

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 5월 4일 (04.05.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/075379 A1

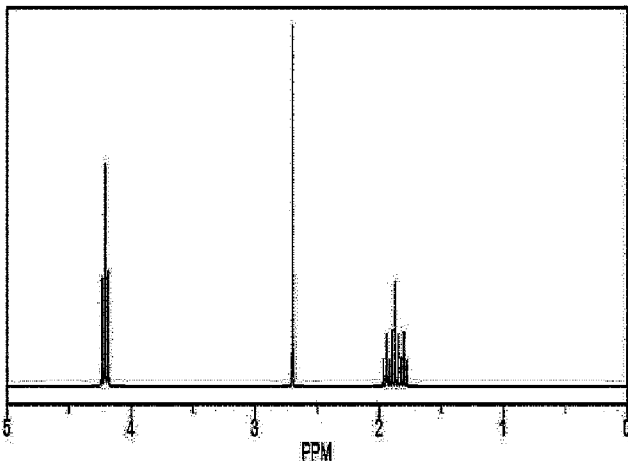
- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/016384
- (22) 국제출원일: 2022년 10월 25일 (25.10.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0143853 2021년 10월 26일 (26.10.2021) KR
10-2022-0138354 2022년 10월 25일 (25.10.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 신원경 (SHIN, Won Kyung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한준혁 (HAN, Jun Hyeok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 오영호 (OH, Young Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이원태 (LEE, Won Tae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 지수현 (JI, Su Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 정유경 (JEONG, You Kyeong); 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, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

(54) 발명의 명칭: 비수 전해질용 첨가제, 이를 포함하는 비수 전해질 및 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to an additive for a non-aqueous electrolyte, a non-aqueous electrolyte comprising same, and a lithium secondary battery. The additive includes a compound represented by formula 1, and can improve the lifespan characteristics of a lithium secondary battery by forming a solid-electrolyte interface that is stable and has a low resistance even at high temperatures.

(57) 요약서: 본 발명은 고온에서도 안정하고 저항이 낮은 전극-전해질 계면을 형성하여 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질용 첨가제, 이를 포함하는 비수 전해질 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.



WO 2023/075379 A1

명세서

발명의 명칭: 비수 전해질용 첨가제, 이를 포함하는 비수 전해질 및 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2021년 10월 26일자 한국 특허출원 제10-2021-0143853호 및 2022년 10월 25일자 한국 특허출원 제10-2022-0138354호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 비수 전해질용 첨가제, 이를 포함하는 비수 전해질 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 최근 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스와 전산망이 발달되고 이에 수반하여 전반적인 사회의 전기에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 전기 에너지를 효율적으로 저장하고 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.
- [7] 특히, 환경 문제의 해결, 지속 가능한 순환형 사회의 실현에 대한 관심이 대두되면서, 이산화탄소 배출량이 적은 클린 에너지로 각광 받는 리튬 이온 전지에 대한 연구가 광범위하게 행해지고 있다.
- [8] 리튬 이온 전지는 축전 디바이스 중에서도 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높을 뿐만 아니라, 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하고, 사용 전압이 높기 때문에, 노트북 컴퓨터, 휴대전화 등의 전원뿐만 아니라, 전력 저장용 전원, 전기 자동차용 전원으로도 각광 받고 있다.
- [9] 상기 리튬 이온 전지는 크게 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 구성된 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬 이온 전달 매개체가 되는 전해질 및 세퍼레이터로 구성되어 있으며, 이중 전해질의 경우 전지의 안정성(stability, safety) 등에 큰 영향을 주는 구성 성분으로 알려지면서, 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.
- [10] 한편, 리튬 이차전지는 충방전이 진행됨에 따라, 전해질에 포함된 리튬염의 분해산물 등에 의하여 양극활물질이 구조적으로 붕괴되면서 양극 성능이 저하될 수 있고, 또한, 양극 구조 붕괴 시 양극 표면으로부터 전이금속 이온이 용출될 수 있다. 이렇게 용출된 전이금속 이온은 양극 또는 음극에 전착(electro-deposition)되어, 양극 저항을 증가시키거나, 음극을 열화 시키고, solid electrolyte interphase (SEI)를 파괴시켜 추가적인 전해질의 분해와 이에 따른 전지의 저항 증가 및 수명 열화 등을 발생시킨다.

[11] 이러한 전지 성능 열화 현상은 양극의 전위가 높아지거나 전지의 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.

[12] 이에, 양극으로부터의 전이금속 이온 용출을 억제하거나, 음극의 열화를 방지하기 위하여 전극 표면에 안정적인 SEI 막을 형성할 수 있는 전해질 조성에 대한 연구가 시급한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명에서는 전극 표면에 고온에서도 안정하고 저항이 낮은 피막을 형성할 수 있는 비수 전해질용 첨가제를 제공하고자 한다.

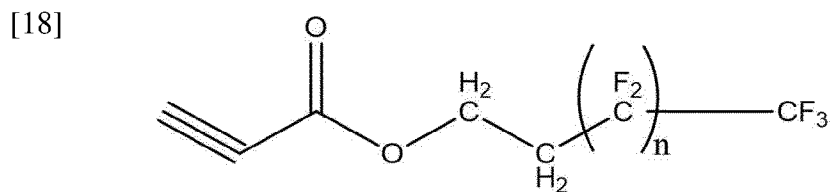
[14] 또한, 본 발명에서는 상기 비수 전해질용 첨가제를 포함함으로써, 전극 표면에 견고한 피막을 형성하여, 저온 용량 특성 및 고온 내구성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 비수 전해질과 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[16] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질용 첨가제를 제공한다.

[17] [화학식 1]



[19] 상기 화학식 1에서,

[20] n은 2 내지 20의 정수이다.

[21]

[22] 또한, 본 발명에서는 리튬염, 비수성 유기용매 및 비수 전해질용 첨가제를 포함하며,

[23] 상기 비수 전해질용 첨가제는 리튬 이차전지용 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 9.0 중량% 이하로 포함되는 리튬 이차전지용 비수 전해질을 제공한다.

[24]

[25] 또한, 본 발명에서는 상기 리튬 이차전지용 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 구조 내에 프로파질기와 더불어 내산화성 및 난연성이 우수한 불소 원소가 치환된 알킬기를 포함하고 있어, 전극 표면에 불소 원소를 포함하는 견고한 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 이를

첨가제로 포함하면, 저항이 낮고 난연성 및 고온 내구성이 높은 전극-전해질 계면을 형성할 수 있는 비수 전해질을 제공할 수 있다. 또한, 상기 비수 전해질을 포함함으로써, 전지 출력 특성을 향상시킬 수 있고, 고온에 노출되었을 때 전해질간 추가 반응에 기인하는 발열 및 팽윤 현상을 감소시킬 수 있으며, 저온에서의 성능 개선을 도모할 수 있어, 저온 및 고온에서 우수한 저장 특성 및 사이클 특성을 달성할 수 있는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다. 본 발명의 비수 전해질은 하이-니켈계 양극 활물질과 같은 고용량 활물질과 함께 사용하는 고출력 전지에 특히 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.

[28] 도 1은 화학식 1-1로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[30] 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 해석되어야만 한다.

[31] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[32] 본 발명을 설명하기에 앞서, 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.

[33] 한편, 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 알킬렌기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌기, 즉 -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂(CH₃)CH-, -CH(CH₃)CH₂- 및 -CH(CH₃)CH₂CH₂- 등을 의미한다.

[34] 상기 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 2가의 불포화 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서, 상기 알킬렌기는 치환 또는 비치환될 수

있다. 상기 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 3-펜틸렌기 등을 포함할 수 있다.

[35] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 불소로 치환된 것을 의미한다.

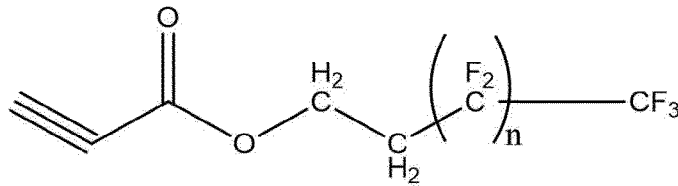
[36]

[37] 비수 전해질용 첨가제

[38] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수 전해질용 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[39] [화학식 1]

[40]



[41] 상기 화학식 1에서,

[42] n은 2 내지 20의 정수이다.

[43]

[44] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 구조 내에 포함된 삼중 결합(-C≡C-), 즉 프로파질기가 전기화학적 분해 반응 시에 전기화학적 반응을 일으키면서, 음극 표면에 불소 원소를 함유한 견고한 SEI 막을 형성할 수 있다. 또한, 분자 구조 내에 포함된 난연성 및 불연성이 우수한 불소 원소가 치환된 알킬기가 양극 표면에 불소 원소에 기인하는 라디칼 제거제 역할을 하는 동시에 우수한 내산화성을 확보할 수 있는 부동태 피막을 형성할 수 있다. 이와 같이 전극 표면에 안정한 피막이 형성되면, 전극과 전해액의 부반응이 제어되어, 상온 및 저온 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[45] 특히, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 아크릴레이트 작용기와 말단 불소 치환 알킬기 사이의 연결기 부분에 에틸렌기(-CH₂-CH₂-)가 함유됨에 따라 분자 사슬 증가로 구조적 유연성이 향상된다. 따라서, 아크릴레이트 작용기에 불소 치환 알킬기가 직접 결합되어 있거나, 또는 아크릴레이트 작용기와 말단 불소 치환 알킬기 사이에 메틸렌기(-CH₂-)가 함유되어 있는 다른 화합물들에 비해 피막은 음극 표면에 내구성이 보다 향상된 피막을 형성할 수 있다.

[46] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 분자 구조 내에 2개의 산소 원소를 포함하고 있어, 3개 이상의 산소 원소를 포함하는 화합물에 비해 산화 안전성이 향상되어, 고전압 안정성을 개선할 수 있고, 전해질의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[47] 상술한 바와 같이, 분자 구조 내에 2개의 산소 원소를 포함하고, 프로파질기를

포함하며, 아크릴레이트 작용기와 말단 불소 치환 알킬기 사이에 연결기로 에틸렌기(-CH₂-CH₂-)를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 전해질 첨가제로 포함하는 경우, 저항이 낮고 난연성 및 고온 내구성이 높으며, 저온에서도 유연한 (flexible) 성질을 가지는 전극-전해질 계면 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 출력 특성을 향상시킬 수 있고, 열 남용 (thermal abuse) 등과 같은 고온 조건하에 노출되었을 때 추가 부반응에 기인한 발열 반응을 감소시킬 수 있는 비수 전해질을 제조할 수 있으므로, 저온 및 고온에서 우수한 저장 특성 및 사이클 특성을 가지면서 배터리 팽윤 현상을 감소시킬 수 있는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[48]

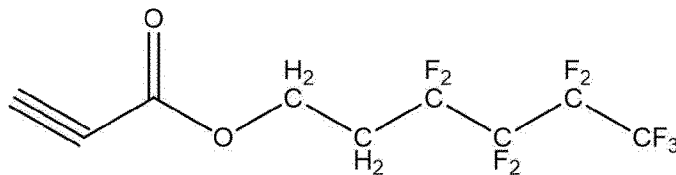
[49] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, n은 3 내지 15의 정수일 수 있고, 구체적으로 n은 4 내지 10의 정수일 수 있다.

[50] 상기 n의 정수가 상기 범위를 만족하면, 화합물 자체의 열적 특성을 높일 수 있어, 이로부터 형성되는 피막의 안정성을 기대할 수 있다. 특히, 상기 화학식 1에서, n이 16 이상인 경우, 특히 20을 초과하는 경우, 불소 원소가 과량으로 함유됨에 따라 물질 점도와 비극성이 증가하여, 전해질에 대한 용해도가 감소하기 때문에, 이온전도도가 감소하여 전지 성능 열위를 가져올 수 있다.

[51] 바람직하게, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

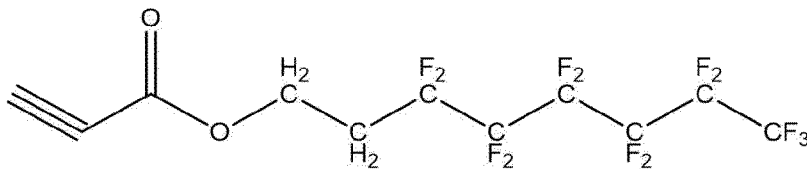
[52] [화학식 1-1]

[53]



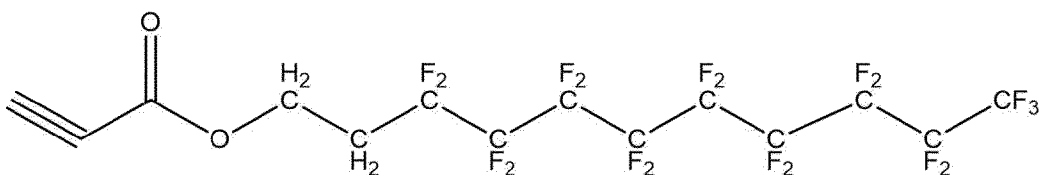
[54] [화학식 1-2]

[55]



[56] [화학식 1-3]

[57]



[58]

[59] 리튬 이차전지용 비수 전해질

[60] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질용 첨가제를 포함한다.

[61] 상기 비수 전해질은 리튬염, 비수성 유기용매 및 기타 전해질 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[62]

[63] **(1) 비수 전해질용 첨가제**

[64] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 설명은 전술한 내용과 중복되므로, 그 기재를 생략한다.

[65] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비수 전해질용 첨가제는 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 9.0 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 7.0 중량%로 포함될 수 있다.

[66] 상기 비수 전해질용 첨가제의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 안정한 피막을 형성하여 고온에서 양극으로부터 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있으므로, 우수한 고온 내구성을 구현할 수 있다. 즉, 상기 비수 전해질용 첨가제가 비수 전해질 내에 0.1 중량% 이상으로 포함되면, 피막 형성 효과가 개선되어 고온 보존 시에도 안정한 SEI 막이 형성되기 때문에, 고온 저장 후에도 저항 증가 및 용량 저감을 방지하여, 제반 성능을 개선할 수 있다. 또한, 상기 비수 전해질용 첨가제가 7.0 중량% 이하로 포함되면, 리튬염이 용이하게 용해될 수 있도록 전해질 점도를 제어하면서, 초기 충전 시에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되는 것을 막아 저항 증가를 방지할 수 있으므로, 이차전지의 초기 용량 및 출력 특성 저하를 방지할 수 있다.

[67] 구체적으로, 상기 비수 전해질용 첨가제는 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[68]

[69] **(2) 리튬염**

[70] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 및 SCN^- 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.

[71] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Lithium bis(fluorosulfonyl) imide, LiFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl) imide, LiBETI) 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium

bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 대표적인 예로 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[72] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해질 내에 0.8 M 내지 3.0 M의 농도, 구체적으로 1.0 M 내지 3.0 M 농도로 포함될 수 있다.

[73] 상기 리튬염의 농도가 0.8 M 미만이면, 리튬 이온의 이동성이 감소하여 용량이 특성이 저하될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 3.0 M 농도를 초과하면 비수 전해질의 점도가 과도하게 증가하여 전해질 함침성이 저하될 수 있고, 피막 형성 효과가 감소할 수 있다.

[74]

[75] (3) 비수성 유기용매

[76] 상기 비수성 유기용매로는 리튬 전해질에 통상적으로 사용되는 다양한 비수성 유기용매들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 그 종류에 제한이 없다.

[77] 예를 들어, 상기 비수성 유기용매는 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 고점도의 환형 카보네이트계 유기용매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 비수성 유기용매는 보다 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기용매와 함께 선형 카보네이트계 유기용매 및/또는 선형 에스테르계 유기용매 중 적어도 하나를 적당한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

[78] 구체적으로, 본 발명의 비수성 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 (i) 환형 카보네이트계 유기용매와 (ii) 선형 카보네이트 유기용매 및 선형 에스테르계 유기용매 중 적어도 하나의 용매를 10:90 내지 80:20 부피비, 구체적으로 30:70 내지 50:50 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.

[79] 한편, 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 고점도의 유기용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 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 하나의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[80] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로

이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

[81] 또한, 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP) 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기용매를 들 수 있으며, 이 중에서도 에틸 프로피오네이트 및 프로필 프로피오네이트 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[82] 본 발명의 유기용매는 필요에 따라, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 환형 에스테르계 유기용매를 추가로 더 포함할 수 있다.

[83] 한편, 상기 본 발명의 비수 전해질 중 유기용매를 제외한 타 구성성분, 예컨대 본 발명의 비수 전해질용 첨가제, 리튬염 및 기타 첨가제를 제외한 잔부는 별도의 언급이 없는 한 모두 비수성 유기용매일 수 있다.

[84]

[85] **(4) 기타 첨가제**

[86] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수 전해질은 상기 첨가제와 함께 사용되어 상기 첨가제가 발현하는 효과와 더불어 초기저항을 크게 증가시키지 않으면서, 음극 및 양극 표면에 안정한 피막을 형성하거나, 비수 전해질 내 용매의 분해를 억제하고, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 보완제 역할을 할 수 있는 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[87] 이러한 기타 첨가제로는 양극 및 음극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제라면 특별히 제한하지 않는다.

[88]

[89] 구체적으로, 상기 기타 첨가제는 그 대표적인 예로 환형 카보네이트계 화합물, 할로젠으로 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다.

[90] 구체적으로, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 전지 활성화 시에 주로 음극 표면에 안정한 SEI 막을 형성하여, 전지의 내구성 향상을 도모할 수 있다. 이러한 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있으며, 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 비수 전해질 중에 환형 카보네이트계 화합물의 함량이 3 중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 억제 성능 및 초기 저항이 열화될 수 있다.

[91] 상기 할로젠으로 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 들 수 있으며, 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물의 함량이 5 중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 성능이 열화될 수 있다.

- [92] 또한, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴, 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 들 수 있다.
- [93] 상기 니트릴계 화합물은 음극 SEI 피막을 형성하는 데에 보완제 역할을 할 수 있고, 전해질 내 용매의 분해를 억제하는 역할을 할 수 있으며, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 이러한 니트릴계 화합물은 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 8 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 비수 전해질 중에 니트릴계 화합물의 전체 함량이 8 중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 형성되는 피막 증가로 저항이 커져, 전지 성능이 열화될 수 있다.
- [94] 또한, 상기 포스페이트계 화합물은 전해질 내 PF_6 음이온 등을 안정화하고 양극 및 음극 피막 형성에 도움을 주기 때문에, 전지의 내구성 향상을 도모할 수 있다. 이러한 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트(LiDFOP), $LiPO_2F_2$, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리스(트리메틸실릴)포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸)포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [95] 상기 보레이트계 화합물은 리튬염의 이온쌍 분리를 촉진시켜, 리튬 이온의 이동도를 향상시킬 수 있고, SEI 피막의 계면 저항을 저하시킬 수 있으며, 전지 반응 시 생성되어 잘 분리되지 않는 LiF 등의 물질도 해리시킴으로써, 불산 가스 발생 등의 문제를 해결할 수 있다. 이러한 보레이트계 화합물은 리튬 비옥살릴보레이트 (LiBOB, $LiB(C_2O_4)_2$), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트 또는 테트라메틸 트리메틸실릴보레이트 (TMSB)를 들 수 있으며, 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [96] 또한, 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수 전해질에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, LiODFB 및 $LiBF_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [97] 상기 기타 첨가제는 2 종 이상 혼합하여 사용 가능하며, 전해질 총량을 기준으로 10 중량%이하, 구체적으로 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [98] 상기 기타 첨가제의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우 상기 첨가제로부터 구현하고자 하는 고온 저장 특성 및 가스 저감 효과가 미미하고, 상기 기타 첨가제의 함량이 10 중량%를 초과하면 전지의 충방전시 전해질 내의 부반응이

과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 기타 첨가제가 과량으로 첨가되면 충분히 분해되지 못하여 상온에서 전해질 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 저항이 증가하여 이차전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.

[99]

[100] 리튬 이차전지

[101] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.

[102] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함하며, 이때, 상기 비수 전해질은 상기 본 발명에 따른 비수 전해질이다. 비수 전해질에 대해서는 상술하였으므로, 이에 대한 설명은 생략하고, 이하에서는 다른 구성요소들에 대해 설명한다.

[103]

[104] (1) 양극

[105] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 필요에 따라, 상기 양극 활물질층은 도전제 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.

[106] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물 (예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$)을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 하기 화학식 2로 표시되는 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물을 포함할 수 있다.

[107] [화학식 2]

[108] $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)\text{O}_2$

[109] 상기 화학식 2에서,

[110] M은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 또는 Mo이고,

[111] a, b, c 및 d는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서,

[112] $0.55 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.3$, $0 < c \leq 0.3$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.[113] 한편, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.60 \leq a \leq 0.95$, $0.01 \leq b \leq 0.20$, $0.01 \leq c \leq 0.20$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.

[114]

[115] 구체적으로, 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 전이금속 중 니켈 함유량이 55 atm% 이상, 바람직하게는 60 atm% 이상인 리튬 복합전이금속 산화물일 수 있으며, 그 대표적인 예로 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.01})\text{O}_2$ 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[116]

- [117] 또한, 상기 양극활물질은 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 외에도 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), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p, q, r 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $0 < s2 < 1$, $p+q+r+s2=1$ 이다)) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [118] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 90 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 93 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [119]
- [120] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [121] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [122] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 바인더; 폴리이미드계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있다.

[123]

- [124] 상기 본 발명의 양극은 당해 기술 분야에 알려져 있는 양극 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은, 양극 활물질, 바인더 및/또는 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극 활물질층을 형성하는 방법, 또는 상기 양극 활물질층을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하는 방법 등을 통해 제조될 수 있다.
- [125] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [126] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 활물질 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [127]
- [128] **(2) 음극**
- [129] 다음으로, 음극에 대해 설명한다.
- [130] 본 발명에 따른 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은, 필요에 따라, 도전제 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [131] 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 구체적으로 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질 또는 상기 탄소 물질과 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 실리콘계 물질을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [132] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [133] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

- [134] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_{2-x}O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [135] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0 < x < 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db(dubnium), 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [136] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [137] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [138]
- [139] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [140] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 바인더; 폴리이미드계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을

들 수 있다.

[141]

[142] 상기 음극은 당해 기술 분야에 알려져 있는 음극 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질과, 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질 슬러리를 도포하고 압연, 건조하여 음극 활물질층을 형성하는 방법 또는 상기 음극 활물질층을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리시켜 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[143]

상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[144]

상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[145]

[146] **(3) 세퍼레이터**

[147]

본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터를 포함한다.

[148]

상기 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가져 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[149]

구체적으로는 세퍼레이터로 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[150]

[151] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[152] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[153] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

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

[155] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[156]

[157] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[158] 이때, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[159]

[160] 실시예

[161] I. 비수 전해질 첨가제 합성

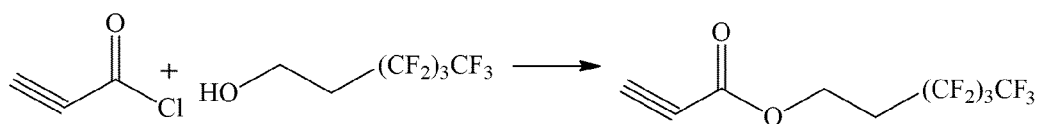
[162] 합성예 1. 화학식 1-1로 표시되는 화합물 합성

[163] 10°C로 유지된 반응기에 500mL 에틸 아세테이트를 투입하고, 2-(perfluorobutyl) ethyl alcohol (Sigma-Aldrich사 제) 52.82 g (0.2 mole) 및 trimethyl amine (삼천 화학사 제) 24.3 g (0.24 mole)을 용해시킨 후, 교반하면서 propionyl chloride 22.20 g (0.24 mole, TCL 사제)를 천천히 적하하였다.

[164] 그런 다음, 반응물을 상온에서 2 시간 더 교반하고, 반응이 종료된 이후, 물 500 mL를 투입하여 물과 유기층을 분리하고, 유기층을 수득하였다.

[165] 수득한 유기층을 증류수로 2회 세척 (rinsing) 한 후, 용매를 감압 증류하여 화학식 1-1의 화합물을 수득하였다 (수율: 75%). 화학식 1-1의 화합물에 대한 ¹H-NMR 그래프 (500 MHz NMR, Agilent DD1)를 도 1에 나타내었다.

[166]



[167]

[168] 합성예 2. 화학식 1-2로 표시되는 화합물 합성

[169] 2-(perfluorobutyl) ethyl alcohol (Sigma-Aldrich사 제) 대신 2-(perfluorohexyl) ethyl alcohol (Sigma-Aldrich사 제)을 사용하는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 수득하였다 (수율: 74%).

[170]

[171] 합성예 3. 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 합성

[172] 2-(perfluorobutyl) ethyl alcohol (Sigma-Aldrich사 제) 대신 2-(perfluorononyl) ethyl alcohol (Sigma-Aldrich사 제)을 사용하는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 수득하였다 (수율: 73%).

[173]

[174] II. 이차전지 제조

[175] 실시예 1.

[176] (비수 전해질 제조)

[177] 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌

프로피오네이트(EP) 및 프로필렌 프로피오네이트(PP)를 30:20:30:20 부피비로 혼합한 비수성 유기용매에 LiPF_6 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 상기 합성예 1에서 수득된 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[178]

[179] (양극 제조)

[180] 양극 활물질(LiCoO_2), 도전재(카본 블랙) 및

바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 97.5:1:1.5 중량 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 (고형분 농도 60 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포 및 건조한 다음, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[181]

[182] (음극 제조)

[183] 증류수에 음극 활물질(그래파이트), 도전재(카본 블랙) 및

바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 96:0.5:3.5 중량비로 첨가하여 음극 활물질 슬러리 (고형분 농도 50 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 $8\mu\text{m}$ 인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포 및 건조한 다음, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[184]

[185] (이차전지 제조)

[186] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 세퍼레이터인 폴리에틸렌 다공성

필름과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 상기 제조된 비수 전해질 5 mL을 주액하고, 밀봉하여 파우치형 리튬 이차전지(전지 용량 6.24 mAh)을 제조하였다.

[187]

[188] 실시예 2.

[189] 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 합성예 2에서 수득된 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 첨가하여 비수 전해질을 제조하는 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[190]

[191] 실시예 3.

[192] 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 합성예 3에서 수득된 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 첨가하여 비수 전해질을 제조하는 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[193]

[194] 실시예 4.

[195] 비수성 유기용매에 LiPF_6 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 1.0 중량%를 첨가하여 비수 전해질을 제조하는 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[196]

[197] 실시예 5.

[198] 비수성 유기용매에 LiPF_6 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 5.0 중량%를 첨가하여 비수 전해질을 제조하는 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[199]

[200] 비교예 1.

[201] 비수성 유기용매에 LiPF_6 가 1.0M이 되도록 용해하고, 첨가제를 포함하지 않고 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

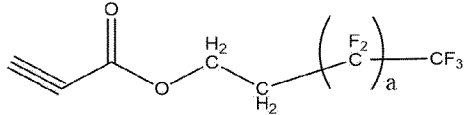
[202]

[203] 비교예 2.

[204] 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물(a=25)을 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[205] [화학식 3]

[206]



[207]

[208] **비교예 3.**

[209] 비수성 유기용매에 LiPF₆가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.05 중량%를 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[210]

[211] **비교예 4.**

[212] 비수성 유기용매에 LiPF₆가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 화학식 1-1로 표시되는 화합물 8.0 중량%를 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

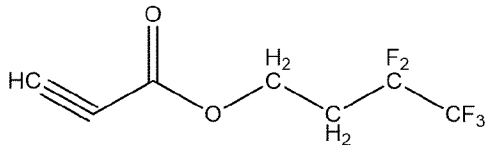
[213]

[214] **비교예 5.**

[215] 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[216] [화학식 4]

[217]



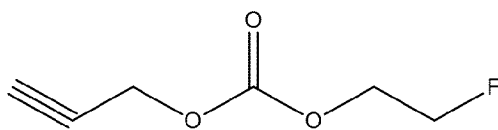
[218]

[219] **비교예 6.**

[220] 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[221] [화학식 5]

[222]



[223]

[224] **비교예 7.**

[225] 비수성 유기용매에 LiPF₆가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 화학식

1-1로 표시되는 화합물 10.0 중량%을 첨가하여 비수 전해질을 제조한 점을 제외하고는(하기 표 1 참조), 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[226] 이때, 다소 많은 함량의 첨가제에 의해 리튬염이 용해되지 않음에 따라, 비수계 전해질의 제조가 불가능하였다.

[227]

[228] [표1]

	비수성 유기용매	첨가제	
		종류	첨가량 (중량%)
실시예 1	EC:PC:EP:PP =30:20:30:20 부피비	화학식 1-1	0.5
실시예 2		화학식 1-2	0.5
실시예 3		화학식 1-3	0.5
실시예 4		화학식 1-1	1.0
실시예 5		화학식 1-1	5.0
비교예 1		-	-
비교예 2		화학식 3	0.5
비교예 3		화학식 1-1	0.05
비교예 4		화학식 1-1	8.0
비교예 5		화학식 4	0.5
비교예 6		화학식 5	0.5
비교예 7		화학식 1-1	10.0

[229]

[230] [실험예]

[231] 실험예 1. 초기 용량 평가

[232] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지를 0.1C CC로 활성화를 진행하였다. 이어서, 25°C에서 PESC05-0.5 충방전기 (제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 500 mA)를 사용하여 정전류-정전압 (CC-CV) 충전 조건으로 4.45 V까지 0.33C CC로 충전한 다음, 0.05 C current cut 을 진행하였고, cc 조건으로 2.5 V까지 0.33 C로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행하고, 3 번째 사이클의 용량을 초기 용량으로 정리하여 하기 표 2에 나타내었다.

[233]

[234] 실험예 2. 초기 저항 평가

[235] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬

이차전지를 0.1C CC로 활성화를 진행하였다. 이어서, 25°C에서 PESC05-0.5 충방전기 (제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 500 mA)를 사용하여 정전류-정전압 (CC-CV) 충전 조건으로 4.45 V까지 0.33C CC로 충전한 다음, 0.05 C current cut 을 진행하였고, cc 조건으로 2.5 V까지 0.33 C로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행하고, SOC 50%까지 2.5C의 전류로 10초 방전한 다음, 측정된 전압 차이를 이용하여 초기 저항 (DC-IR)을 계산하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[236] [표2]

	초기 저항 (SOC 50) (mOhm)	초기 용량 (0.3 C / mAh)
실시예 1	40.5	2023.0
실시예 2	40.3	2023.2
실시예 3	39.8	2025.1
실시예 4	41.1	2021.5
실시예 5	41.5	2019.0
비교예 1	42.0	2017.2
비교예 2	45.1	2008.8
비교예 3	41.9	2017.3
비교예 4	43.1	2011.4
비교예 5	42.0	2016.0
비교예 6	42.3	2014.3

[237]

[238] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조된 이차전지의 경우, 비교예 1 내지 6에서 제조된 이차전지에 비해 초기 저항 및 초기 용량이 모두 개선된 것을 알 수 있다.

[239]

[240] **실험예 3. 저온 (-10 °c) 저항 평가**

[241] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지를 0.1C CC로 활성화를 진행하였다. 이어서, 각각의 리튬 이차전지를 SOC 35%로 설정한 다음, -10°C 챔버에서 24시간 보관한 후, 2.5C 전류로 10초 방전하여 측정된 셀 전압 차이를 이용하여 저온 저장 저항 (DC-IR)을 계산하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[242]

[243] **실험예 4. 저온 (-10 °c) 용량 평가**

[244] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지를 0.1C CC로 활성화를 진행하였다. 이어서, 각각의 리튬 이차전지를 SOC 10%로 설정한 다음, -10°C 챔버에서 24시간 보관한 후, 0.05 C 전류로 SOC 0 (V cut off = 2.5 C)까지 방전시켰을 때 측정된 용량을 하기 표 3에 나타내었다.

[245] [표3]

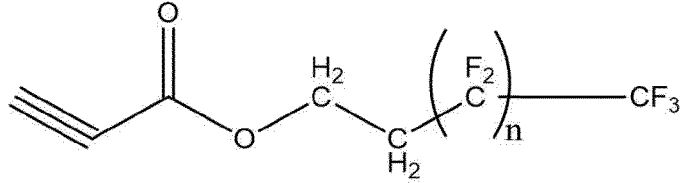
	저온 (-10°C) 저항 (SOC 35%) (mOhm)	저온 (-10°C) 용량 (SOC 35%) (mAh)
실시예 1	172.2	80.4
실시예 2	169.9	81.5
실시예 3	171.0	80.0
실시예 4	170.4	79.3
실시예 5	172.2	78.7
비교예 1	185.2	76.6
비교예 2	197.4	71.2
비교예 3	185.5	76.6
비교예 4	193.0	65.4
비교예 5	187.0	75.0
비교예 6	172.0	80.2

[246]

[247] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조된 이차전지의 경우, 비교예 1 내지 6에서 제조된 이차전지에 비해 저온 저항 및 저온 용량이 모두 개선된 것을 알 수 있다.

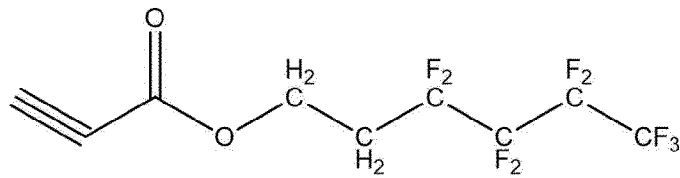
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해질용 첨가제:
[화학식 1]

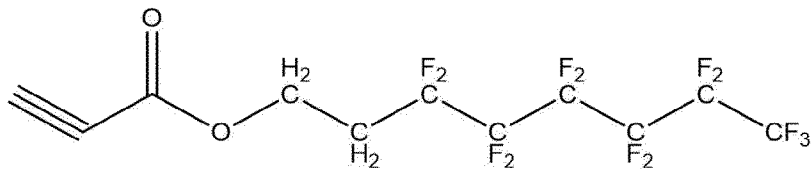


상기 화학식 1에서,
n은 2 내지 20의 정수이다.

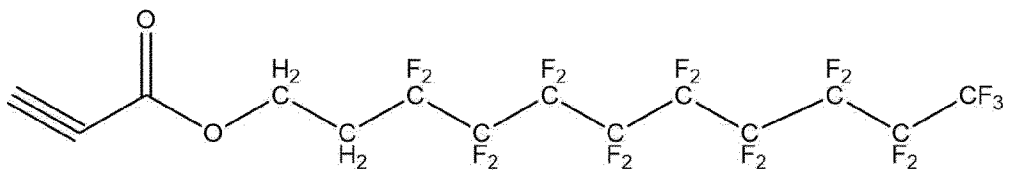
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1에서, n은 3 내지 15의 정수인 것인 비수 전해질용 첨가제.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1에서, n은 4 내지 10의 정수인 것인 비수 전해질용 첨가제.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로
표시되는 화합물 중 적어도 하나인 것인 비수 전해질용 첨가제:
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



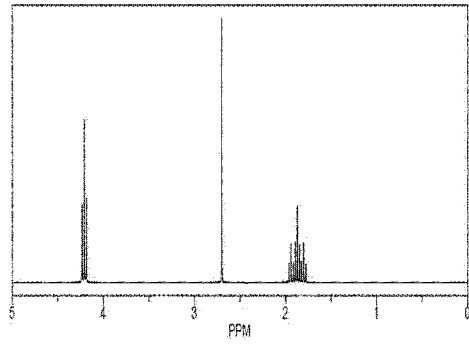
[화학식 1-3]



- [청구항 5] 리튬염, 유기용매 및 청구항 1의 비수 전해질용 첨가제를 포함하며,
상기 비수 전해질용 첨가제는 리튬 이차전지용 비수 전해질 전체 중량을

- 기준으로 9.0 중량% 이하로 포함되는 리튬 이차전지용 비수 전해질.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 비수 전해질용 첨가제는 리튬 이차전지용 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 7.0 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해질.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 비수 전해질용 첨가제는 리튬 이차전지용 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5.0 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해질.
- [청구항 8] 청구항 5에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 비수 전해질은 환형 카보네이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기타 첨가제를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해질.
- [청구항 9] 양극; 음극; 상기 양극 및 양극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 청구항 5의 리튬 이차전지용 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); G03F 7/004(2006.01); G03F 7/20(2006.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/1395(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/62(2006.01)		
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: 이차전지(secondary battery), 전해질(electrolyte), 프로파 질기(propargyl group), 불소(fluorine)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-119091 A (TDK CORP.) 21 June 2012 (2012-06-21) See claims 1, 3 and 5; and paragraphs [0030], [0035], [0040], [0062], [0072] and [0076].	1-9
X	WO 2021-020005 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 04 February 2021 (2021-02-04) See claims 3, 7 and 8; and paragraphs [0074], [0262], [0536] and [0547].	1-9
A	KIM, H. et al. An in situ formed LiF protective layer on a Li metal anode with solvent-less cross-linking. Sustainable energy & fuels. 2020, vol. 4, no. 7, pp. 3282-3287. See page 3282; and figure 1.	1-9
A	KR 10-2010-0094475 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 August 2010 (2010-08-26) See entire document.	1-9
A	JP 6225903 B2 (NEC CORPORATION) 08 November 2017 (2017-11-08) See entire document.	1-9
<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 27 January 2023		Date of mailing of the international search report 30 January 2023
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/KR2022/016384

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2012-119091	A	21 June 2012	None			
WO	2021-020005	A1	04 February 2021	CN	114008824	A	01 February 2022
				EP	4007012	A1	01 June 2022
				KR	10-2021-0153122	A	16 December 2021
				US	2022-0311050	A1	29 September 2022
KR	10-2010-0094475	A	26 August 2010	JP	2011-501389	A	06 January 2011
				JP	5337811	B2	06 November 2013
				TW	200933951	A	01 August 2009
				US	2010-0213454	A1	26 August 2010
				US	8309376	B2	13 November 2012
				WO	2009-055628	A1	30 April 2009
				JP	6225903	B2	08 November 2017
				US	9666904	B2	30 May 2017
				WO	2014-007026	A1	09 January 2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); G03F 7/004(2006.01); G03F 7/20(2006.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/1395(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/62(2006.01) 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: 이차전지(secondary battery), 전해질(electrolyte), 프로파질기(propargyl group), 불소(fluorine)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2012-119091 A (TDK CORP.) 2012.06.21 청구항 1, 3, 5; 단락 [0030], [0035], [0040], [0062], [0072], [0076]	1-9
X	WO 2021-020005 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 2021.02.04 청구항 3, 7, 8; 단락 [0074], [0262], [0536], [0547]	1-9
A	KIM, H. 등, "An in situ formed LiF protective layer on a Li metal anode with solvent-less cross-linking", Sustainable energy & fuels, 2020, 제4권, 제7호, 페이지 3282-3287 페이지 3282; 도면 1	1-9
A	KR 10-2010-0094475 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2010.08.26 전체 문헌	1-9
A	JP 6225903 B2 (NEC CORPORATION) 2017.11.08 전체 문헌	1-9
<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		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년01월27일 (27.01.2023)	2023년01월30일 (30.01.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-119091 A	2012/06/21	없음	
WO 2021-020005 A1	2021/02/04	CN 114008824 A	2022/02/01
		EP 4007012 A1	2022/06/01
		KR 10-2021-0153122 A	2021/12/16
		US 2022-0311050 A1	2022/09/29
KR 10-2010-0094475 A	2010/08/26	JP 2011-501389 A	2011/01/06
		JP 5337811 B2	2013/11/06
		TW 200933951 A	2009/08/01
		US 2010-0213454 A1	2010/08/26
		US 8309376 B2	2012/11/13
		WO 2009-055628 A1	2009/04/30
JP 6225903 B2	2017/11/08	US 2015-0194703 A1	2015/07/09
		US 9666904 B2	2017/05/30
		WO 2014-007026 A1	2014/01/09