

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 5월 10일 (10.05.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/096450 A1

(51) 국제특허분류: H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/016869

(22) 국제출원일: 2023년 10월 27일 (27.10.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2022-0144142 2022년 11월 2일 (02.11.2022) KR
10-2023-0093000 2023년 7월 18일 (18.07.2023) KR

(71) 출원인: 솔브레인 주식회사 (SOULBRAIN CO., LTD.)
[KR/KR]; 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김방한 (KIM, Bang Han); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 강완철 (KANG, Wan Chul); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 박정근 (PARK, Jeong Geun); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김민구 (KIM, Min Goo); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06236 서울특별시 강남구 논현로 87길 15-6, 7층, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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).

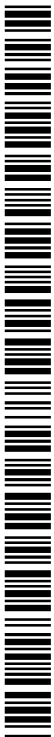
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

(54) 발명의 명칭: 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte additive, and an electrolyte and a secondary battery which comprise same. According to the present invention, the provided secondary battery forms a stable film on various lithium secondary battery cathodes/anodes, including high-nickel, a Si anode, an LFP battery, a lithium manganese rich (LMR) battery, or a cobalt-free battery, so as to suppress a side reaction inside the battery, can enhance charging efficiency and output by having low charge/discharge resistance, can suppress an increase in battery resistance even if stored for a long time under high temperature conditions, also remarkably suppresses gas generation due to decomposition of electrolyte components so as to have excellent long-term lifespan and high-temperature capacity retention rate, and effectively scavenges hydrofluoric acid from among side reaction products caused by instability of a high-nickel cathode so as to suppress an increase in acidity of the electrolyte and elution of transition metal ions from the cathode, and thus has excellent battery characteristics and lifespan.

(57) 요약서: 본 발명은 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 하이니켈, Si 음극, LFP 전지, LMR(리튬망간리치) 전지 또는 코발트 프리 전지를 비롯한 다양한 리튬이차전지 양·음극에 안정한 피막을 형성하여 전지 내부의 부반응을 억제하고 충방전 저항이 낮아 충전 효율 및 출력이 향상될 수 있고, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있으며, 전해액 성분의 분해에 의한 가스 발생 또한 현저하게 억제되어 장기 수명 및 고온 용량 유지율이 우수하며, 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 이차전지를 제공하는 효과가 있다.



WO 2024/096450 A1

명세서

발명의 명칭: 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하이니켈, Si음극, LFP(리튬인산철), LMR(리튬망간리치) 전지 또는 코발트 프리 전지를 비롯한 다양한 리튬이차전지 양·음극에 안정한 피막을 형성하여 전지 내부의 부반응을 억제하고 충방전 저항이 낮아 충전 효율 및 출력이 향상될 수 있고, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가 및 가스 발생이 억제될 수 있어 장기 수명 및 고온 용량 유지율이 우수하며, 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제(scavenging)하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 이차전지를 제공할 수 있는 전해액 첨가제에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 양극 및 음극 사이에 전해액을 넣어 리튬이온의 원활한 이동을 가능하게 하며, 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비되는 방식에 의하여 전기 에너지의 이용을 용이하게 한다.
- [3] 한편, 최근 전 세계적으로 환경 규제가 강화되는 등 환경에 대한 관심이 커지면서 대기 오염의 주 원인 중 하나인 화석 연료 차량을 대체할 수 있는 친환경 자동차에 대한 관심 역시 증가되고 있다. 이에 따라 국내/외 전지 업계에서는 자동차용 전지 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [4] 전지를 자동차에 사용하기 위해서는, 전지의 출력 및 용량이 대폭 증가되어야 할 뿐만 아니라 날씨 변화 등의 사용 환경에 맞춰 고온 및 저온에서의 출력 개선 및 저항 증가 문제를 해결해야 하며, 특히 전기차의 경우 출력과 주행거리 성능이 중요시되는 것과 관련하여 전지의 내부 저항을 낮추고 잔존 용량을 늘리는 연구가 진행되는 점을 감안하여, 특히 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 내부 부반응을 억제하고 저저항과 장수명 성능을 확보한 전지를 개발할 필요가 있다.
- [5] 또한, 하이니켈, Si음극, LFP, LMR(리튬망간리치) 전지 또는 코발트 프리 전지를 비롯한 다양한 리튬이차전지 양·음극에 안정한 피막을 형성하여 전지 내부의 부반응을 억제하고 충방전 저항이 낮아 충전 효율 및 출력이 향상될 수 있는 전지를 개발할 필요가 있다. 즉, 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제(scavenging)하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 전지를 개발할 필요가 있다.

[6]

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] 미국등록특허 제11394057호

발명의 상세한 설명**기술적 과제**

[10] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 신규한 전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11] 또한 본 발명은 전지의 내부 부반응을 억제하고 충전 저항이 감소되어 전지의 출력이 향상되고, 고온에서의 회복 용량이 향상되어 장기 보관이 가능하며, 고온에서의 수명 유지율이 우수한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

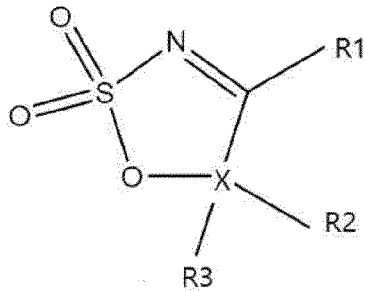
[12] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[13] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제를 제공한다.

[14] [화학식 1]

[15]

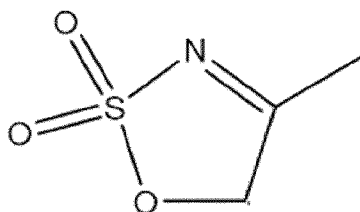


[16] (상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이며, X는 탄소(C), 인(P), 질소(N), 산소(O), 또는 황(S)이고, R1은 F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이며, R2 및 R3는 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이다.)

[17] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 화합물일 수 있다.

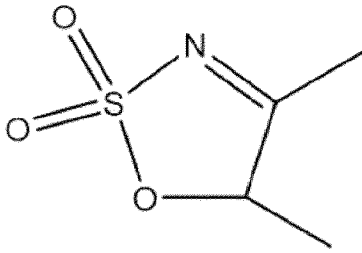
[18] [화학식 1-1]

[19]



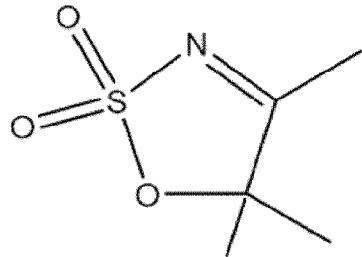
[20] [화학식 1-2]

[21]



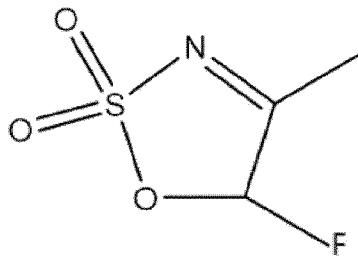
[22] [화학식 1-3]

[23]



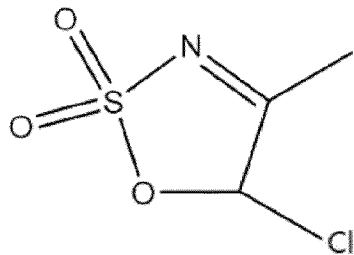
[24] [화학식 1-4]

[25]



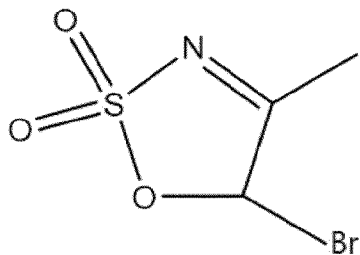
[26] [화학식 1-5]

[27]



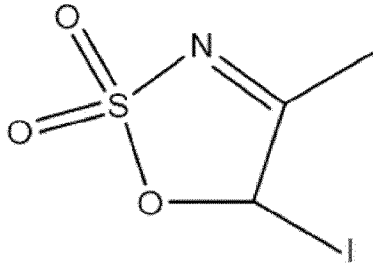
[28] [화학식 1-6]

[29]



[30] [화학식 1-7]

[31]



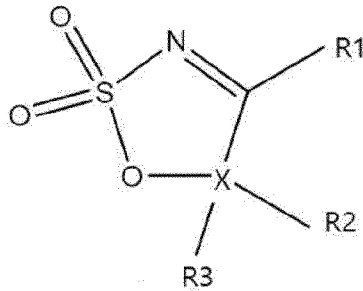
[32]

또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제를 제공한다.

[33]

[화학식 1]

[34]



[35]

(상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이며, X는 탄소(C), 인(P), 질소(N), 산소(O), 또는 황(S)이고, R1은 F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이며, R2 및 R3는 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이다.)

[36]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전해액 첨가제를 구성하는 성분들 100 중량% 중에, 일례로 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다.

[37]

상기 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 전해액 첨가제를 구성하는 성분들 100 중량% 중에, 일례로 0.1 내지 20 중량%, 구체적인 예로 0.2 내지 10 중량%, 바람직한 예로 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[38]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 일례로 1:0.5 내지 1:3의 중량

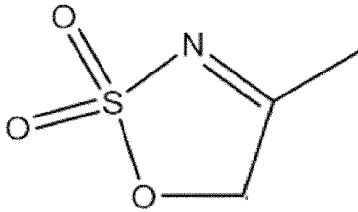
비, 또는 1:0.5 내지 1:1.5의 중량비, 또는 1:0.7 내지 1:1.2의 중량비로 포함될 수 있다.

[39]

[40] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물; 및 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제를 제공한다.

[41] [화학식 1-1]

[42]



[43] (상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이다.)

[44] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물은 전해액 첨가제를 구성하는 성분들 100 중량% 중에, 일례로 0.1 내지 10 중량%, 구체적인 예로 0.1 내지 5 중량%, 바람직한 예로 0.5 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.

[45] 상기 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 전해액 첨가제를 구성하는 성분들 100 중량% 중에, 일례로 0.1 내지 20 중량%, 구체적인 예로 0.2 내지 10 중량%, 바람직한 예로 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[46] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물; 및 상기 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 1:0.5 내지 1:3의 중량비로 포함될 수 있다.

[47]

[48] 또한, 본 발명은 유기용매, 리튬염 및 전해액 첨가제를 포함하는 전해액으로서, 상기 전해액 첨가제는 전술한 전해액 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액을 제공한다.

[49] 상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디프로필 카보네이트(DPC), 부틸렌 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

- [50] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiF_4 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB), $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [51] 상기 전해액 첨가제는, 상기 전해액 총 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 1 내지 10 중량%, 3 내지 10 중량%, 1 내지 8 중량%, 또는 1 내지 6 중량% 범위 내로 포함될 수 있다.
- [52]
- [53] 또한, 본 발명은 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지로서, 상기 전해액은 전술한 전해액인 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [54] 상기 이차전지는 자동차용 전지일 수 있다.
- [55] 상기 자동차용 전지는 하이니켈계 풀셀 전지, LFP(리튬인산철) 전지, LMR(리튬망간리치) 전지 또는 코발트 프리 전지일 수 있다.
- [56] 상기 하이니켈계 풀셀 전지는 니켈 함량이 80% 이상을 차지하는 리튬 복합금속 산화물을 양극재로 포함하며 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah일 수 있다.
- [57] 상기 LFP(리튬인산철) 전지는 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah일 수 있다.
- [58] 상기 LMR(리튬망간리치) 전지는 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah일 수 있다.
- [59] 상기 코발트 프리 전지는 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah일 수 있다.
- [60]
- [61] 상기 이차전지는, 60°C에서 회복 용량 유지율이 86% 이상, 86.3% 이상, 86 내지 95%, 또는 86 내지 90%일 수 있다.
- [62] 상기 이차전지는, 60°C에서 수명 효율이 89% 이상, 89.3% 이상, 89 내지 99%, 또는 89 내지 95%일 수 있다.
- [63] 상기 이차전지는, 60°C에서 두께 증가율이 6% 이하, 5% 이하, 1 내지 5%, 또는 3 내지 5%일 수 있다.
- [64] 상기 이차전지가 하이니켈계 풀셀 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 20% 이하, 18% 이하, 1 내지 20%, 또는 3 내지 17%일 수 있다.
- [65] 상기 이차전지가 리튬인산철 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 100% 이하, 90% 이하, 1 내지 90%, 또는 3 내지 90%일 수 있다.

발명의 효과

- [66] 본 발명에 따른 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하는 이차전지는, 하이니켈, Si음극, LFP 전지, LMR(리튬망간리치) 전지 또는 코발트 프리 전지를 비롯한 다양한 리튬이차전지 양·음극에 안정한 피막을 형성하여 전지 내부의 부반응을 억제하고 충방전 저항이 낮아 충전 효율 및 출력이 향상될 수 있다.

[67] 또한, 본 발명에 따른 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하는 이차전지는, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있어 장기 수명 및 고온 용량 유지율이 우수하며, 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 이차전지를 제공하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[68]

[69] 이하 본 발명에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[70]

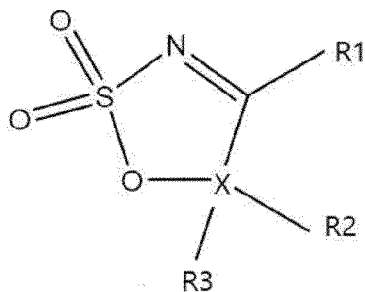
[71] 본 발명자들은 자동차 전지로 사용 가능한 전지를 제조하기 위하여, 전지의 내부 부반응이 억제되어 출력이 향상되며, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있어 고온 회복 용량 및 수명 특성이 우수한 이차전지에 대해 연구하던 중, 이차전지의 전해액에 특정 구조의 첨가제를 첨가하는 경우, 상기의 목적을 모두 달성할 수 있는 것을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[72]

[73] 본 발명의 실시예들에 따른 전해액에 포함되는 전해액 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하고, 이러한 경우 전지의 내부 부반응이 억제되고 이차전지의 충전 저항이 낮아 충전 효율 및 출력이 향상될 수 있고, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있어 장기 수명 및 고온 용량 유지율이 우수하며, 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 우수한 효과가 있다.

[74] [화학식 1]

[75]



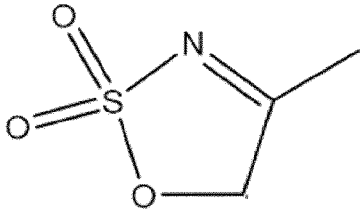
[76] (상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이며, X는 탄소(C), 인(P), 질소(N), 산소(O), 또는 황(S)이고, R1은 F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이며, R2 및 R3는 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이다.)

- [77] 구체적으로, 본 화합물에 대하여 DFT(Density functional theory) 계산 결과, HOMO -12.72 eV이고 LUMO 1.74 eV인 에틸렌 카보네이트(EC) 대비 HOMO -10.77 eV, LUMO 0.85 eV로 측정되어 높은 HOMO 값과 낮은 LUMO 값으로부터 판단컨대 양극과 음극에도 작용가능한 것으로 예측되며, 실제로 초기 LiF 계열의 무기 피막성분과 함께 반응 중반 이후 설폰닐계 피막이 형성됨으로써 전극과 전해액 사이 계면을 안정화시키게 된다. 구체적으로 저저항 성분으로 알려진 Li₂SO₃를 유효하게 생성하여 전극 안정화 및 저항 감소 효과를 갖게 된다.
- [78]
- [79] 상기 X는 산소(O) 및 질소(N)과의 전기 음성도 차이가 큰 탄소(C), 황(S) 또는 질소(N)을 사용하는 것이 전술한 효과를 제공하기에 바람직하다.
- [80] 상기 화학식 1로 표시되는 전해액 첨가제는, 전지의 전해액에 첨가되는 경우, 황(S) 원소와 직접 연결된 O 원소 및 N 원소와 X 원소(예를 들어 C 원소, S 원소 또는 N 원소) 사이의 전기 음성도 차로 인해 전자가 C 원소, S 원소 또는 N 원소 쪽으로 편재되며, 나아가 해당 화학식 전체 비대칭 구조로 인하여 S 원소는 전자 부족(e- poor, δ+) 상태가 되어 리튬 이온을 포함하는 전해액 중에서 산화 반응이 유도되어, 전극, 구체적인 일례로 양극(Cathode)에 안정한 피막을 형성한다.
- [81] 상기 피막의 안정성으로 인해 전해액의 분해를 방지할 수 있으며, 이로 인하여 사이클 특성이 개선될 수 있고, 특히 고온에서 분해되지 않아 종래 전극 피막이 고온에서 분해됨에 따라 고온 저장성이 떨어지는 것에 비하여 고온 저장성이 크게 개선되는 우수한 효과가 있다. 또한, 저항 증가가 방지되어 충방전 효율 및 출력이 개선되는 효과가 있고, 전지 내부의 화학 반응으로 인한 가스 발생 역시 억제되므로 전지의 안전성이 향상될 수 있다. 또한, 고온에서 양극 및 음극의 전극 활물질 구조 붕괴를 방지하여 용량 유지율이 개선되고, 이를 통해 수명이 연장될 뿐 아니라 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 전지 특성 및 수명이 탁월한 효과가 있다.
- [82] 상기 R1은 C1-C3의 알킬기를 사용하는 것이 전지의 내부 부반응이 억제되어 출력이 향상되며, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있어 고온 회복 용량 및 수명 특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있어 바람직하다.
- [83] 참고로, R1이 수소인 경우에는 HOMO 에너지 레벨이 증가하여 첨가제의 전극 피막형성 가능성이 떨어지고 전해액 주용매의 분해 가능성이 높아질 수 있다. 이로 인하여 고온저장시 전지의 두께가 증가하고 저항증가 및 회복 용량의 저하될 수 있다.
- [84] 상기 R2 및 R3는 수소, F, Cl, Br 또는 I를 사용하는 것이 전지의 내부 부반응이 억제되어 출력이 향상되며, 고온 조건에서 장시간 보관하더라도 전지의 저항 증가가 억제될 수 있어 고온 회복 용량 및 수명 특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있어 바람직하다.

[85] 상기 화학식 1로 표시되는 전해액 첨가제는, 구체적인 예로 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

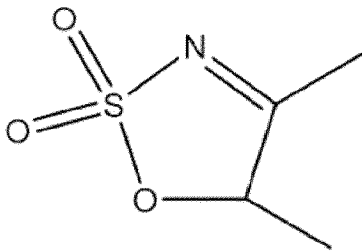
[86] [화학식 1-1]

[87]



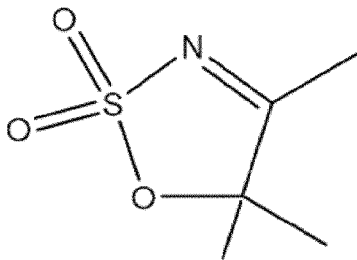
[88] [화학식 1-2]

[89]



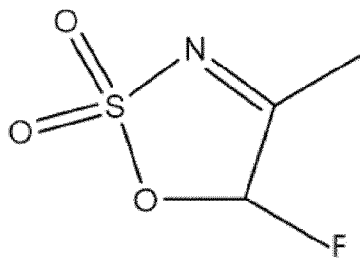
[90] [화학식 1-3]

[91]



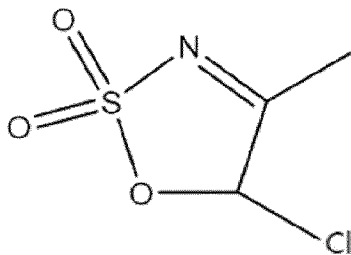
[92] [화학식 1-4]

[93]



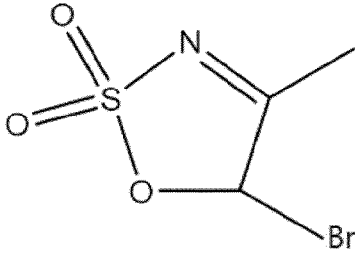
[94] [화학식 1-5]

[95]



[96] [화학식 1-6]

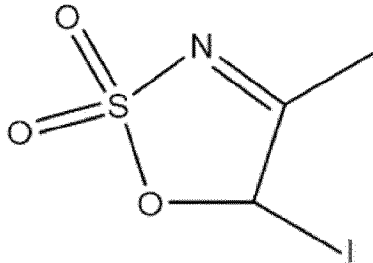
[97]



[98]

[화학식 1-7]

[99]



[100]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전해액 총 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 전지의 충전 효율 및 고온 수명 향상 효과가 가장 우수할 수 있다.

[101]

[102]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물과 함께 투입하는 것이 전지를 구성하는 성분에 악영향을 미치지 않으면서 소정의 상승 효과를 제공할 수 있어 바람직하다.

[103]

이러한 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 전해액 총 100 중량%를 기준으로 총 함량 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 8.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 4.0 중량%, 가장 바람직하게는 1.0 내지 3.5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 화합물의 함량이 상기의 범위를 만족할 때 전지의 고온 특성 및 사이클 특성의 개선 효과 측면에서 바람직하다.

[104]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 상기 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로펜-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 1:0.5 내지 1:3의 중량비, 또는 1:0.5 내지 1:1.5의 중량비, 또는 1:0.7 내지 1:1.2의 중량비로 사용될 수 있다.

상기 범위 내에서 전지의 충전 효율 및 고온 수명 향상 효과가 가장 우수할 수 있다.

[105]

[106] 본 발명의 전해액은 일례로 상기 전해액 첨가제 외에도, 전지의 내부 부반응 억제, 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해액에 사용될 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[107]

상기 첨가제 성분으로서 바람직한 구체예로는 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP), 무수 숙신산, 테트라비닐 실란, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 1,2-비스((디플루오로포스파에닐)옥시)에탄, 1,3,6-헥산트리카르보니트릴, 숙시노니트릴, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디시아미드, 트리메톡시보록신, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살라토) 보레이트, 트리스(트리메틸실일) 보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 트라이소프로필 보레이트, 리튬 테트라플루오로(옥살라토) 포스페이트, 리튬 디플루오로(비스옥살라토) 포스페이트, 디에틸(디플루오로메틸) 포스포네이트, 트리스(트리메틸실일) 포스파이트, 트리프로파길 포스페이트, 2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디티아스포로 [5.5]운데칸 3,3,9,9-테트라옥사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 디메탄술포네이트, 메틸렌 메틸 디술포네이트, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드, 3-플루오로-1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 1,3-프로필렌 설페이트, 1,4-부탄 설통, 설포렌, 비페닐, 시클로헥실 벤젠, 4-플루오로톨루엔, 트리페닐 포스페이트, 플루오로벤젠 및 2-플루오로-비페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[108]

전술한 종류 중에서 금속 포스페이트계 화합물, 구체적인 예로, 리튬 디플루오로(비스옥살라토) 포스페이트, 리튬 테트라플루오로 옥살라토 포스페이트, 및 리튬 트리옥살라토 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상은 리튬이차전지, 리튬 이온 캐퍼시터 등의 성능 향상, 전지의 내부 부반응 억제, 저항 및 수명 개선 등을 위해 첨가되는 성분으로, 전해액에 일례로 0.3 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있다. 전술한 전해액 첨가제 함량이 상기의 범위를 만족할 때 전지의 고온 특성 및 사이클 특성의 개선 효과 측면에서 바람직하다.

[109]

상기 전해액 첨가제는, 사용하는 성분들을 모두 합한 함량이 전술한 전해액에 일례로 0.1 내지 10.1 중량%, 0.1 내지 8.0 중량%, 0.1 내지 7 중량%, 0.3 내지 7 중량%, 0.5 내지 6 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 전해액 첨가제 함량이 상기의 범위를 만족할 때 전지의 고온 특성 및 사이클 특성의 개선 효과 측면에서 바람직하다.

[110]

전술한 첨가제 성분은 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물에 추가로 포함되어야 하는 것으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 없이 기타 첨가제 성분만 단독으로 주입할 경우에는 장기 수명 및 저저항에 미치는 개선 효과가 불량한 것을 후술하는 비교예들을 통하여 확인하였다.

[111]

[112] 본 발명은 또한, 상기 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 제공한다. 상기 전해액은 비수계 리튬 이차전지의 전해액으로서, 상기 전해액 첨가제, 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.

[113] 상기 유기용매는 일레로 카보네이트계 유기용매일 수 있으며, 구체적으로는 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디프로필 카보네이트(DPC), 부틸렌 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유기용매일 수 있다.

[114] 상기 유기용매는 일레로 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있으며, 바람직하게는 전지의 충방전 성능을 높일 수 있도록 높은 이온전도도를 갖는 고유전율의 유기용매 및 용매의 점도가 전지에 적용하기에 적절한 점도를 갖도록 조절할 수 있는 저점도 유기용매를 혼합하여 혼합 용매로 사용할 수 있다.

[115] 상기 고유전율의 유기용매로는 일레로 EC 및 PC 등을 사용할 수 있고, 상기 저점도 유기용매로는 일레로 EMC, DMC 및 DEC 등을 사용할 수 있으며, 상기 고유전율 및 저점도 유기용매는 2:8 내지 8:2의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, EC 또는 PC와, EMC 및 DEC의 3원 혼합 용매일 수 있으며, EC 또는 PC와, EMC 및 DEC의 비율은 일레로 1 : 0.1 내지 1 : 2 내지 5, 또는 1 : 0.2 내지 0.5 : 3 내지 5, 또는 1 : 0.2 내지 0.3 : 3 내지 4일 수 있다.

[116] 상기 유기용매는 수분을 포함하는 경우, 전해액 중 리튬 이온이 가수분해될 수 있으므로, 유기용매 중 수분은 150 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하로 통제되는 것이 바람직하다.

[117] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 LiPF_6 일 수 있다.

[118] 상기 리튬염을 전해액에 용해시키면, 상기 리튬염은 리튬 이차전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하고, 양극과 음극 간의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬염은 상기 전해액 중 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.6mol% 미만인 경우 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2mol%를 초과하는 경우 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다. 이와 같은 전해질의 전도도 및 리튬 이온의 이동성을 고려하면, 상기 리튬염은 상기 전해액 내에서 바람직하게는 0.7mol% 내지 1.6 mol%, 더욱 바람직하게는 0.8mol% 내지 1.5mol%로 포함될 수 있다.

- [119] 상기 전해액 첨가제는, 전해액에 일례로 0.1 내지 10.1 중량%, 0.1 내지 8.0 중량%, 0.1 내지 7 중량%, 0.3 내지 7 중량%, 0.5 내지 6 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 전술한 전해액 첨가제 함량이 상기의 범위를 만족할 때 전지의 고온 특성 및 사이클 특성의 개선 효과 측면에서 바람직하다.
- [120]
- [121] 본 발명의 이차전지는 음극, 양극. 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막, 및 상기 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [122] 상기 양극은 일례로 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 알루미늄 호일 등의 양극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [123] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [124] 상기 양극 활물질은 리튬 이차전지에 사용되는 통상의 NCM(리튬 니켈 망간 코발트 산화물, LiNiMnCoO_2) 양극 활물질을 사용할 수 있고, 일례로 화학식 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z]\text{O}_2$ (여기서 M은 Mn 및/또는 Al, $0 < x < 98$, $0 < y < 35$, $0 < z < 35$, 단 $x+y+z=100$ 이다.) 형태의 리튬 복합금속 산화물일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [125] 상기 리튬 복합금속 산화물의 화학식 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z]\text{O}_2$ 의 변수 x , y , z 는 일례로 $0.0001 < x < 98$, $0.0001 < y < 35$, $0.0001 < z < 35$ 일 수 있고, 구체적으로는 $1 \leq x \leq 93$, $1 \leq y \leq 30$, $1 \leq z \leq 30$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $5 \leq x \leq 91$, $3 \leq y \leq 25$, $3 \leq z \leq 25$ 일 수 있고, 바람직하게는 $80 \leq x \leq 91$, $3 \leq y \leq 25$, $3 \leq z \leq 25$ 일 수 있다. 이때 $x+y+z$ 는 100을 만족한다.
- [126] 상기 리튬 복합금속 산화물의 다른 예로, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1$), 및 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M1 및 M2는 각각 독립적으로 Al, Sr, Mg 및 La로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 경우에 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다.
- [127] 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 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.
- [128] 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, 당업계 공지된 내용이므로 자세한 설명은 생략한다.

- [129] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 일례로 90 중량% 이상, 또는 90 내지 98 중량%일 수 있다.
- [130] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 이상, 또는 1 내지 5 중량%일 수 있다.
- [131] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 일례로 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 있다.
- [132] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 일례로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등 금속 분말 또는 금속 섬유 등 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [133] 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [134]
- [135] 상기 음극은 일례로 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [136] 상기 음극의 표면은 SEI막(solid electrolyte interface)을 더 포함할 수 있다.
- [137] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [138] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있다.
- [139] 상기 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료일 수 있다. 또한, 상기 탄소질 재료 이외에, 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물, 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물도 음극 활물질로 사용할 수 있고, 일례로 그래파이트(graphite)일 수 있다.
- [140] 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막을 사용할 수도 있다. 상기 음극 활물질로는 안정성이 높다는 면에서 결정질 탄소, 비결정질 탄소, 탄소 복합체, 리

- 튴 금속 및 리튴을 포함하는 합금으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [141] 상기 리튴과 합금화가 가능한 금속으로는, 일례로 Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 중 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.
- [142] 상기 리튴에 도프 및 탈도프가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, 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), Sn, SnO₂, 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) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [143] 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, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [144] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듴 산화물, 리튴 바나듴 산화물 또는 리튴 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [145] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 일례로 95 중량% 이상, 또는 95 내지 99 중량%일 수 있다.
- [146] 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 일례로 1 중량% 이상, 또는 1 내지 5 중량%일 수 있다.
- [147] 도전재를 포함하는 경우에, 음극 활물질을 90 내지 98 중량%, 바인더를 1 내지 5 중량%, 도전재를 1 내지 5 중량% 범위 내로 사용할 수 있다.
- [148] 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.
- [149] 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.
- [150] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다.
- [151] 상기 고무계 바인더는 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [152] 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로

필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

- [153] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다.
- [154] 상기 셀룰로즈 계열 화합물은 일례로 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [155] 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 일례로 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [156] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 일례로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등 금속 분말 또는 금속 섬유 등 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [157] 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.
- [158]
- [159] 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 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.
- [160]
- [161] 본 발명의 이차전지는, 종래의 전지 성능 향상을 위해 전해액에 첨가되는 통상의 화합물 외에 상기 화학식 1로 표시되는 전해액 첨가제를 함께 첨가함으로써, 종래의 전해액 첨가제만을 첨가하였을 때에 비해 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및 양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 HPPC(Hybrid Pulse Power Characterization)법에 의해 측정되는 전지 충전 저항, 출력 특성, 60°C 이상의 고온에서 60일 이상 장기 보관하더라도 용량 회복 특성 및 수명 특성 등 전지 특성 개선 효과가 더욱 향상되는 효과가 있다.

- [162] 구체적으로, 본 발명의 이차전지는, 60°C에서 60일 보관 후 측정된 HPPC 방전 저항 값이 60mΩ 이하, 바람직하게는 55mΩ 이하일 수 있으며 초기 저항 대비 증가율이 93%를 넘지 않는다.
- [163] 본 기재에서, HPPC 충전(방전) 저항 값은, "Battery test manual for plug-in hybrid electric vehicles," (2010, Idaho National Laboratory for the U.S. Department of Energy.) 문헌에서 규정된 방식에 의해 측정될 수 있는 것으로, 전지 출력 등 전지의 특성을 나타내는 중요한 지표이다. 또한 충전(방전) 저항이란, 전지의 충전(방전) 시 측정되는 저항 값으로, 충전(방전) 저항이 낮을수록 에너지 손실이 적어, 충전 속도가 빨라질 수 있고, 전지의 출력이 향상될 수 있다. 본 발명의 이차전지는 HPPC 방전 저항 값이 상기와 같이 낮게 나타나 충전 속도 및 출력이 우수하여, 예를 들어 자동차용 전지로 사용하기에 적합하다.
- [164] 상기 이차전지는 60°C에서 60일 보관 후 측정된 회복 용량 유지율이 86% 이상, 86.3% 이상, 86 내지 95%, 또는 86 내지 90%을 나타낸다.
- [165] 본 기재에서, 회복 용량은 장시간 방치된 전지의 용량 보존 특성을 나타내는 것으로, 장시간 방치된 전지를 방전종지전압까지 방전시켰을 때의 방전된 전기 용량과, 상기 방전된 전지를 재충전시키고 다시 방전종지전압까지 방전시켰을 때의 방전된 전기 용량을 각각 측정하여, 상기 두 용량 값을 비교한 것이다. 회복 용량이 높을수록 전지 보존(저장)에 의한 자연 방전량이 적어, 전지의 장기간 보존이 가능함을 의미하며, 특히 전지의 보존 온도가 높을수록 자연 방전 속도가 빨라지므로, 고온에서의 회복 용량이 자동차용 전지에서 매우 중요한 특성이다. 본 발명의 전해액 첨가제를 전해액에 첨가하는 경우, 종래의 첨가제만을 사용했을 때 보다 회복 용량이 일례로 최대 11%, 구체적인 예로 9 내지 11% 향상되어, 한번의 충전으로 더욱 장기간 보관이 가능한 효과가 있다.
- [166] 상기 이차전지는, 60°C에서 60일 보관한 다음 측정한 수명 효율이 89% 이상, 89.3% 이상, 89 내지 99%, 또는 89 내지 95%일 수 있다.
- [167] 상기 이차전지는, 60°C에서 두께 증가율이 6% 이하, 5% 이하, 1 내지 5%, 또는 3 내지 5%일 수 있다.
- [168] 상기 이차전지가 하이니켈계 풀셀 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 20% 이하, 18% 이하, 1 내지 20%, 또는 3 내지 17%일 수 있다.
- [169] 상기 이차전지가 LFP 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 100% 이하, 90% 이하, 1 내지 90%, 또는 3 내지 90%일 수 있다.
- [170]
- [171] 따라서, 본 발명의 전지가 자동차 전지로 사용되는 경우, 자동차의 크기에 따라 중요해지는 출력 개선과, 기후 변화, 운전 중 또는 주차 시에 대부분 일광에 그대로 노출되는 자동차의 특성상 문제되는 저온 및 고온에서의 성능 개선과 더불어 고용량 발현을 위한 고함량 니켈 양극제가 적용되더라도 하이니켈 양극의 불안정성에 의한 부반응 산물 중 불산을 효과적으로 억제하여 전해액의 산도 증가 및

양극의 전이금속이온 용출을 억제하여 안정성을 확보할 수 있어 자동차 전지로써 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

[172]

[173] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[174]

[175] 실시예 1

[176] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF₆을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[177]

[178] 실시예 2

[179] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF₆을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.5 중량%, 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[180]

[181] 실시예 3

[182] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF₆을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.5 중량%, 및 Lithium difluorophosphate (LDFP) 1.0 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 4

[185] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF₆을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 0.5 중량%, 및 비닐 카보네이트(VC) 1.0 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[186]

[187] 실시예 5

[188] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF₆을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[189]

[190] 실시예 6

[191] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF_6 을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물 0.5 중량%, 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

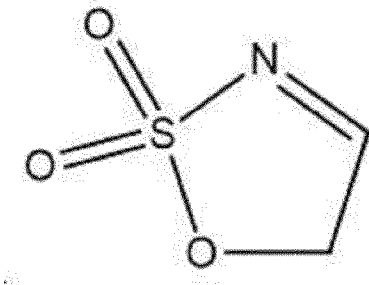
[192]

[193] **비교예 1**

[194] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF_6 을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[195] [화학식 2]

[196]



[197] **비교예 2**

[198] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF_6 을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[199]

[200] **비교예 3**

[201] 유기용매로는 EC:EMC:DMC = 20:5:75의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF_6 을 1.15M의 농도로 포함하는 용액으로 전지용 전해액을 제조하였다. 참고로, 비교예 3은 전해액 첨가제를 전혀 사용하지 않은 실험에 해당한다.

[202]

[203] **비교예 4**

[204] 유기용매로는 EC:EMC:DEC = 20:40:40의 부피비를 갖는 카보네이트계 혼합용매를 사용하고, 리튬염으로는 LiPF_6 을 1.15M의 농도로 포함하는 용액에, Lithium difluorophosphate 0.5 중량%를 첨가하여 전지용 전해액을 제조하였다.

[205]

[206] **NCM 전지의 제조**

[207] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에

도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[208] 음극 활물질로는 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[209] 상기와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 파우치형 전지를 제작 후, 상기 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 4에서 제조된 각 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[210]

[211] **시험예 1 내지 9**

[212] 상기에서 제조된 각 이차전지의 성능을 평가하기 위해 하기의 방법으로 성능을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

[213]

[214] **[HPPC 충전(방전) 저항 평가]**

[215] "Battery test manual for plug-in hybrid electric vehicles," (2010, Idaho National Laboratory for the U.S. Department of Energy.) 문헌에서 규정된 방식에 의해 측정하였다.

[216] 60°C에서 60일간 보관한 다음, 측정 전압값, C-rate에 해당하는 충방전 전류값, 전류 변화량(ΔI), 방전 전압 변화량(ΔV), 충전 전압 변화량(ΔV), 충전 저항, 방전 저항을 측정하여, C-rate별로 충방전 전류를 일정 시간동안 짧게 흘려주어 전류 및 전압 변화량으로 얻은 기울기값으로 저항 증가율을 계산하였다.

[217]

[218] **[고온 저장 DC-IR, 회복 용량 평가]**

[219] 충전 조건은 정전류 0.5C 및 전압 4.2V에서 충전전류가 1/10C가 될 때까지 충전하였다. 방전 조건은 0.5C의 정전류로 3.0V까지 방전에 의해 충방전을 시행한 후, 방전용량을 측정하였다.

[220] 동일한 충방전 조건으로 충전 후 60°C에서 60일간 보관 후, 동일 조건에서 방전 전압 3V까지 방전시킨 후 잔존 용량 변화를 측정하고, 하기 표 1에 고온저장 DC-IR증가율과 회복 용량유지율, 두께 유지율로 나타내었다.

[221]

[222] **[고온 수명 평가]**

[223] 상기 이차전지를 60°C에서 1C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.20V를 유지하면서 0.1C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지

지 1C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 상기와 같은 사이클을 300회 반복한 후에 용량과 유지율 변화를 측정하였다.

[224] [표1]

구분	첨가제	초기방전 DC-IR (mΩ)	고온저장 DC-IR 증 가율(%)	고온 저장 회복 용량 유지율(%)	수명효율 (%)	두께 증가율 (%)
시험예 1	실시예 1	71.0	16.5	86.9	89.66	4.7
시험예 2	실시예 2	71.6	9.1	87.7	90.25	4.0
시험예 3	실시예 3	70.1	8.5	88.5	90.12	3.8
시험예 4	실시예 4	74.5	10.5	89.3	91.27	4.2
시험예 5	실시예 5	74.7	17.5	86.3	88.90	4.9
시험예 6	실시예 6	72.1	10.2	86.9	89.95	4.3
시험예 7	비교예 1	84.8	55.0	84.7	88.33	6.9
시험예 8	비교예 2	73.5	23.2	85.2	88.53	6.2
시험예 9	비교예 3	77.2	37.0	82.8	87.35	8.7

[225] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전해액 첨가제들인 실시예 1 내지 6을 사용한 시험예 1 내지 6의 경우, 해당 전해액 첨가제를 상기 화학식 1-1과 유사한 구조를 갖는 전해액 첨가제 성분으로 대체한 비교예 1, 종래 사용하는 카보네이트 성분으로 대체한 비교예 2, 해당 전해액 첨가제를 미사용한 비교예 3를 사용한 시험예 7 내지 9 대비 NCM 전지에서 초기 방전 저항, 저항 증가율, 고온 회복 용량, 두께 증가율, 그리고 고온 수명 용량효율이 모두 개선된 결과를 확인할 수 있었다.

[226] 특히, 고온저장 전후 전지의 저항 증가율에 있어 현저한 차이를 나타내었다. 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6을 사용한 시험예 1 내지 6에서 8.5 내지 16.5%로서 비교예 1 내지 3을 사용한 시험예 7 내지 9에서 계산된 23.2 내지 55.0% 대비 현저하게 개선된 것으로 확인되었다.

[227] 나아가 고온저장 전후 전지의 두께 변화를 측정한 결과, 본 발명의 전해액 첨가제는 전해액의 산화/환원 분해를 상당히 억제하여 가스 발생량 감소 효과도 지니는 것을 확인할 수 있었다. 실제로 전술한 표 1에서 보듯이, 본 발명의 전해액 첨가제는 60°C에서 두께 증가율 5% 이하를 제공하였다.

[228]

[229] **LFP 전지의 제조**

[230] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기

양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[231] 음극 활물질로는 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[232] 상기와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 파우치형 전지를 제작 후, 상기 실시예 1, 비교예 1, 비교예 4에서 제조된 각 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[233]

[234] **시험예 10 내지 12**

[235] 상기에서 제조된 각 이차전지의 성능을 평가하기 위해 하기의 방법으로 성능을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

[236]

[237] **[HPPC 충전(방전) 저항 평가]**

[238] "Battery test manual for plug-in hybrid electric vehicles," (2010, Idaho National Laboratory for the U.S. Department of Energy.) 문헌에서 규정된 방식에 의해 측정하였다.

[239] 60°C에서 60일간 보관한 다음, 측정 전압값, C-rate에 해당하는 충전 전류값, 전류 변화량(ΔI), 방전 전압 변화량(ΔV), 충전 전압 변화량(ΔV), 충전 저항, 방전 저항을 측정하여, C-rate별로 충전 전류를 일정 시간동안 짧게 흘려주어 전류 및 전압 변화량으로 얻은 기울기값으로 저항 증가율을 계산하였다.

[240]

[241] **[고온 회복 용량 평가]**

[242] 충전 조건은 정전류 0.5C 및 전압 4.2V에서 충전전류가 1/10C가 될 때까지 충전하였다. 방전 조건은 0.5C의 정전류로 3.0V까지 방전에 의해 충방전을 시행한 후, 방전용량을 측정하였다.

[243] 동일한 충방전 조건으로 충전 후 60°C에서 60일간 보관 후, 동일 조건에서 방전 전압 3V까지 방전시킨 후 잔존 용량 변화를 측정하고, 하기 표 1에 고온 회복 용량으로 나타내었다.

[244]

[245] **[고온 수명 평가]**

[246] 상기 이차전지를 60°C에서 1C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.20V를 유지하면서 0.1C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지

지 1C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 상기와 같은 사이클을 300회 반복한 후에 60일간 보관한 다음 용량과 유지율 변화를 측정하였다.

[247] [표2]

구분	첨가제	초기방전 DC-IR (mΩ)	고온저장 DC-IR 증가 율(%)	고온 저장 회복 용량 유지율(%)	수명효율 (%)
시험예 10	실시에 1	117.4	86.9	89.0	89.3
시험예 11	비교예 1	130.5	120.1	84.2	85.1
시험예 12	비교예 4	120.5	109.6	86.9	87.5

[248] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 전해액 첨가제인 실시예 1를 사용한 시험예 10의 경우, 해당 전해액 첨가제를 상기 화학식 1-1과 유사한 구조를 갖는 전해액 첨가제 성분으로 대체한 비교예 1, 종래 사용하는 Lithium difluorophosphate (LDFP) 성분으로 대체한 비교예 4를 사용한 시험예 11 및 12 대비 초기 방전 저항, 저항 증가율, 고온 회복 용량, 두께 증가율, 그리고 고온 수명 용량효율에 있어 적어도 하나 이상의 물성이 동등 내지 개선된 결과를 확인할 수 있었다.

[249] 특히, 고온저장 전후 전지의 저항 증가율에 있어 현저한 차이를 나타내었다. 본 발명에 따른 실시예 1을 사용한 시험예 10에서 86.9%로서 비교예 1 및 4를 사용한 시험예 11 내지 12에서 계산된 109.6 내지 120.1% 대비 현저하게 개선된 것으로 확인되었다.

[250]

[251] 또한, 고온 회복 용량에 있어 개선을 나타내었다. 본 발명에서 사용하는 전해액 첨가제 구조를 갖는 경우 비교예 1의 유사 구조 대체 실험, 또는 비교예 4의 상이한 구조 사용 실험 대비 양극과 음극에 효과적인 보호막을 형성할 뿐 아니라 전해액과 전극 간의 부반응 억제 효과에 의해 회복 용량과 용량 유지율 특성이 우수한 것으로 확인되었다.

[252] 참고로, 회복 용량은 Li 이온의 가역성과 연관된 것으로 양극의 전이금속 용출, 용출된 금속 이온의 음극 표면 침착으로 이어지거나 양극과 음극의 계면 부반응이 일어나는 등 비가역 Li 이온이 증가하게 되면 용량 감소로 이어지는 것으로 알려져 있다.

[253] 전술한 표 2에서 보듯이, 본 발명의 전해액 첨가제는 60°C에서 회복 용량 유지율이 89.0%를 나타내고 있어 비교예 1 또는 4에서의 84.2 내지 96.9%보다 현저하게 개선된 것을 알 수 있다.

[254] 나아가, 수명 효율을 측정한 결과, 본 발명에 따른 실시예 1에서 89.3%로서 비교예 1 또는 4에서 계산된 85.1 내지 87.5% 대비 현저하게 개선된 것으로 확인되었다.

[255]

[256] 결과적으로, 본 발명의 전해액 첨가제를 단독 사용한 실시예 1 및 실시예 5, 해당 전해액 첨가제를 종래의 전해액 첨가제와 적절하게 병용 사용한 실시예 1, 2, 3, 4, 6의 이차전지의 경우, 해당 전해액 첨가제와 유사 구조를 단독 사용한 비교예 1, 또는 종래의 전해액 첨가제만을 사용한 비교예 2와 비교예 4, 해당 전해액 첨가제과 종래의 전해액 첨가제를 전혀 사용하지 않은 비교예 3 대비 최종 완성형 조성의 출력 및 수명 성능에 있어 방전 효율이 우수한 것을 알 수 있었다.

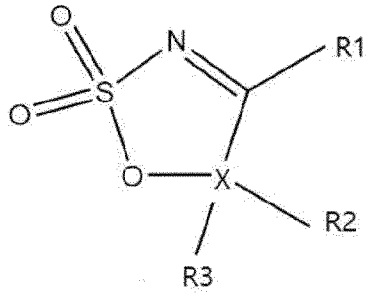
[257]

[258] 따라서, 본 발명의 실시예들에 따른 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액을 이차전지에 적용하는 경우, 전지의 내부 부반응을 억제하여 가스 발생량 감소 효과를 제공할 뿐 아니라 고온에서 장기 보관하는 경우에도 충전 저항, 방전 저항, 출력, 회복 용량 및 수명 효율이 개선되어, 자동차용 이차전지, 특히 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah인 하이니켈계 폴셀 전지, 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah인 LFP 전지, 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah인 LMR(리튬망간리치) 전지 또는 기본 용량이 0.1 ~ 100 Ah 코발트 프리 전지 등에 사용하기에 적합한 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제.

[화학식 1]

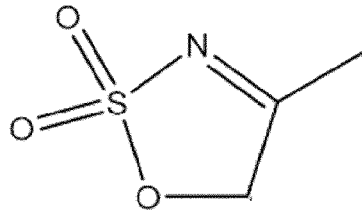


(상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이며, X는 탄소(C), 인(P), 질소(N), 산소(O), 또는 황(S)이고, R1은 F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이며, R2 및 R3는 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이다.)

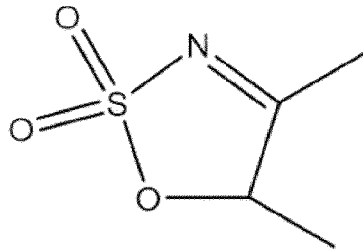
[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제.

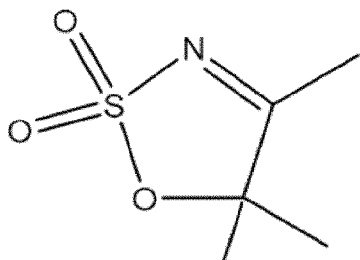
[화학식 1-1]



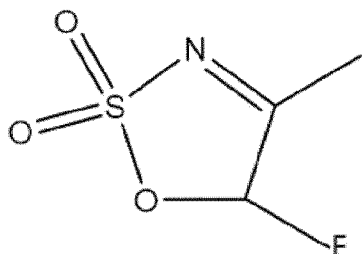
[화학식 1-2]



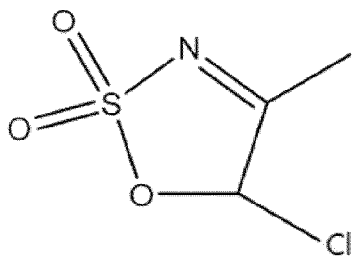
[화학식 1-3]



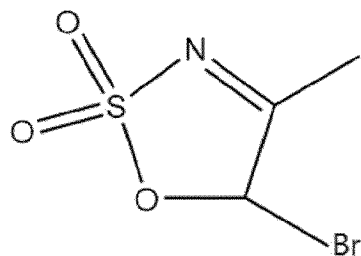
[화학식 1-4]



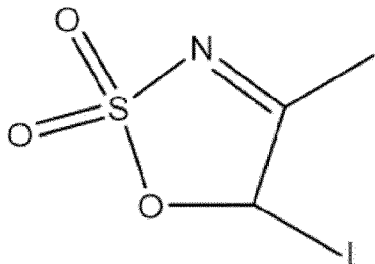
[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



[화학식 1-7]

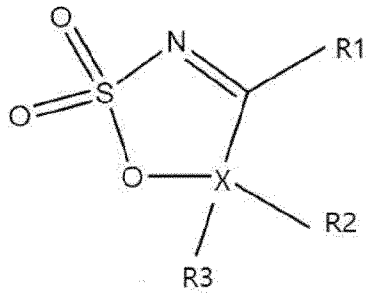


[청구항 3]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로판-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및

석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 선은 결합이고, 별도의 원소를 기재하지 않은 경우 결합과 결합이 만나는 지점은 탄소이며, X는 탄소(C), 인(P), 질소(N), 산소(O), 또는 황(S)이고, R1은 F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이며, R2 및 R3는 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, C1-C3의 알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로파질기, 페닐기, 또는 카르복시기이다.)

[청구항 4]

제3항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 상기 비닐렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 1-프로판-1,3-설통, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설페이트, 아디포니트릴 및 석시노니트릴로 구성되는 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 화합물은 1:0.2 내지 1:3의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제.

[청구항 5]

유기용매, 리튬염 및 전해액 첨가제를 포함하는 전해액으로서, 상기 전해액 첨가제는 청구항 1항 또는 3항의 전해액 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[청구항 6]

제5항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디프로필 카보네이트(DPC), 부틸렌 카보네이트, 페틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[청구항 7]

제5항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiF_4 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

[청구항 8]

음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지로서,

- 상기 전해액은 청구항 5항의 전해액인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 이차전지는, 60°C에서 60일 보관 후 회복 용량 유지율이 86% 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 이차전지는, 60°C에서 60일 보관 후 수명 효율이 89% 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 이차전지는, 60°C에서 60일 보관 후 두께 증가율이 6% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 이차전지는 자동차용 전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 이차전지가 하이니켈계 풀셀 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 20% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 이차전지가 리튬인산철 전지인 경우, 60°C에서 저항 증가율이 100% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/016869

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); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 4/58(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) & keywords: 전해액(electrolyte solution), 첨가제(additive), 이차전지(secondary battery), 옥사티아졸-2,2-디옥사이드(oxathiazole-2,2-dioxide), 고온(high temperature)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0129241 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al.) 27 October 2021 (2021-10-27) See paragraphs [0278], [0357], [0358], [0376]-[0381], [0384], [0391], [0497], [0504], [0572], [0594] and [0614].	1-14
A	KR 10-2015-0135278 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 December 2015 (2015-12-02) See entire document.	1-14
A	KR 10-2014-0040285 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 April 2014 (2014-04-02) See entire document.	1-14
A	KR 10-2018-0050781 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 16 May 2018 (2018-05-16) See entire document.	1-14
A	KR 10-2022-0106668 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 29 July 2022 (2022-07-29) See entire document.	1-14
<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 01 February 2024		Date of mailing of the international search report 02 February 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/KR2023/016869

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0129241 A	27 October 2021	CN 103492319 A	01 January 2014
		CN 103492319 B	20 January 2016
		CN 104649301 A	27 May 2015
		CN 104649301 B	14 July 2017
		CN 105129825 A	09 December 2015
		CN 105129825 B	24 July 2018
		CN 106882820 A	23 June 2017
		CN 106882820 B	29 May 2020
		CN 108502904 A	07 September 2018
		CN 108502904 B	08 June 2021
		CN 111646489 A	11 September 2020
		CN 113387375 A	14 September 2021
		CN 115458808 A	09 December 2022
		EP 2698350 A1	19 February 2014
		EP 2698350 B1	09 December 2020
		EP 2698350 B8	10 March 2021
		EP 3782958 A1	24 February 2021
		EP 3782958 B1	01 March 2023
		EP 4219400 A2	02 August 2023
		EP 4219400 A3	25 October 2023
		HU E052859 T2	28 May 2021
		JP 2012-218985 A	12 November 2012
		JP 2012-230897 A	22 November 2012
		JP 2012-232888 A	29 November 2012
		JP 2016-106369 A	16 June 2016
		JP 2018-088386 A	07 June 2018
		JP 2018-181855 A	15 November 2018
		JP 2019-204791 A	28 November 2019
		JP 2020-181834 A	05 November 2020
		JP 5891598 B2	23 March 2016
		JP 5987431 B2	07 September 2016
		JP 6035835 B2	30 November 2016
		JP 6128242 B2	17 May 2017
		JP 6380600 B2	29 August 2018
		JP 6555400 B2	07 August 2019
		JP 6750716 B2	02 September 2020
		KR 10-2014-0020959 A	19 February 2014
		KR 10-2019-0018543 A	22 February 2019
		KR 10-2020-0011596 A	03 February 2020
		KR 10-2020-0011598 A	03 February 2020
		KR 10-2020-0144581 A	29 December 2020
		KR 10-2071839 B1	31 January 2020
		KR 10-2192749 B1	28 December 2020
KR 10-2193243 B1	28 December 2020		
KR 10-2316004 B1	21 October 2021		
KR 10-2388003 B1	18 April 2022		
PL 2698350 T3	17 May 2021		
US 10530008 B2	07 January 2020		
US 11387484 B2	12 July 2022		
US 2014-0038062 A1	06 February 2014		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/016869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				US	2020-0106121	A1	02 April 2020
				US	2022-0320570	A1	06 October 2022
				WO	2012-141180	A1	18 October 2012
KR	10-2015-0135278	A	02 December 2015	CN	105074994	A	18 November 2015
				CN	105074994	B	19 October 2018
				CN	109301162	A	01 February 2019
				JP	2018-125313	A	09 August 2018
				JP	2020-009784	A	16 January 2020
				JP	2021-106174	A	26 July 2021
				JP	2022-103379	A	07 July 2022
				JP	6344381	B2	20 June 2018
				JP	6906476	B2	21 July 2021
				KR	10-2020-0138438	A	09 December 2020
				KR	10-2188818	B1	09 December 2020
				KR	10-2366343	B1	23 February 2022
				US	2016-0013517	A1	14 January 2016
				US	9947965	B2	17 April 2018
				WO	2014-157591	A1	02 October 2014
KR	10-2014-0040285	A	02 April 2014	CN	103380530	A	30 October 2013
				CN	103380530	B	30 March 2016
				CN	103762381	A	30 April 2014
				CN	104006414	A	27 August 2014
				CN	104006414	B	06 April 2016
				CN	105576244	A	11 May 2016
				CN	105576282	A	11 May 2016
				CN	105576282	B	06 November 2018
				CN	110010968	A	12 July 2019
				CN	116525945	A	01 August 2023
				EP	2685540	A1	15 January 2014
				EP	2685540	A4	04 October 2017
				EP	2685540	B1	10 March 2021
				EP	3758124	A1	30 December 2020
				KR	10-1457320	B1	04 November 2014
				KR	10-1702191	B1	03 February 2017
				KR	10-2014-0036156	A	25 March 2014
				KR	10-2014-0093976	A	29 July 2014
				PL	2685540	T3	13 September 2021
				US	10476106	B2	12 November 2019
				US	11205802	B2	21 December 2021
				US	11791499	B2	17 October 2023
				US	2013-0330609	A1	12 December 2013
				US	2016-0164143	A1	09 June 2016
				US	2020-0036042	A1	30 January 2020
				US	2022-0069351	A1	03 March 2022
				US	2023-0395857	A1	07 December 2023
				US	9923238	B2	20 March 2018
				WO	2012-108270	A1	16 August 2012
KR	10-2018-0050781	A	16 May 2018	None			
KR	10-2022-0106668	A	29 July 2022	KR	10-2022-0106667	A	29 July 2022
				KR	10-2022-0106669	A	29 July 2022

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/016869

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 10-2022-0106670 A	29 July 2022
		KR 10-2022-0106671 A	29 July 2022
		WO 2022-158916 A1	28 July 2022
		WO 2022-158917 A1	28 July 2022
		WO 2022-158918 A1	28 July 2022
		WO 2022-158919 A1	28 July 2022
		WO 2022-158920 A1	28 July 2022

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); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 4/58(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) & 키워드: 전해액(electrolyte solution), 첨가제(additive), 이차전지 (secondary battery), 옥사티아졸-2,2-디옥사이드(oxathiazole-2,2-dioxide), 고온(high temperature)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0129241 A (미쓰비시 케미칼 주식회사 등) 2021.10.27 단락 [0278], [0357], [0358], [0376]-[0381], [0384], [0391], [0497], [0504], [0572], [0594], [0614]	1-14
A	KR 10-2015-0135278 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2015.12.02 전문	1-14
A	KR 10-2014-0040285 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2014.04.02 전문	1-14
A	KR 10-2018-0050781 A (솔브레인 주식회사) 2018.05.16 전문	1-14
A	KR 10-2022-0106668 A (솔브레인 주식회사) 2022.07.29 전문	1-14
<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	국제조사보고서 발송일	
2024년02월01일 (01.02.2024)	2024년02월02일 (02.02.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0129241 A	2021/10/27	CN 103492319 A	2014/01/01
		CN 103492319 B	2016/01/20
		CN 104649301 A	2015/05/27
		CN 104649301 B	2017/07/14
		CN 105129825 A	2015/12/09
		CN 105129825 B	2018/07/24
		CN 106882820 A	2017/06/23
		CN 106882820 B	2020/05/29
		CN 108502904 A	2018/09/07
		CN 108502904 B	2021/06/08
		CN 111646489 A	2020/09/11
		CN 113387375 A	2021/09/14
		CN 115458808 A	2022/12/09
		EP 2698350 A1	2014/02/19
		EP 2698350 B1	2020/12/09
		EP 2698350 B8	2021/03/10
		EP 3782958 A1	2021/02/24
		EP 3782958 B1	2023/03/01
		EP 4219400 A2	2023/08/02
		EP 4219400 A3	2023/10/25
		HU E052859 T2	2021/05/28
		JP 2012-218985 A	2012/11/12
		JP 2012-230897 A	2012/11/22
		JP 2012-232888 A	2012/11/29
		JP 2016-106369 A	2016/06/16
		JP 2018-088386 A	2018/06/07
		JP 2018-181855 A	2018/11/15
		JP 2019-204791 A	2019/11/28
		JP 2020-181834 A	2020/11/05
		JP 5891598 B2	2016/03/23
		JP 5987431 B2	2016/09/07
		JP 6035835 B2	2016/11/30
		JP 6128242 B2	2017/05/17
		JP 6380600 B2	2018/08/29
		JP 6555400 B2	2019/08/07
		JP 6750716 B2	2020/09/02
		KR 10-2014-0020959 A	2014/02/19
		KR 10-2019-0018543 A	2019/02/22
		KR 10-2020-0011596 A	2020/02/03
		KR 10-2020-0011598 A	2020/02/03
		KR 10-2020-0144581 A	2020/12/29
		KR 10-2071839 B1	2020/01/31
		KR 10-2192749 B1	2020/12/28
		KR 10-2193243 B1	2020/12/28
		KR 10-2316004 B1	2021/10/21
		KR 10-2388003 B1	2022/04/18
		PL 2698350 T3	2021/05/17
US 10530008 B2	2020/01/07		
US 11387484 B2	2022/07/12		
US 2014-0038062 A1	2014/02/06		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2020-0106121 A1	2020/04/02
		US 2022-0320570 A1	2022/10/06
		WO 2012-141180 A1	2012/10/18
KR 10-2015-0135278 A	2015/12/02	CN 105074994 A	2015/11/18
		CN 105074994 B	2018/10/19
		CN 109301162 A	2019/02/01
		JP 2018-125313 A	2018/08/09
		JP 2020-009784 A	2020/01/16
		JP 2021-106174 A	2021/07/26
		JP 2022-103379 A	2022/07/07
		JP 6344381 B2	2018/06/20
		JP 6906476 B2	2021/07/21
		KR 10-2020-0138438 A	2020/12/09
		KR 10-2188818 B1	2020/12/09
		KR 10-2366343 B1	2022/02/23
		US 2016-0013517 A1	2016/01/14
		US 9947965 B2	2018/04/17
		WO 2014-157591 A1	2014/10/02
KR 10-2014-0040285 A	2014/04/02	CN 103380530 A	2013/10/30
		CN 103380530 B	2016/03/30
		CN 103762381 A	2014/04/30
		CN 104006414 A	2014/08/27
		CN 104006414 B	2016/04/06
		CN 105576244 A	2016/05/11
		CN 105576282 A	2016/05/11
		CN 105576282 B	2018/11/06
		CN 110010968 A	2019/07/12
		CN 116525945 A	2023/08/01
		EP 2685540 A1	2014/01/15
		EP 2685540 A4	2017/10/04
		EP 2685540 B1	2021/03/10
		EP 3758124 A1	2020/12/30
		KR 10-1457320 B1	2014/11/04
		KR 10-1702191 B1	2017/02/03
		KR 10-2014-0036156 A	2014/03/25
		KR 10-2014-0093976 A	2014/07/29
		PL 2685540 T3	2021/09/13
		US 10476106 B2	2019/11/12
		US 11205802 B2	2021/12/21
		US 11791499 B2	2023/10/17
		US 2013-0330609 A1	2013/12/12
		US 2016-0164143 A1	2016/06/09
		US 2020-0036042 A1	2020/01/30
		US 2022-0069351 A1	2022/03/03
		US 2023-0395857 A1	2023/12/07
		US 9923238 B2	2018/03/20
		WO 2012-108270 A1	2012/08/16
KR 10-2018-0050781 A	2018/05/16	없음	
KR 10-2022-0106668 A	2022/07/29	KR 10-2022-0106667 A	2022/07/29

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2022-0106669 A	2022/07/29
		KR 10-2022-0106670 A	2022/07/29
		KR 10-2022-0106671 A	2022/07/29
		WO 2022-158916 A1	2022/07/28
		WO 2022-158917 A1	2022/07/28
		WO 2022-158918 A1	2022/07/28
		WO 2022-158919 A1	2022/07/28
		WO 2022-158920 A1	2022/07/28
