x \leq 0.2$, $0.50 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.25$, $0 < c \leq 0.25$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
- [163] 바람직하게는, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.70 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.20$, $0.025 \leq c \leq 0.20$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [164] 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.80 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.15$, $0.025 \leq c \leq 0.15$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [165] 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.85 \leq a \leq 0.90$, $0.05 \leq b \leq 0.10$, $0.05 \leq c \leq 0.10$, $0 \leq d \leq 0.03$ 일 수 있다.
- [166]
- [167] 상기 양극은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된 양극 활물질층;을 포함할 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [168] 상기 양극 집전체의 두께는 통상적으로 3 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [169] 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [170] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [171] 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층에 80중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [172] 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [173] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이며, 구체적으로 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다.
- [174] 상기 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [175] 상기 도전제는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 양극 도전제는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블

랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄 산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 향상 측면에서 탄소 나노 튜브를 포함할 수 있다.

[176] 상기 도전재는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[177] 상기 양극 활물질층의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$, 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[178] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[179]

[180] (3) 분리막

[181] 상기 분리막은 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재될 수 있다.

[182] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독공중합체, 프로필렌 단독공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[183]

[184] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[185]

[186] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[187]

[188] 실시예 및 비교예

[189] 실시예 1

[190] (비수 전해질의 제조)

- [191] 유기 용매로서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 디에틸카보네이트(DEC)를 10:90의 부피비로 혼합한 것을 사용하였다.
- [192] 상기 유기 용매에 리튬 염으로서 LiPF_6 , 첨가제로서 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 및 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP)를 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다.
- [193] 상기 LiPF_6 은 비수 전해질에 1.5M의 몰 농도로 포함되었다.
- [194] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질에 2중량%로 포함되었고, 리튬 디플루오로포스페이트는 상기 비수 전해질에 0.5중량%로 포함되었다.
- [195]
- [196] (리튬 이차전지 제조)
- [197] 양극 활물질($\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.03}]\text{O}_2$) : 도전재(탄소나노튜브) : 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드)를 97.74:0.70:1.56 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 합제 슬러리(고형분 75.5 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 합제 슬러리를 두께가 12 μm 인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [198] 음극 활물질(실리콘계 활물질, Si) : 도전재(카본블랙) : 바인더(스티렌-스타디엔 고무)를 70.0:20.3:9.7의 중량비로 용제인 증류수에 첨가하여 음극 합제 슬러리(고형분 26 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 합제 슬러리를 두께가 15 μm 인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [199] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 다공성 필름 세퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.
- [200]
- [201] **실시예 2**
- [202] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 2중량% 대신 0.5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [203]
- [204] **실시예 3**
- [205] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 2중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [206]
- [207] **실시예 4**
- [208] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 상기 화학식 1-9로 표시되는 화합물을 2중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[209]

[210] **비교예 1**

[211] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

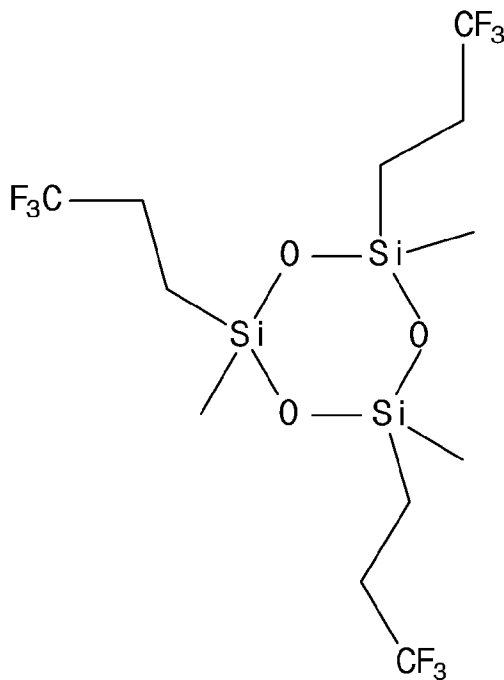
[212]

[213] **비교예 2**

[214] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 화학식 X로 표시되는 화합물을 2중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[215] [화학식 X]

[216]



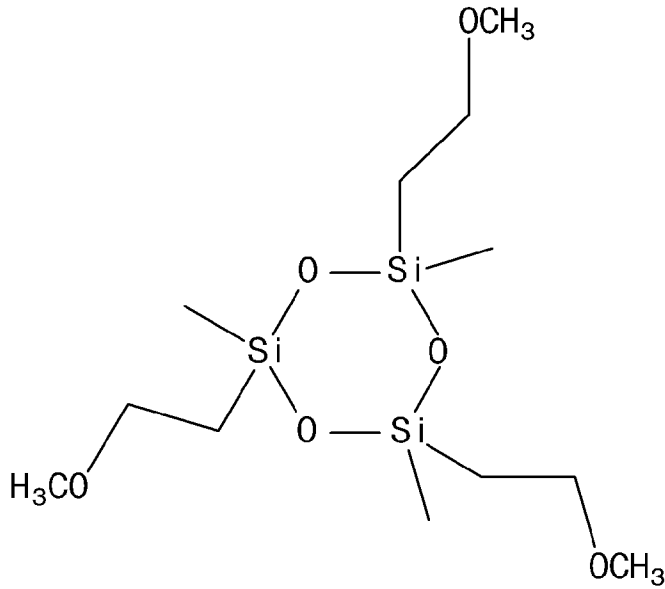
[217]

[218] **비교예 3**

[219] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 화학식 Y로 표시되는 화합물을 2중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[220] [화학식 Y]

[221]



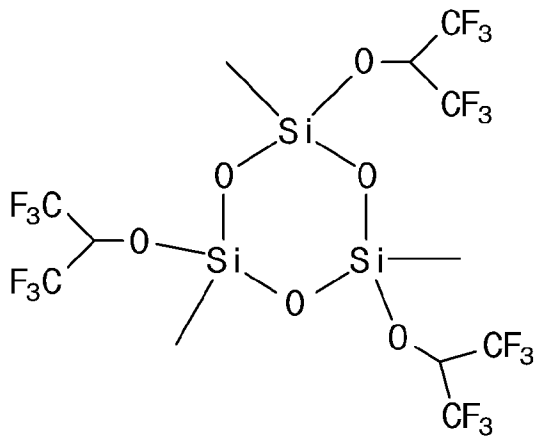
[222]

[223] **비교예 4**

[224] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 화학식 Z로 표시되는 화합물을 2중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해질, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[225] [화학식 Z]

[226]



[227]

[228] **실험예**[229] **실험예 1: 고온 사이클 성능 평가**

[230] 상기에서 제조된 실시예 1~4, 비교예 1~4의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 45°C에서 CC/CV, 1C 조건으로 4.2V, 0.05C까지 충전한 다음, CC, 0.5C 조건으로 3.0V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 200 사이클 충방전을 실시하였다.

[231]

[232] 용량 유지율을 아래 식으로 계산하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[233]

[234] 용량 유지율(%) = {(200사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량)} × 100

[235]

[236] **실험예 2: 고온 저장 성능 평가**

[237] 상기에서 제조된 실시예 1~4, 비교예 1~4의 리튬 이차전지를 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 0.05C까지 충전하고 0.33C로 2.5V까지 방전하여 초기 총방전을 수행하였고, 이후 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 0.05C까지 충전한 후, 60°C에서 8주 저장하였다.

[238] 8주 저장 후, 상기 리튬 이차전지를 25°C에서 0.33C 조건으로 4.2V, 0.05C까지 충전하고 0.33C로 3.0V까지 방전하여 방전 시의 용량을 측정하였다.

[239]

[240] 하기 식에 따라 용량 유지율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[241]

[242] 용량 유지율(%) = (8주 저장 후 방전 용량/초기 방전 용량) × 100

[243]

[244] [표1]

| | 실험예 1 | 실험예 2 |
|-------|------------------------------------|-------------------------|
| | 용량 유지율(% 200 th 사이클) | 용량 증가율(% 60℃, 8주 저장) |
| 실시예 1 | 93.5 | 96.9 |
| 실시예 2 | 90.3 | 93.0 |
| 실시예 3 | 91.0 | 94.2 |
| 실시예 4 | 88.5 | 90.5 |
| 비교예 1 | 70.8 | 76.7 |
| 비교예 2 | 73.3 | 81.2 |
| 비교예 3 | 71.6 | 78.2 |
| 비교예 4 | 79.4 | 86.8 |

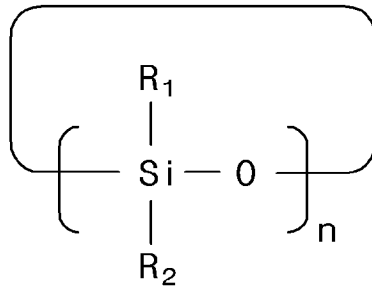
[245]

[246] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 비수 전해질을 사용한 실시예 1 내지 4의 리튬 이차전지는 그렇지 않은 비교예 1 내지 4에 비해 고온 사이클 충방전 및 고온 저장 시 현저하게 우수한 수준의 용량 유지율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고,
상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질:

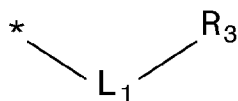
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 F, Br, Cl, I, 나이트릴기, 에스터기, 에테르기, 케톤기, 카르복시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 보론기, 보레이트기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 실릴기, 실록산기, 설펜기, 설포네이트기, 설펜이트기, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함하고, 상기 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고,

n은 3 내지 8의 정수이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, L₁은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 에스터기, 설펜기, 설포네이트기, 설펜이트기 또는 이들의 2 이상의 조합이고,

R₃은 불소가 적어도 하나 치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고,

*는 결합 부위이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1에서, n은 3 또는 4인 비수 전해질.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 R₃은 -OCF₃, -OCF₂CF₃ 및 -OCF₂CF₂CF₃로 이루어진 군에서 선택된 1 종을 포함하는 비수 전해질.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

상기 R₁이 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하고, 상기 R₂는 상기 화학식 2로 표시되는 치환기를 포함하지 않는 비수 전해질.

[청구항 5]

청구항 4에 있어서,

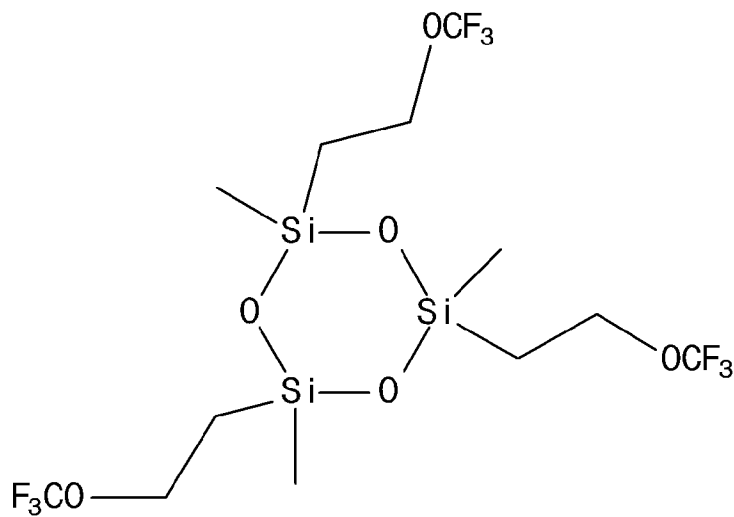
상기 R₂는 탄소수 1 내지 5의 알킬기인 비수 전해질.

[청구항 6]

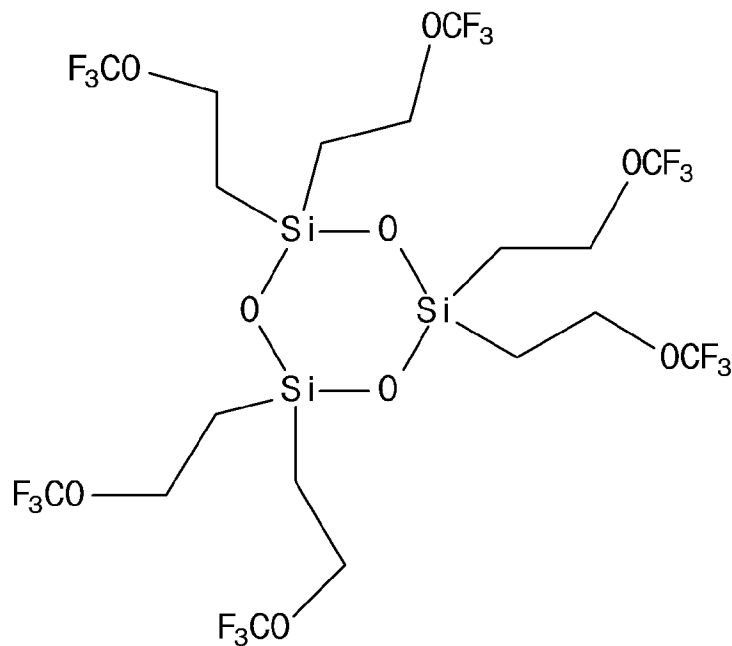
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1, 화학식 1-2, 화학식 1-3, 화학식 1-4, 화학식 1-5, 화학식 1-6, 화학식 1-7, 화학식 1-8, 화학식 1-9, 화학식 1-10, 화학식 1-11 및 화학식 1-12로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 비수 전해질:

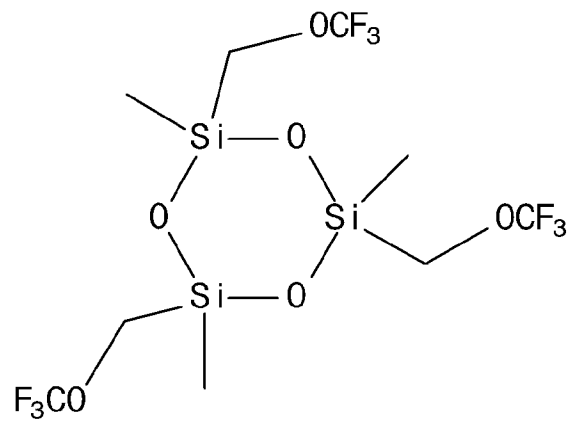
[화학식 1-1]



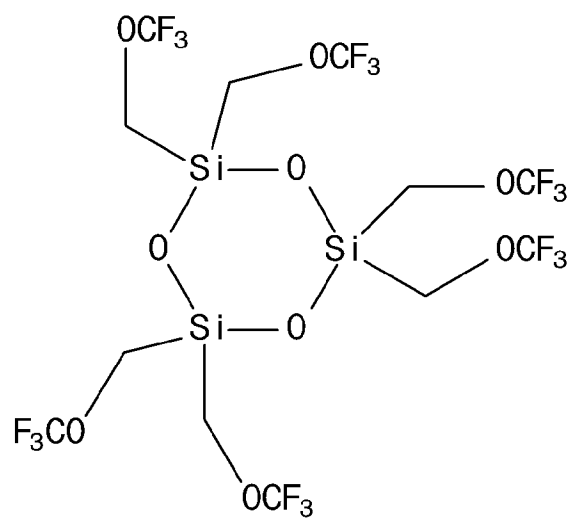
[화학식 1-2]



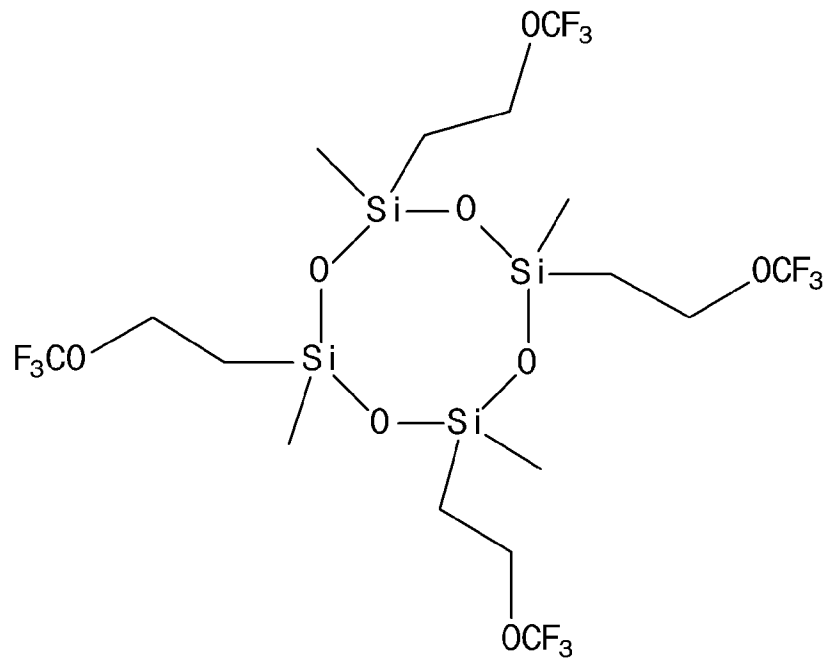
[화학식 1-3]



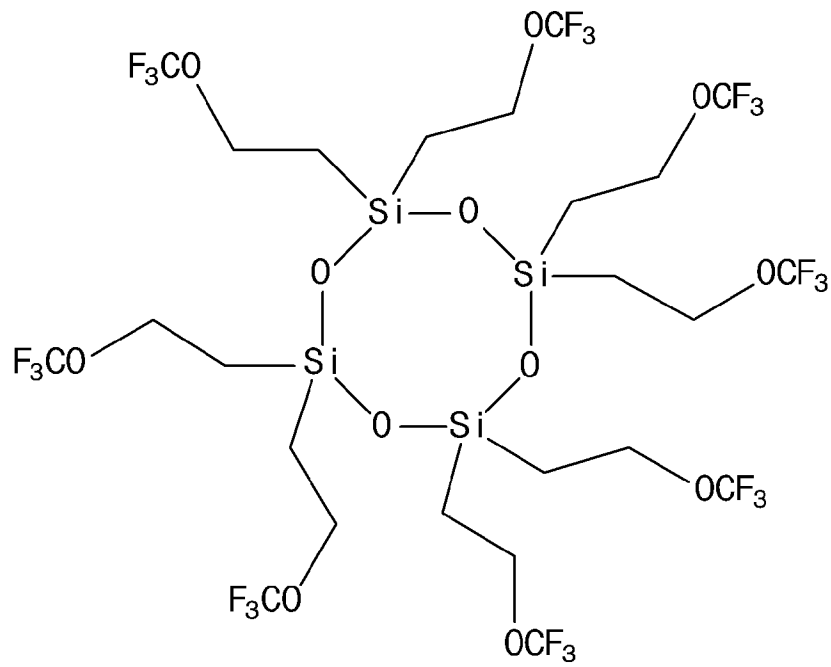
[화학식 1-4]



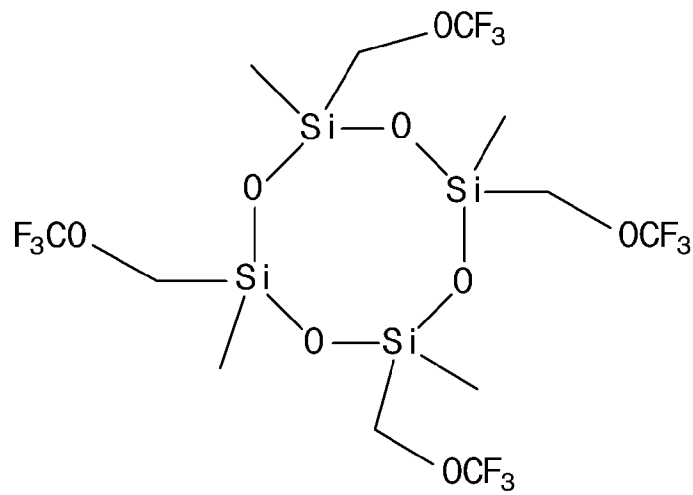
[화학식 1-5]



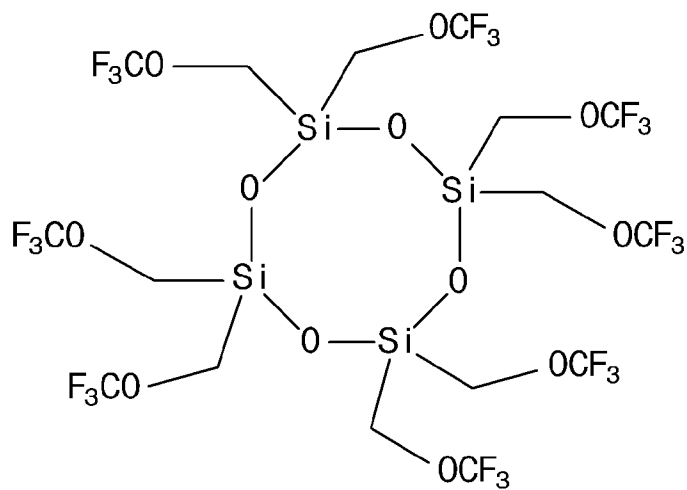
[화학식 1-6]



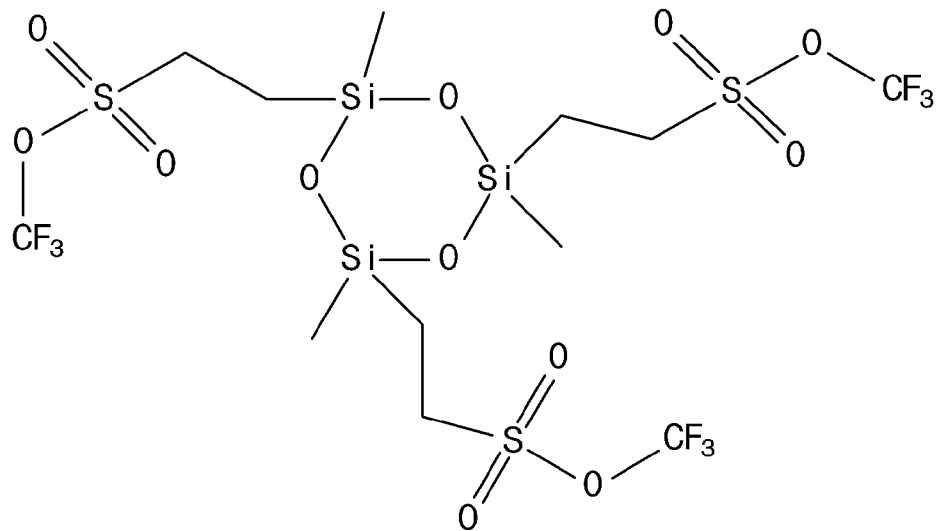
[화학식 1-7]



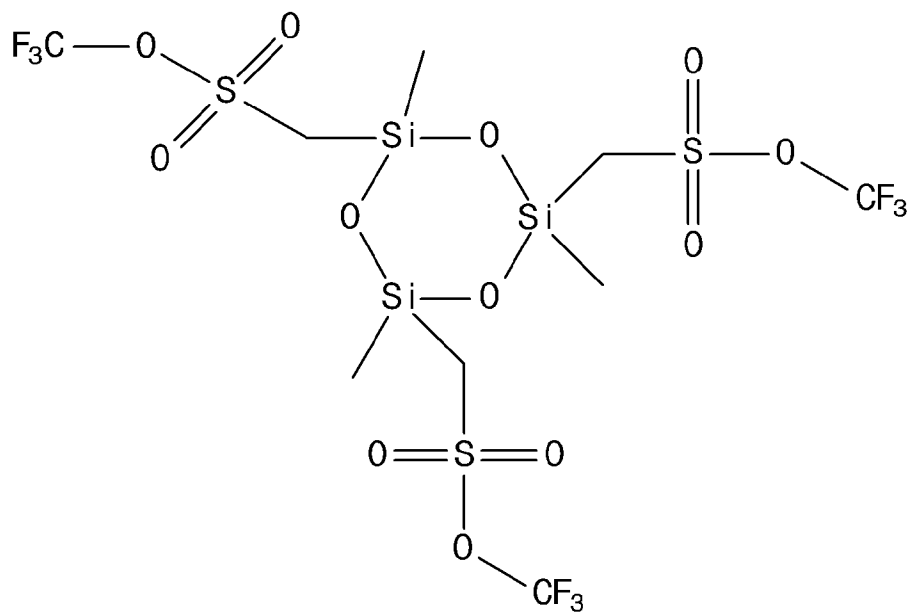
[화학식 1-8]



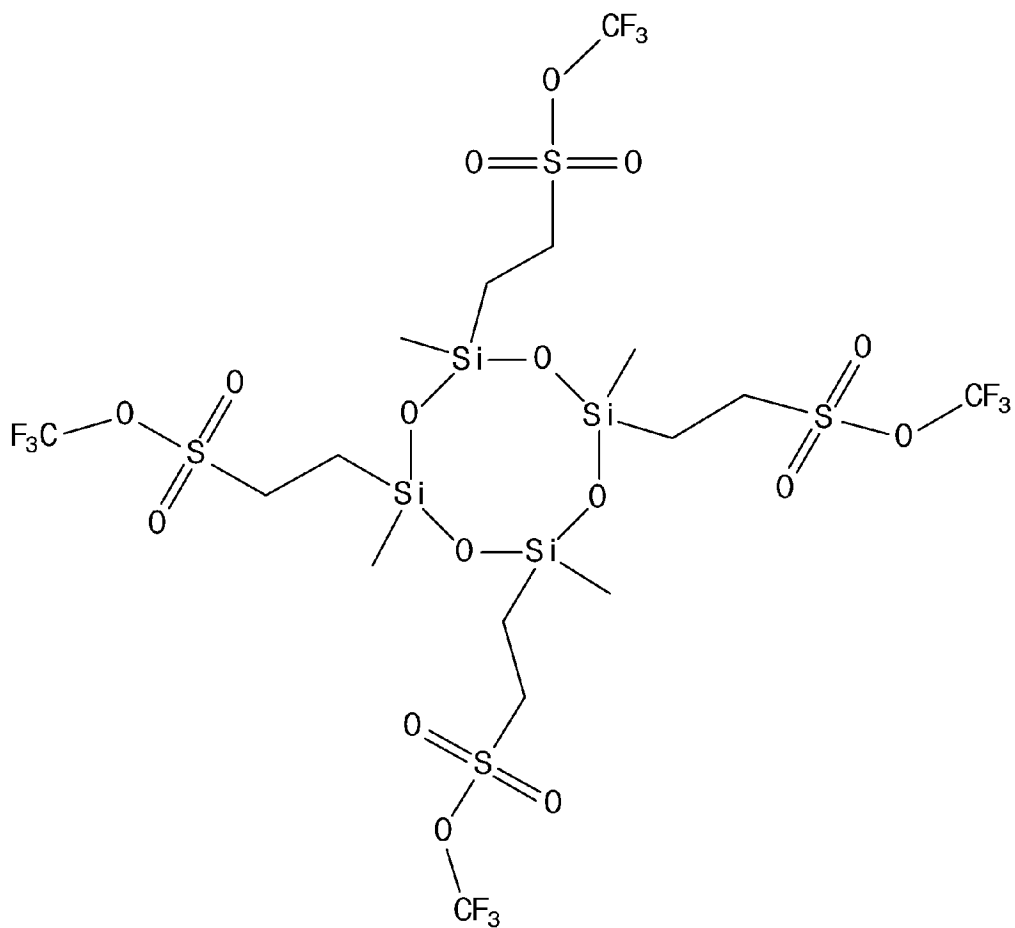
[화학식 1-9]



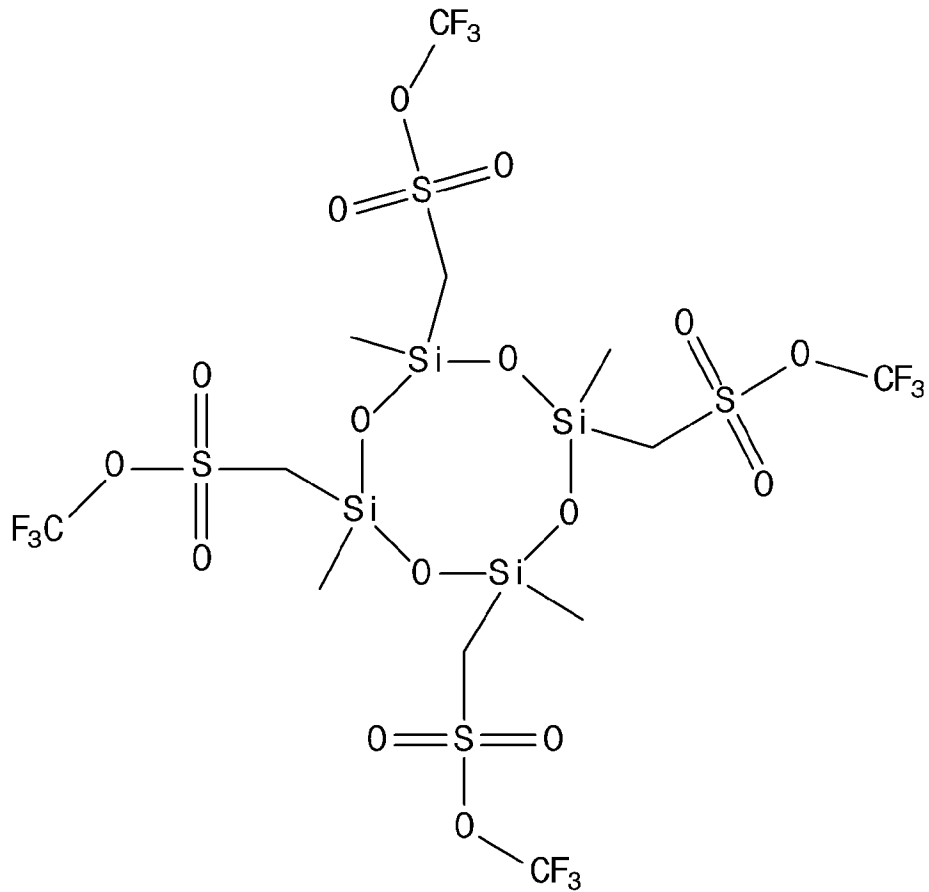
[화학식 1-10]



[화학식 1-11]



[화학식 1-12]



- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질의 중량을 기준으로 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 비수 전해질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB(LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiFSI(LiN(SO₂F)₂), LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂ 및 LiBETI(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 비수 전해질.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 0.5 M 내지 5.0 M의 몰 농도로 포함되는 것인 비수 전해질.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 비수 전해질.
- [청구항 11] 음극;
상기 음극에 대향하는 양극;
상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및

청구항 1에 따른 비수 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지.
[청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 음극은 음극 활물질을 포함하며,
상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/005354

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|---|
| H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i; H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 4/02 (2006.01)i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01) | | |
| 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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수전해질 (non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 환형 실록산계 화합물(cyclic siloxane-based compound), 불화-알콕시기 (fluoroalkoxy group), 실리콘계 음극 활물질(silicon-based negative electrode active material) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2020-0203764 A1 (ENEVATE CORPORATION) 25 June 2020 (2020-06-25) See claims 1 and 5; and paragraphs [0007], [0068], [0086], [0091]-[0093] and [0099]. | 1-12 |
| X | US 2015-0171475 A1 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 18 June 2015 (2015-06-18) See claims 1-9; and paragraphs [0029], [0041] (Compound No. 31), [0052], [0055] and [0058]. | 1-12 |
| A | JP 6032504 B2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 30 November 2016 (2016-11-30) See entire document. | 1-12 |
| A | KR 10-2015-0049301 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 08 May 2015 (2015-05-08) See entire document. | 1-12 |
| A | EP 3273519 A1 (ADEKA CORPORATION) 24 January 2018 (2018-01-24) See entire document. | 1-12 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 18 July 2024 | | Date of mailing of the international search report 22 July 2024 |
| Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578 | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/005354

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| US | 2020-0203764 | A1 | 25 June 2020 | US | 11165099 B2 | 02 November 2021 |
| | | | | US | 2022-0052380 A1 | 17 February 2022 |
| | | | | WO | 2020-132072 A1 | 25 June 2020 |
| ----- | | | | | | |
| US | 2015-0171475 | A1 | 18 June 2015 | CN | 104380517 A | 25 February 2015 |
| | | | | CN | 104380517 B | 02 January 2018 |
| | | | | EP | 2851989 A1 | 25 March 2015 |
| | | | | EP | 2863468 A1 | 22 April 2015 |
| | | | | EP | 2863468 B1 | 09 August 2017 |
| | | | | JP | 2015-005328 A | 08 January 2015 |
| | | | | JP | 2015-005329 A | 08 January 2015 |
| | | | | JP | 6221365 B2 | 01 November 2017 |
| | | | | JP | 6255722 B2 | 10 January 2018 |
| | | | | KR | 10-1650851 B1 | 24 August 2016 |
| | | | | KR | 10-1707562 B1 | 16 February 2017 |
| | | | | KR | 10-2015-0018565 A | 23 February 2015 |
| | | | | KR | 10-2015-0020197 A | 25 February 2015 |
| | | | | TW | 201405912 A | 01 February 2014 |
| | | | | TW | 201407858 A | 16 February 2014 |
| | | | | TW | I509861 B | 21 November 2015 |
| | | | | TW | I511348 B | 01 December 2015 |
| | | | | US | 2015-0118580 A1 | 30 April 2015 |
| | | | | WO | 2013-187379 A1 | 19 December 2013 |
| | | | | WO | 2013-187380 A1 | 19 December 2013 |
| ----- | | | | | | |
| JP | 6032504 | B2 | 30 November 2016 | CN | 104471778 A | 25 March 2015 |
| | | | | JP | 2016-013850 A1 | 30 June 2016 |
| | | | | KR | 10-2015-0034261 A | 02 April 2015 |
| | | | | US | 2015-0188141 A1 | 02 July 2015 |
| | | | | US | 9793547 B2 | 17 October 2017 |
| | | | | WO | 2014-013850 A1 | 23 January 2014 |
| | | | | WO | 2014-013850 A1 | 30 June 2016 |
| ----- | | | | | | |
| KR | 10-2015-0049301 | A | 08 May 2015 | None | | |
| ----- | | | | | | |
| EP | 3273519 | A1 | 24 January 2018 | CN | 107210489 A | 26 September 2017 |
| | | | | CN | 107210489 B | 20 March 2020 |
| | | | | EP | 3273519 A4 | 03 October 2018 |
| | | | | EP | 3273519 B1 | 04 December 2019 |
| | | | | JP | 6713452 B2 | 24 June 2020 |
| | | | | KR | 10-2017-0128218 A | 22 November 2017 |
| | | | | TW | 201642513 A | 01 December 2016 |
| | | | | TW | I674693 B | 11 October 2019 |
| | | | | US | 10388989 B2 | 20 August 2019 |
| | | | | US | 2018-0026304 A1 | 25 January 2018 |
| | | | | WO | 2016-147872 A1 | 22 September 2016 |
| ----- | | | | | | |

| | | |
|--|---|--------|
| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i | | |
| B. 조사된 분야 | | |
| 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01) | | |
| 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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 환형 실록산계 화합물(cyclic siloxane-based compound), 불화-알콕시기(fluoro-alkoxy group), 실리콘계 음극 활물질(silicon-based negative electrode active material) | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| X | US 2020-0203764 A1 (ENEVATE CORPORATION) 2020.06.25 청구항 1, 5; 단락 [0007], [0068], [0086], [0091]-[0093], [0099] | 1-12 |
| X | US 2015-0171475 A1 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 2015.06.18 청구항 1-9; 단락 [0029], [0041](Compound No. 31), [0052], [0055], [0058] | 1-12 |
| A | JP 6032504 B2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 2016.11.30 전문 | 1-12 |
| A | KR 10-2015-0049301 A (솔브레인 주식회사) 2015.05.08 전문 | 1-12 |
| A | EP 3273519 A1 (ADEKA CORPORATION) 2018.01.24 전문 | 1-12 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 | | |
| “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 | | |
| 국제조사의 실제 완료일 2024년07월18일(18.07.2024) | 국제조사보고서 발송일 2024년07월22일(22.07.2024) | |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373 | |

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| US 2020-0203764 A1 | 2020/06/25 | US 11165099 B2 | 2021/11/02 |
| | | US 2022-0052380 A1 | 2022/02/17 |
| | | WO 2020-132072 A1 | 2020/06/25 |
| ----- | | ----- | |
| US 2015-0171475 A1 | 2015/06/18 | CN 104380517 A | 2015/02/25 |
| | | CN 104380517 B | 2018/01/02 |
| | | EP 2851989 A1 | 2015/03/25 |
| | | EP 2863468 A1 | 2015/04/22 |
| | | EP 2863468 B1 | 2017/08/09 |
| | | JP 2015-005328 A | 2015/01/08 |
| | | JP 2015-005329 A | 2015/01/08 |
| | | JP 6221365 B2 | 2017/11/01 |
| | | JP 6255722 B2 | 2018/01/10 |
| | | KR 10-1650851 B1 | 2016/08/24 |
| | | KR 10-1707562 B1 | 2017/02/16 |
| | | KR 10-2015-0018565 A | 2015/02/23 |
| | | KR 10-2015-0020197 A | 2015/02/25 |
| | | TW 201405912 A | 2014/02/01 |
| | | TW 201407858 A | 2014/02/16 |
| | | TW I509861 B | 2015/11/21 |
| | | TW I511348 B | 2015/12/01 |
| | | US 2015-0118580 A1 | 2015/04/30 |
| | | WO 2013-187379 A1 | 2013/12/19 |
| | | WO 2013-187380 A1 | 2013/12/19 |
| ----- | | ----- | |
| JP 6032504 B2 | 2016/11/30 | CN 104471778 A | 2015/03/25 |
| | | JP 2016-013850 A1 | 2016/06/30 |
| | | KR 10-2015-0034261 A | 2015/04/02 |
| | | US 2015-0188141 A1 | 2015/07/02 |
| | | US 9793547 B2 | 2017/10/17 |
| | | WO 2014-013850 A1 | 2014/01/23 |
| | | WO 2014-013850 A1 | 2016/06/30 |
| ----- | | ----- | |
| KR 10-2015-0049301 A | 2015/05/08 | 없음 | |
| ----- | | ----- | |
| EP 3273519 A1 | 2018/01/24 | CN 107210489 A | 2017/09/26 |
| | | CN 107210489 B | 2020/03/20 |
| | | EP 3273519 A4 | 2018/10/03 |
| | | EP 3273519 B1 | 2019/12/04 |
| | | JP 6713452 B2 | 2020/06/24 |
| | | KR 10-2017-0128218 A | 2017/11/22 |
| | | TW 201642513 A | 2016/12/01 |
| | | TW I674693 B | 2019/10/11 |
| | | US 10388989 B2 | 2019/08/20 |
| | | US 2018-0026304 A1 | 2018/01/25 |
| | | WO 2016-147872 A1 | 2016/09/22 |
| ----- | | ----- | |