

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 10일 (10.10.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/210604 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/004496

(22) 국제출원일: 2024년 4월 5일 (05.04.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0046337 2023년 4월 7일 (07.04.2023) KR
10-2023-0183780 2023년 12월 15일 (15.12.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 지수현 (JI, Su Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이정민 (LEE, Jung Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 백가영 (BAEK, Ga Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 염철은 (YEOM, Chul Eun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention is characterized by comprising: a positive electrode; a negative electrode; a separator disposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode includes a positive electrode active material including a lithium transition metal oxide represented by a specific chemical formula, and the non-aqueous electrolyte includes a lithium salt, an organic solvent, and additives including a first additive and a second additive. The first additive includes a phosphate-based additive containing a silyl group, and the second additive includes a compound represented by a specific chemical formula.

(57) 요약서: 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막; 및 비수 전해질; 을 포함하고, 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고, 상기 양극 활물질은 특정 화학식으로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하고, 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제를 포함하고, 상기 제2 첨가제는 특정 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.



WO 2024/210604 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2023년 4월 7일 자 한국 특허 출원 제10-2023-0046337호 및 2023년 12월 15일 자 한국 특허 출원 제10-2023-0183780호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 최근 리튬 이차 전지의 응용 영역이 전기, 전자, 통신, 컴퓨터와 같은 전자 기기의 전력 공급뿐만 아니라 자동차나 전력 저장 장치와 같은 대면적 기기의 전력 저장 공급까지 급속히 확대됨에 따라 고용량, 고출력이면서도 고안정성인 이차전지에 대한 요구가 늘어나고 있다.
- [6] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극과, 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 전해질, 분리막으로 구성되어 있다. 이때, 음극 활물질로는 탄소계 활물질, 실리콘계 활물질 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 산화물 등의 리튬 전이금속 산화물이 사용될 수 있다.
- [7] 한편, 고용량의 이차전지를 구성하기 위해 양극, 음극, 전해질 및 분리막 각각에 대한 특성 개선이 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 일 과제는 양극 활물질로서 니켈의 함량을 특정 수준으로 낮춘 리튬 전이금속 산화물을 사용한 리튬 이차전지에 있어서, 고전압 구동 시 수명 성능 및 저장 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막; 및 비수 전해질을 포함하고, 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하고, 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제를 포함하고, 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

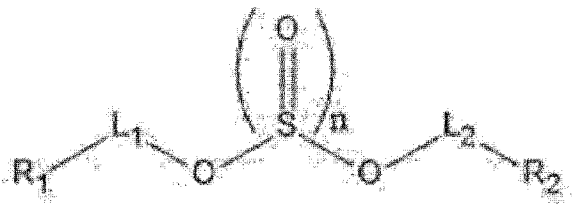
[10] [화학식 X]

[11] $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_{2+w}$

[12] 상기 화학식 X에서, $0 \leq x \leq 0.5$, $a+b+c+d = 1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.15$, $c=1-a-b-d$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq b/a \leq 0.2$, $1 \leq a/c \leq 3$, $0 \leq w \leq 1$ 이고, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다.

[13] [화학식 1]

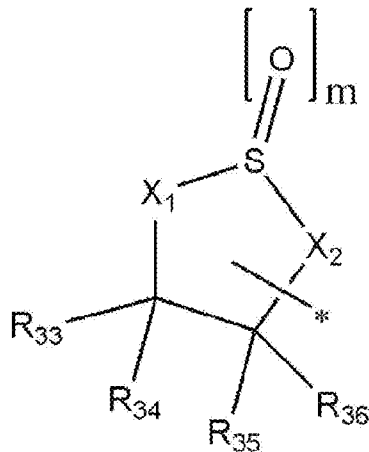
[14]



[15] 상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

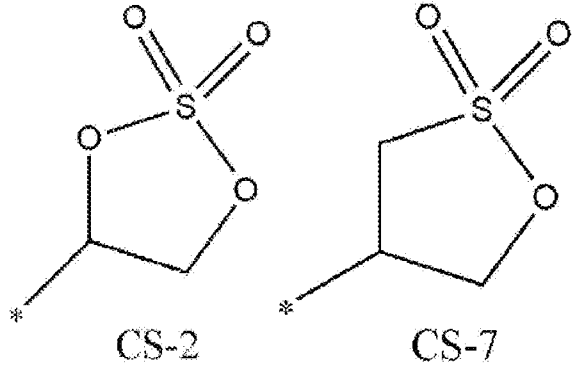
[16] [화학식 2]

[17]



[18] 상기 화학식 2에서, m은 1 또는 2이고, X₁는 및 X₂는 각각 독립적으로 -O- 또는 -C(R₃₁)(R₃₂)-이되, 상기 X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 -O-이고, R₃₁ 내지 R₃₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, -C(=O)-R₄ 또는 -R₅-O-C(=O)-R₆이고, 상기 R₄ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 L₁, L₂, R₄, R₅ 및 R₆의 치환기는 각각 독립적으로 중 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂ 및 -SO₃로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상이고, *는 L₁ 또는 L₂에 결합하는 위치이되, L₁ 및 L₂가 모두 직접 결합인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-7이 아니고, L₁ 및 L₂가 모두 메틸렌기이면서 n이 2인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-2가 아니다.

[19]



발명의 효과

[20] 본 발명의 리튬 이차전지는 니켈, 코발트 및 망간이 특정 범위로 조절된 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용하며, 비수 전해질의 첨가제로서 제1 첨가제(예를 들면, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 함유) 및 제2 첨가제(특정 화학식으로 표시되는 환형 황산화물 함유)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 유기적인 작용에 의해 양극에 저항이 저감되고 내구성이 우수한 피막을 형성할 수 있으며, 특히 고전압 사용이 요구되는 리튬 이차전지의 수명 성능, 저장 성능의 향상이 가능함과 동시에 저항이 저감될 수 있어 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[21] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[22] 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.

[23] 한편, 본 발명에서 특별한 언급이 없는 한 "*"는 동일하거나, 상이한 원자 또는 화학식의 말단부 간의 연결된 부분(결합 부위)을 의미한다.

[24] 또한, 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬기, 즉 CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃CH₂CH₂CH₂-, (CH₃)₂CHCH₂-, CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂-, (CH₃)₂CHCH₂CH₂- 등을 의미한다.

[25] 또한, 본 명세서에서 알킬기, 또는 아릴기는 모두 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하는 것으로, 예를 들면, 탄소수 1 내

지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알키닐기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로사이클로알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기, 니트로기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 할로아릴기 등으로 치환된 것을 의미한다.

[26] 본 명세서에 사용된 "약", "대략", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[27] 리튬 이차전지 양극의 에너지 밀도를 높이기 위한 측면에서, 전이금속 대비 니켈 함량이 80몰% 이상인 리튬 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 산화물이 연구되고 있다. 그러나, 리튬 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 산화물의 니켈 함량을 증가시킬 경우 양극의 열적 안정성이 저하되는 문제가 있다.

[28] 이러한 문제를 방지하기 위해, 리튬 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 산화물에서 니켈 함량을 낮출 경우에는 요구되는 에너지 밀도의 달성을 위해 구동 전압을 높여야 하는데, 본 발명에서는 니켈, 코발트 및 망간이 특정 범위로 조절된 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용하고, 비수 전해질에 특정한 첨가제를 포함함으로써 이러한 고전압 구동 시에도 양극에서의 전해질 부반응이 감소될 수 있는 리튬 이차전지를 제공한다.

[29] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[30]

[31] 리튬 이차전지

[32] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[33] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막; 및 비수 전해질;을 포함하고, 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하고, 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제로서, 예를 들면, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트를 포함하고, 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

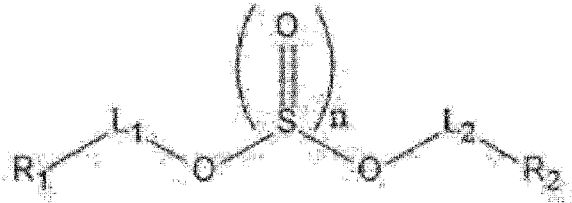
[34] [화학식 X]

[35] $Li_{1+x}[Ni_dCo_bMn_cM^1_d]O_{2+w}$

[36] 상기 화학식 X에서, $0 \leq x \leq 0.5$, $a+b+c+d = 1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.15$, $c=1-a-b-d$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq b/a \leq 0.2$, $1 \leq a/c \leq 3$, $0 \leq w \leq 1$ 이고, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다.

[37] [화학식 1]

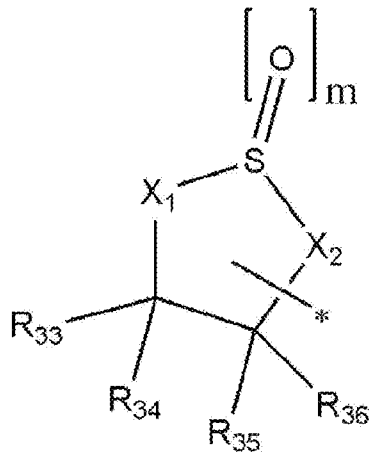
[38]



[39] 상기 화학식 1에서, n 은 1 또는 2이고, L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

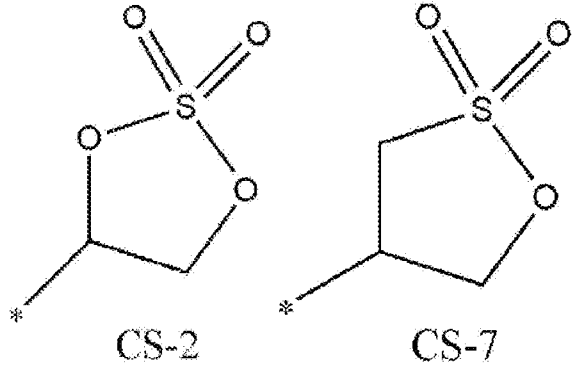
[40] [화학식 2]

[41]



[42] 상기 화학식 2에서, m 은 1 또는 2이고, X_1 는 및 X_2 는 각각 독립적으로 -O- 또는 -C(R_{31})(R_{32})-이되, 상기 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 -O-이고, R_{31} 내지 R_{36} 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, -C(=O)- R_4 또는 - R_5 -O-C(=O)- R_6 이고, 상기 R_4 및 R_6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 L_1 , L_2 , R_4 , R_5 및 R_6 의 치환기는 각각 독립적으로 중 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂ 및 -SO₃로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상이고, *는 L_1 또는 L_2 에 결합하는 위치이되, L_1 및 L_2 가 모두 직접 결합인 경우, R_1 및 R_2 는 동시에 하기 CS-7이 아니고, L_1 및 L_2 가 모두 메틸렌기이면서 n 이 2인 경우, R_1 및 R_2 는 동시에 하기 CS-2가 아니다.

[43]



[44]

[45] 상기 리튬 이차전지는 양극; 음극; 분리막; 및 비수 전해질;을 포함한다. 예를 들면, 상기 리튬 이차전지는 양극; 상기 양극에 대향하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 비수 전해질;을 포함한다. 상기 리튬 이차전지는 상기 양극; 상기 양극에 대향하는 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막;을 포함하는 전극 조립체를 전지 케이스에 수납한 후, 비수 전해질을 주입하여 제조될 수 있다.

[46]

[47] **(1) 양극**

[48] 상기 양극은 양극 활물질을 포함한다.

[49] 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질은 하기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함한다.

[50] [화학식 X]



[52] 상기 화학식 X에서, $0 \leq x \leq 0.5$, $a+b+c+d = 1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.15$, $c=1-a-b-d$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq b/a \leq 0.2$, $1 \leq a/c \leq 3$, $0 \leq w \leq 1$ 이고, M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다.

[53] 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물은 예를 들어, Ni 함량이 리튬을 제외한 금속 대비 70물%를 초과하는 고니켈 리튬 전이금속 산화물과는 구별된다. 상기 고니켈 리튬 전이금속 산화물은 니켈이 다량 함유되어 열적 안정성의 저하가 문제되고, 특히 고전압에서 격자 내 구조 변화에 따라 암염(Rock salt) 형태로 퇴화됨에 따라 리튬 이동도가 떨어지고 성능 저하가 유발되는 측면에서 바람직하지 않은 면이 있다.

[54] 한편, 상기 화학식 X로 표시되는 화합물은 니켈의 함량이 고니켈 리튬 전이금속 산화물에 비해 상대적으로 적으므로, 양극의 에너지 밀도를 높이기 위해 고전압(예를 들면, 4.35V 이상)에서 구동될 필요가 있다. 그러나, 이러한 고전압 구동시, 예를 들면, 니켈, 코발트의 산화수 변화에 따라 산소가 탈리되면서, 전해질 부반응이 심화되므로 수명 성능 및 저장 성능이 저하되는 문제가 있다.

- [55] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도 및 우수한 수명 성능, 저장 성능을 양립하기 위한 측면에서, 본 발명의 리튬 이차전지에서는 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용하고, 비수 전해질의 첨가제로서 제1 첨가제(트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 함유) 및 제2 첨가제(화학식 1로 표시되는 환형 황산화물 함유)를 조합하여 사용한다. 본 발명의 리튬 이차전지는 비수 전해질에 첨가하는 상기 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 유기적인 작용에 의해 양극에 저항이 저감되고 내구성이 우수한 피막을 형성할 수 있으며, 특히 고전압 사용이 요구되는 리튬 이차전지의 수명 성능 및 저장 성능의 향상이 가능하다.
- [56] 한편, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 등 고니켈 리튬 전이금속 산화물의 경우 전이금속 중 Ni의 비율 또는 Ni/Mn의 몰 비율이 상대적으로 높으며, 충방전 과정 시 Ni 산화수 증가 및 감소에 따른 격자 내 축 변화가 크므로, 에너지 측면에서 불안정한 Ni에 의해 표면 부반응이 심화되므로, 첨가제를 통한 양극 피막 형성에 의한 성능 개선 효과의 발현이 용이하지 않은 면이 있다. 또한, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 등 고니켈 리튬 전이금속 산화물은 Ni/Mn의 몰 비율이 상대적으로 높아, 고전압 구동 시 상 변화에 의해 표면에 암염(rock-salt) 구조가 다량 존재하며, 이는 리튬 이온의 삽입 및 탈리, 상기 첨가제 조합에 의한 양극 피막의 형성이 용이하지 않은 측면이 있다. 또한, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 등의 화학식 X를 만족하지 않는 리튬 전이금속 산화물의 경우 전이금속 내 Co 비율이 상대적으로 높아 구조 내 비가역성이 증가하므로, 첨가제를 통한 양극 피막 형성에 의한 성능 개선 효과의 발현이 용이하지 않은 면이 있다. 반면에, 상기 화학식 X로 표시되는 화합물의 경우, 상기 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 조합 사용함으로써 목적하는 수명 성능 및 저장 성능의 향상이 용이하다.
- [57] 상기 화학식 X에서, x는 약 $0 \leq x \leq 0.5$, 예를 들면 약 $0 \leq x \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [58] 상기 화학식 X에서, a는 약 $0.5 \leq a \leq 0.7$, 예를 들면 약 $0.55 \leq a \leq 0.65$ 일 수 있다.
- [59] 상기 화학식 X에서, b는 약 $0 \leq b \leq 0.15$ 이다. b는 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물에 있어서, 리튬을 제외한 금속 중 Co가 차지하는 몰 백분율에 해당하며, 본 발명에 따르면 Co 함량을 낮춤으로써 비용적인 이점을 가지며, 상대적으로 Mn의 비율을 높여 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 화학식 X에서, b는 약 $0 \leq b \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [60] 상기 화학식 X에서, b/a는 약 $0 \leq b/a \leq 0.2$ 이다. 만일 b/a가 0.2를 초과할 경우 전이금속 내 Co 비율이 상대적으로 높아 구조 내 비가역성이 증가하므로, 첨가제를 통한 양극 피막 형성에 의한 성능 개선 효과의 발현이 제한적일 수 있다. 예를 들면, 상기 화학식 X에서 b/a는 약 $0.05 \leq b/a \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [61] 상기 화학식 X에서, $c=1-a-b-d$ 이며, a/c는 약 $1 \leq a/c \leq 3$ 이다. c는 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물에 있어서, 리튬을 제외한 금속 중 Mn이 차지하는 몰 백분율에 해당하며, 본 발명에 따르면 Mn 대비 Ni의 몰 비율이 약 $1 \leq a/c \leq 3$

로 조절됨으로써 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, a/c 는 약 $1.5 \leq a/c \leq 2.5$ 일 수 있다.

- [62] 상기 화학식 X에서, M^1 은 리튬 전이금속 산화물의 도핑되는 원소로 이해될 수 있으며, 예를 들면 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상일 수 있다. 이때, d 는 약 $0 \leq d \leq 0.1$, 예를 들면 약 $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [63] 상기 화학식 X에서, $a/(b \times c)$ 는 약 18 내지 50, 예를 들면 약 18 내지 40, 또는 약 20 내지 35일 수 있다. 상기 범위일 때, 화학식 A 내의 니켈, 코발트 및 망간의 함량이 조화롭게 조절됨으로써, 첨가제를 통한 양극 피막 형성에 의한 성능 개선 효과 향상과 양극 활물질의 구조적 안정성이 동시에 향상될 수 있다.
- [64] 상기 양극 활물질은 입자 형태일 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질은 1개의 단일 노들로 이루어진 단입자 또는 30개 이하의 노들의 복합체인 유사-단입자 형태이고, 또는, 상기 양극 활물질은 2개 ~ 20개, 예를 들면 2개 ~ 10개의 노들들의 복합체인 유사-단입자이거나, 이들을 포함하는 형태일 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질의 전극 제조 시 입자 깨짐이 방지되고, 충방전 시에 노들들의 부피 팽창/수축에 의한 내부 크랙 발생이 방지되어 고온 수명 특성 및 고온 저장 특성 개선 효과가 향상될 수 있다.
- [65] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$, 예를 들면 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 $7 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$, 또는 약 $3.5 \mu\text{m}$ 내지 $4.5 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 전극 제조 시 공정성이 우수할 수 있고, 전해액 함침성이 높아 전기화학 물성이 증가할 수 있으며, 저항이 줄어들고 출력 특성이 개선될 수 있다.
- [66] 상기 양극 활물질의 비표면적은 약 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{m}^2/\text{g}$, 예를 들면 약 $0.3 \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2.5 \text{m}^2/\text{g}$, 또는 약 $0.4 \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1.8 \text{m}^2/\text{g}$, 또는 약 $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1.0 \text{m}^2/\text{g}$, 또는 약 $0.7 \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $0.9 \text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 전극의 압연 특성이 개선될 수 있고, 입자 깨짐이 감소하여 전해액과의 부반응을 억제할 수 있다.
- [67] 상기 양극은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치되는 양극 활물질층;을 포함할 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질층에 포함될 수 있다.
- [68] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 상기 양극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 및 알루미늄-카드뮴 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 일 실시예에 따라 알루미늄을 포함할 수 있다.
- [69] 상기 양극 집전체의 두께는 통상적으로 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

- [70] 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공 질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [71]
- [72] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 적어도 일면, 구체적으로 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [73] 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층에 약 80중량% 내지 99중량%, 예를 들면 약 92중량% 내지 98.5중량%로 포함될 수 있다.
- [74] 그 외 양극 활물질에 대한 설명은 전술하였으므로 생략한다.
- [75] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [76] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이며, 예를 들면 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하거나, 일 실시예에 따라 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다.
- [77] 상기 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층에 약 1중량% 내지 20중량%, 예를 들면 약 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [78] 상기 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면 상기 양극 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 일 실시예에 따라 도전성 향상 측면에서 탄소 나노 튜브를 포함할 수 있다.
- [79] 상기 도전재는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층 내에 약 1중량% 내지 20중량%, 예를 들면 약 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [80] 상기 양극 활물질층의 두께는 약 30 μm 내지 400 μm , 예를 들면 약 40 μm 내지 200 μm 일 수 있다.

- [81] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [82] 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 양극 슬러리의 고형분 함량은 약 40중량% 내지 90중량%, 예를 들면 약 50중량% 내지 80중량%일 수 있다.
- [83]
- [84] (2) 음극
- [85] 상기 음극은 상기 양극에 대향할 수 있다.
- [86] 상기 음극은 음극 활물질을 포함한다.
- [87] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리시킬 수 있는 물질로서, 탄소계 활물질, (준)금속계 활물질, 및 리튬 금속으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 예를 들면 탄소계 활물질 및 (준)금속계 활물질 중에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [88] 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 예를 들면 인조 흑연 및 천연 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [89] 상기 탄소계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시에 구조적 안정성을 기하고 전해액과의 부반응을 줄이는 측면에서 약 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, 예를 들면 약 $15\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [90] 예를 들면, 상기 (준)금속계 활물질은 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속과 리튬의 합금; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속의 산화물; 리튬 티타늄 옥사이드(LTO); 리튬 바나듐 옥사이드; 등을 포함할 수 있다.
- [91] 일 실시예에 따라, 상기 (준)금속계 활물질은 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다.
- [92] 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($0 \leq x < 2$)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 2를 포함하지 않는 상기 범위 내인 것이 선택되고, 일 실시예에 따라 실리콘계 활물질은 SiO 일 수 있다.
- [93] 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시 구조적 안정성을 기하면서 전해액과의 부반응을 감소시키는 측면에서 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, 예를 들면 약 $2\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [94] 상기 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된 음극 활물질층;을 포함할 수 있다. 이때, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층에 포함될 수 있다.
- [95] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [96] 상기 음극 집전체는 통상적으로 약 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [97] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [98] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 적어도 일면, 구체적으로 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.
- [99] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층에 약 60중량% 내지 99중량%, 예를 들면 약 75중량% 내지 95중량%로 포함될 수 있다.
- [100] 그 외 양극 활물질에 대한 설명은 전술하였으므로 생략한다.
- [101] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [102] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 및 상기 음극 집전체와의 접착력을 향상시켜 전지의 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 것으로서, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [103] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층에 약 0.5중량% 내지 10중량%, 예를 들면 약 1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [104] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아

연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [105] 상기 도전재는 상기 음극 활물질층에 약 0.5중량% 내지 10중량%, 예를 들면, 약 1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [106] 상기 음극 활물질층의 두께는 약 10 μm 내지 200 μm , 예를 들면 약 20 μm 내지 150 μm 일 수 있다.
- [107] 상기 음극은 음극 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및/또는 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [108] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 예를 들어 음극 활물질, 바인더 및/또는 도전재의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 에탄올, 메탄올, 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하거나, 일 실시예에 따라 증류수를 포함할 수 있다. 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 약 30중량% 내지 80중량%, 예를 들면 약 40중량% 내지 70중량%일 수 있다.

[109]

[110] **(3) 분리막**

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

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

[113]

[114] **(4) 비수 전해질**

[115] 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함한다.

[116] 1) 리튬 염

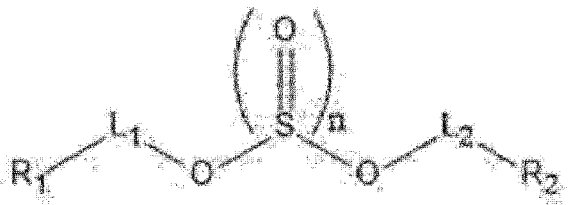
[117] 본 발명에서 사용되는 리튬 염으로는, 리튬 이차전지용 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 다양한 리튬 염들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 염은, 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$,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

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

- [118] 예를 들면, 상기 리튬 염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiCH_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiCH_3CO_2 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 리튬 염은 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), LiCF_3SO_3 , LiTFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), LiFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 LiBETI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [119] 상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 약 0.5M 내지 5M의 농도, 예를 들면 약 0.8M 내지 4M의 농도, 또는 약 0.8M 내지 2.0M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 이온 수율(Li^+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.
- [120] 2) 유기 용매
- [121] 상기 유기 용매로는 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 비수계 용매로서, 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 것이 라면 특별히 제한되지 않는다.
- [122] 예를 들면, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [123] 예를 들면, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [124] 상기 환형 카보네이트계 유기 용매는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기 용매로서, 예를 들면 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 또는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 일 실시예에 따라 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함할 수 있다.
- [125] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기 용매로서, 예를 들면 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 또는 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 일 실시예에 따라 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

- [126] 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 이때, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매는 약 5:95 내지 40:60의 부피비, 예를 들면 8:92 내지 35:65, 또는 10:90 내지 25:75의 부피비로 혼합될 수 있다. 환형 카보네이트계 유기 용매와 선형 카보네이트계 유기 용매의 혼합비가 상기 범위를 만족할 경우, 고유전율과 저점도 특성을 동시에 만족하며, 우수한 이온 전도도 특성을 구현할 수 있다.
- [127] 또한, 상기 유기 용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매 및 선형 카보네이트계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 카보네이트계 유기 용매에 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 에스터계 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.
- [128] 상기 선형 에스터계 유기 용매는 예를 들면 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [129] 또한, 상기 환형 에스터계 유기 용매는 예를 들면 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [130] 한편, 상기 유기 용매는 필요에 따라 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 유기 용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기 용매, 글라이메계 용매 및 니트릴계 유기 용매 중 적어도 하나 이상의 유기 용매를 추가로 포함할 수도 있다.
- [131] 상기 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸 에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 1,3-디옥소란(DOL) 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥소란(TFDOL)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [132] 상기 글라이메계 용매는 선형 카보네이트계 유기 용매에 비해 높은 유전율 및 낮은 표면 장력을 가지며, 메탈과의 반응성이 적은 용매로서, 디메톡시에탄 (글라이메, DME), 디에톡시에탄, 디글라이메 (diglyme), 트리-글라이메 (Triglyme), 및 테트라-글라이메 (TEGDME)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [133] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

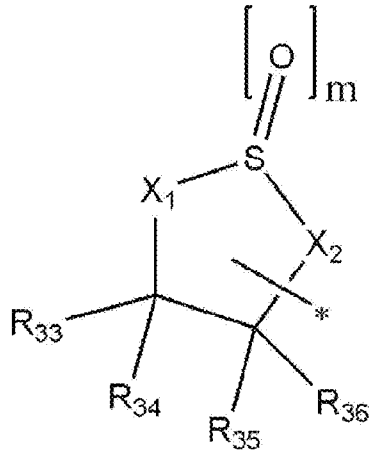
- [134] 3) 첨가제
- [135] 상기 비수 전해질은 첨가제를 포함한다.
- [136] 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함한다.
- [137] 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제로서, 예를 들면, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트(tris(trimethylsilyl) phosphate, TMSPa)를 포함한다.
- [138] 상기 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트는 분해되어 P-O 라디칼을 형성할 수 있고, 이를 통해 P-O 기반의 피막을 양극에 형성할 수 있다. 또한, 상기 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트는 리튬 이차전지의 충방전 과정에서 생성되는 리튬 염의 분해 산물(PF₅, HF 등)을 제거하는 HF Scavenger로도 기능할 수 있다.
- [139] 한편, 제1 첨가제로 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트를 적용하였지만 이에 국한되는 것은 아니고, 예를 들면, 분해되어 P-O 라디칼을 형성할 수 있고, 이를 통해 P-O 기반의 피막을 양극에 형성할 수 있는 물질이거나, 리튬 이차전지의 충방전 과정에서 생성되는 리튬 염의 분해 산물(PF₅, HF 등)을 제거하는 HF Scavenger로도 기능할 수 있는 물질이라면 다른 어떤 물질도 적용될 수 있다.
- [140] 한편, 상기 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트에서 생성되는 P-O 라디칼은 반응속도가 상대적으로 빠르므로 연쇄 반응을 통한 폴리머-형 피막보다는 단분자 형태의 피막이 형성되므로, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트를 단독으로 사용할 경우 양극에 충분한 커버리지를 갖는 피막 형성을 기대할 수 없는 문제가 있다. 그러나, 본 발명은 제1 첨가제와 제2 첨가제를 병용하여 결과적으로 리튬 이동 특성이 우수하고, 커버리지 정도가 우수하며, 내구성이 향상된 피막을 양극에 형성할 수 있고, 리튬 이차전지의 수명 성능 및 고온 저장 성능을 향상시킬 수 있다.
- [141] 상기 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 약 0.01중량% 내지 10중량%, 예를 들면 약 0.05중량% 내지 7중량%, 약 0.1중량% 내지 5중량%, 또는 약 1중량% 내지 4중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 첨가제가 상술한 함량 범위로 사용될 경우, 전술한 수명 성능 및 고온 저장 성능의 향상 효과를 달성하면서, 과량 첨가 시의 저항 증가 우려가 방지될 수 있다.
- [142] 상기 제2 첨가제는 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [143] [화학식 1]
- [144]



[145] 상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

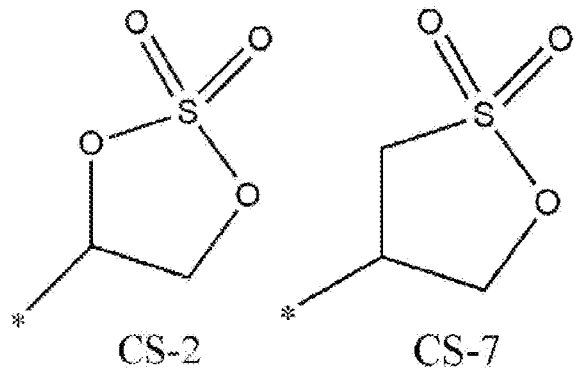
[146] [화학식 2]

[147]



[148] 상기 화학식 2에서, m은 1 또는 2이고, X₁는 및 X₂는 각각 독립적으로 -O- 또는 -C(R₃₁)(R₃₂)-이되, 상기 X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 -O-이고, R₃₁ 내지 R₃₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, -C(=O)-R₄ 또는 -R₅-O-C(=O)-R₆이고, 상기 R₄ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 L₁, L₂, R₄, R₅ 및 R₆의 치환기는 각각 독립적으로 중 수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂ 및 -SO₃로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상이고, *는 L₁ 또는 L₂에 결합하는 위치이되, L₁ 및 L₂가 모두 직접 결합인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-7이 아니고, L₁ 및 L₂가 모두 메틸렌기이면서 n이 2인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-2가 아니다.

[149]



[150]

[151] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중심부에 황산화물 구조를 포함하면서, 동시에 양 말단에서도 환형의 황산화물 구조를 가지는 것이 특징으로, 이러한 화학 구조를 채용함으로써 비수 전해질 첨가제로 적용 시 음이온의 안정적인 형성을

유도할 수 있고, 나아가 안정적인 SEI (Solid Electrolyte Interphase) 층이 형성되도록 할 수 있다.

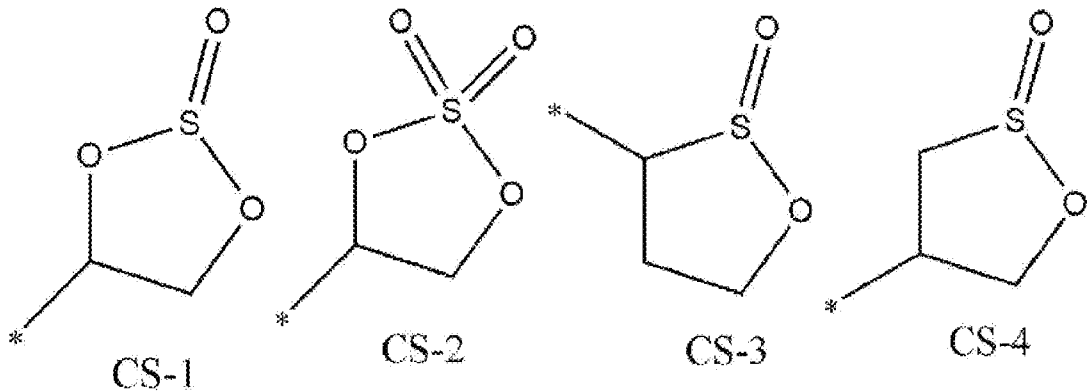
[152] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 환형 황산화물의 개환 반응에 의해 양극에 피막을 형성하는 것이지만, 이의 입체 장애(steric hinderance)에 따라 반응 참여율이 낮다는 문제가 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 사용 시에는 반응 참여율이 낮음에 따라, 목적하는 양극 피막 형성이 어렵다. 그러나, 본 발명은 제1 첨가제와 제2 첨가제를 병용함에 따라, 제1 첨가제로부터 P-O 라디칼이 형성되고, 상기 P-O 라디칼이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 개환 반응을 촉진시킬 수 있으므로, 결과적으로 황(S)과 인(P)을 기반으로 산소(O)가 풍부한 양극 피막을 형성하여 리튬 이동 특성이 우수하면서 수명 성능 및 저장 성능이 우수한 리튬 이차전지의 구현이 가능해진다. 또한, 상기 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 병용하면, 상기 제1 첨가제에 따른 P-O 라디칼 형성, 상기 라디칼에 의한 제2 첨가제의 개환 반응 촉진에 따라, 커버리지 정도가 우수하며, 내구성이 향상된 피막을 양극에 형성할 수 있다.

[153] 한편, 전술한 제2 첨가제 외에도 상기 제1 첨가제와의 조합에 의해, 예를 들면, 라디칼에 의한 개환반응이 용이한 첨가제라면 다른 어떤 첨가제도 제2 첨가제로 적용될 수 있다.

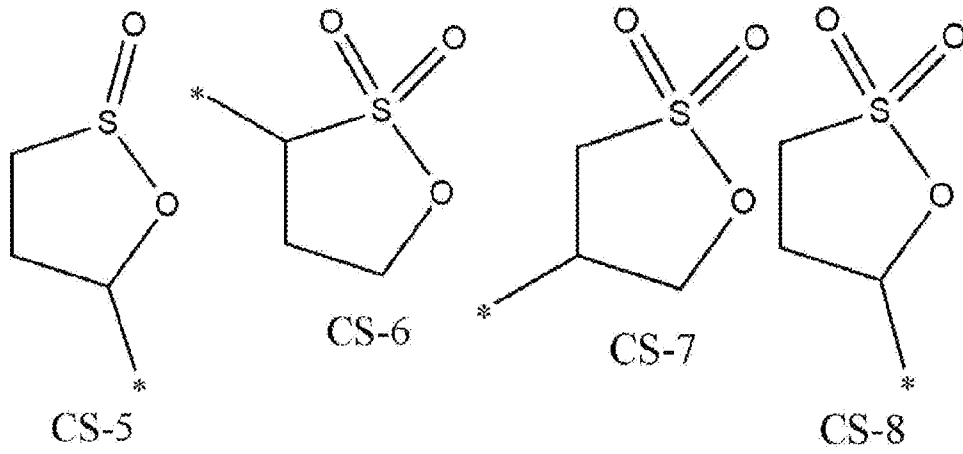
[154] 이러한 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 유기적인 작용에 따른 수명 성능 및 저장 성능 향상 효과는 고전압 사용에서 더욱 두드러지며, 특히 상술한 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용할 때 발휘되는 효과이다.

[155] 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 CS-1 내지 CS-15로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다:

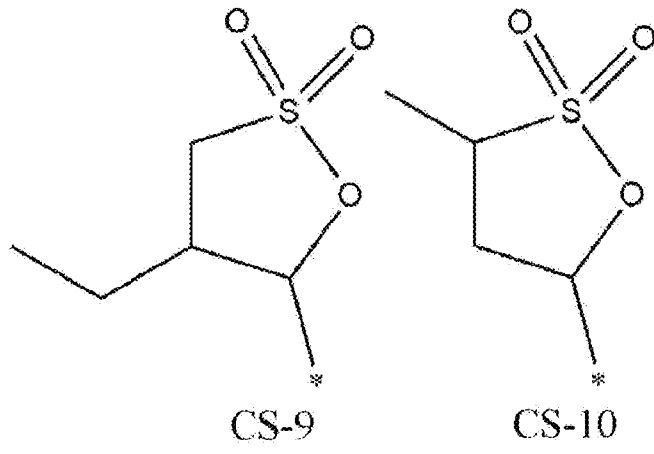
[156]



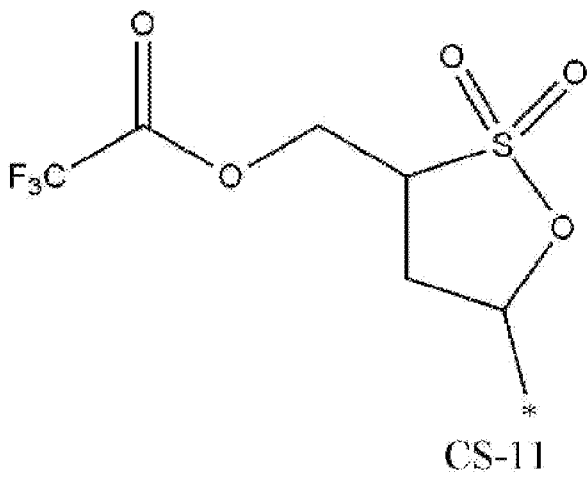
[157]



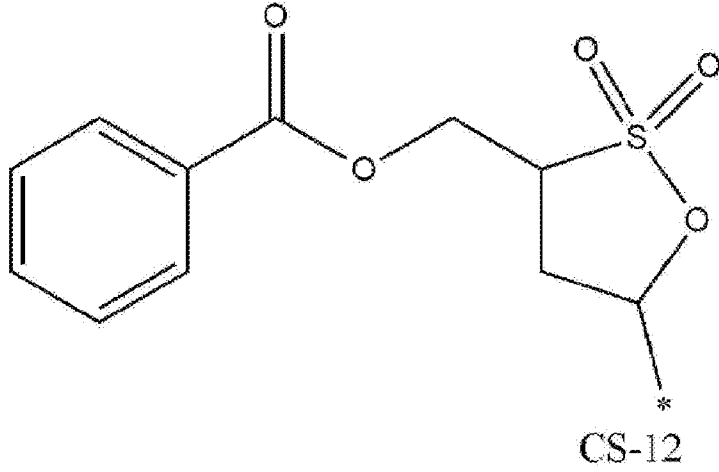
[158]



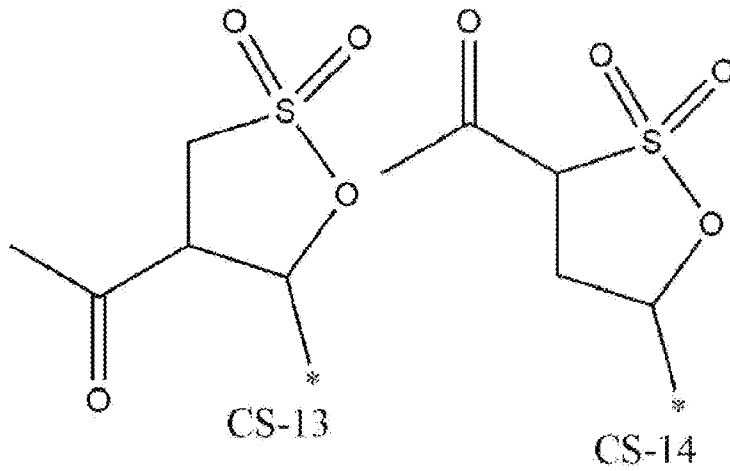
[159]



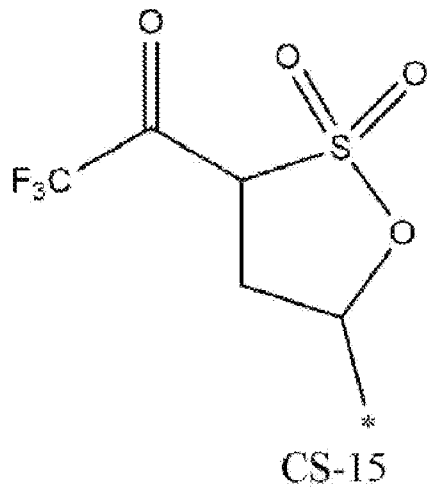
[160]



[161]



[162]



[163]

[164]

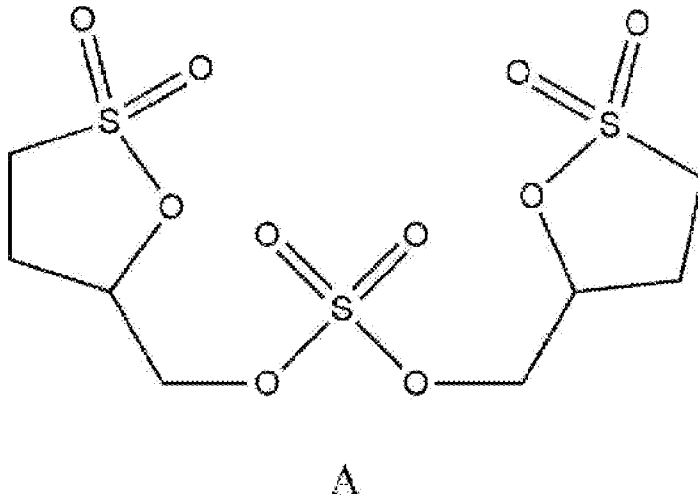
상기 나열된 치환기 구조 CS-1 내지 CS-15는 화학식 1의 R₁ 및 R₂의 바람직한 예시이며, 상기 CS-1 내지 CS-15의 치환기들이 화학식 1의 R₁ 및 R₂로 적용되었을 때 전체적인 화합물의 구조적 안정성이 우수하면서도, 비수전해액 첨가제로서의 기능을 원활하게 수행할 수 있다. 예를 들면, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 상기의 CS-1, CS-2, CS-5, CS-8, CS-10 및 CS-11로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것이 구조적 안정성 및 합성 용이성 측면에서 바람직할 수 있다.

[165] 한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물에서, L_1 및 L_2 가 모두 직접 결합이면서 R_1 및 R_2 는 CS-7인 경우나, L_1 및 L_2 가 모두 메틸렌기이면서 n 이 2이고, R_1 및 R_2 가 동시에 CS-2인 경우에는 화합물 자체의 구조적 안정성이 낮아 쉽게 분해될 수 있고, 이에 따라 화합물 자체의 합성이 어려울 수 있다. 특히 위와 같은 조건을 만족하는 화합물들은 합성 과정 중 고리 형태를 갖는 R_1 및 R_2 구조가 쉽게 분해되며, 최종적으로 화합물이 합성되더라도 보관 과정에서 쉽게 분해될 수 있고, 합성 수율 역시 현저히 낮다는 단점을 갖는다. 따라서, 본 발명에서는 L_1 및 L_2 가 모두 직접 결합이면서 R_1 및 R_2 는 CS-7인 경우와 n 이 2이면서 R_1 및 R_2 가 동시에 CS-2인 경우의 화합물을 배제한다.

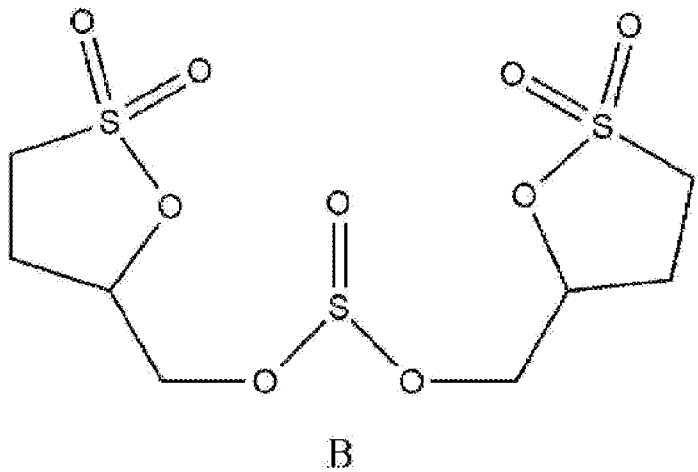
[166] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 직접 결합, 메틸렌기 또는 에틸렌기일 수 있고, 특히 일 실시예에 따라 메틸렌기일 수 있다. 상기 L_1 및 L_2 가 메틸렌기일 때, 화합물의 합성이 용이하고, 합성 후의 화합물 분해를 억제할 수 있다.

[167] 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 A 내지 R로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다:

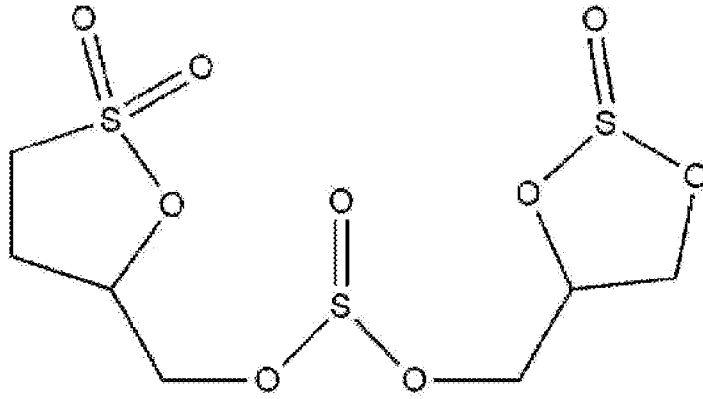
[168]



[169]

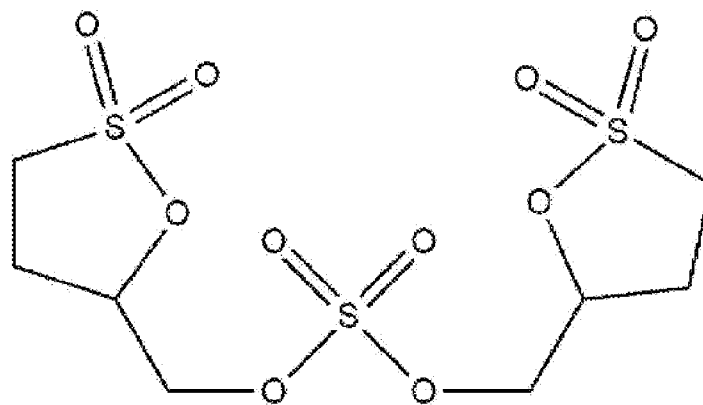


[170]



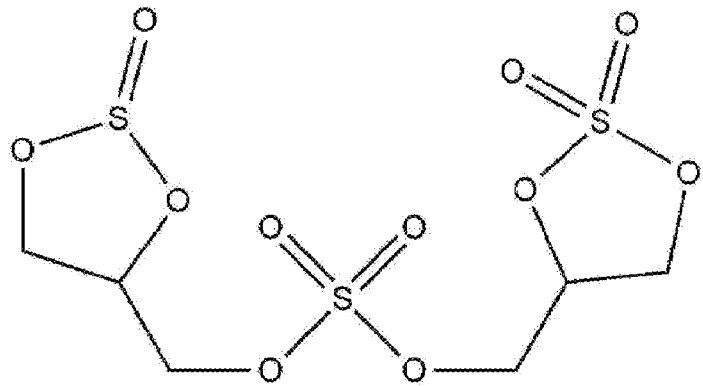
C

[171]



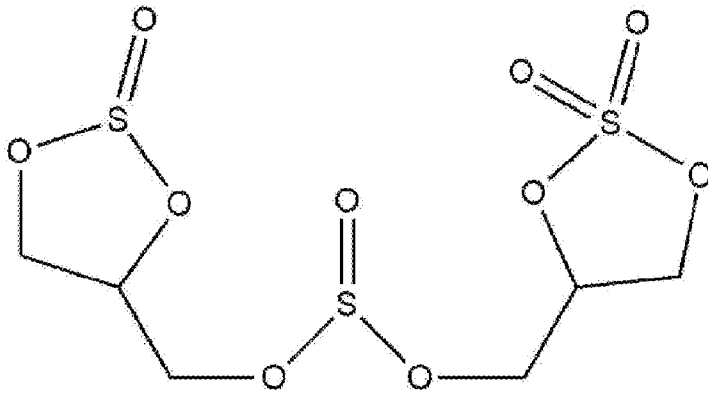
D

[172]



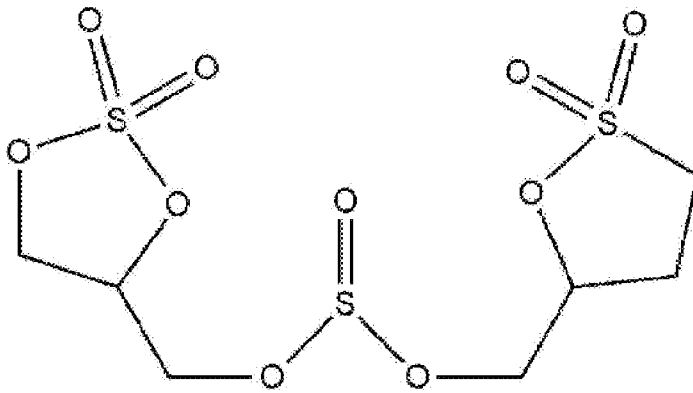
E

[173]



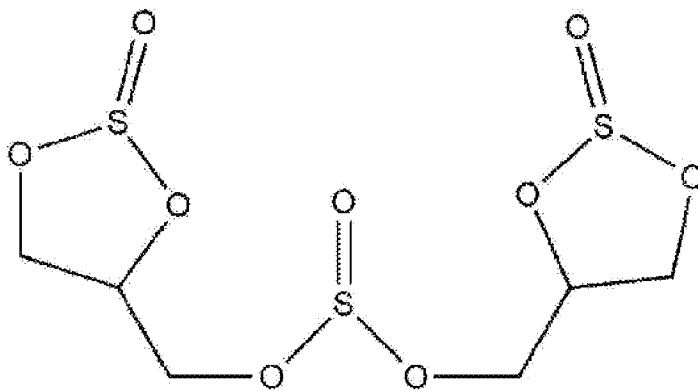
F

[174]



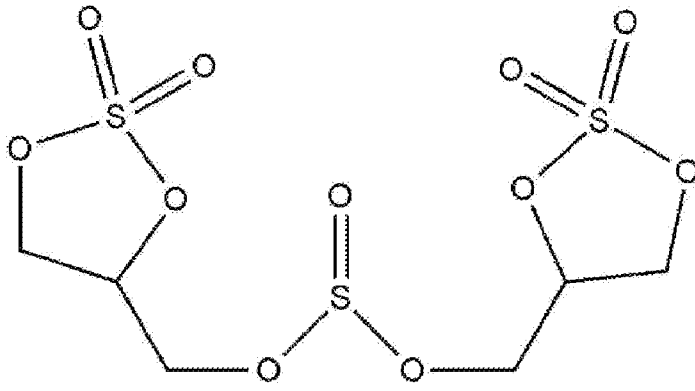
G

[175]



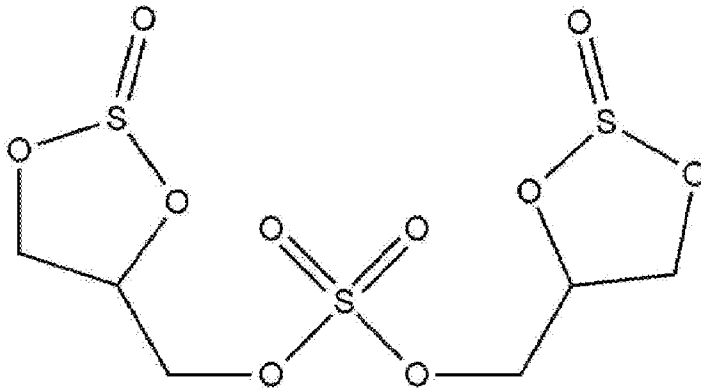
H

[176]



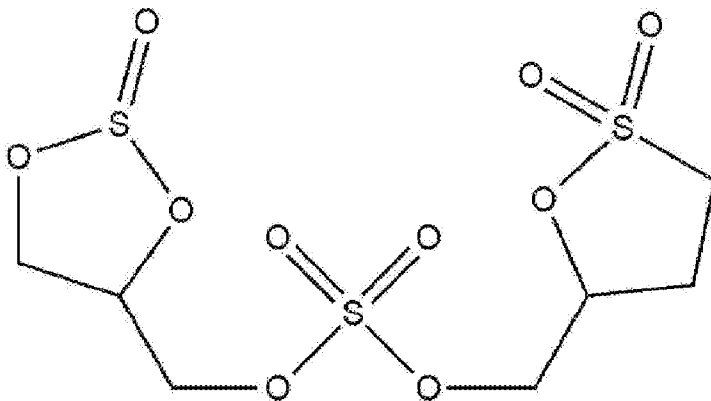
I

[177]



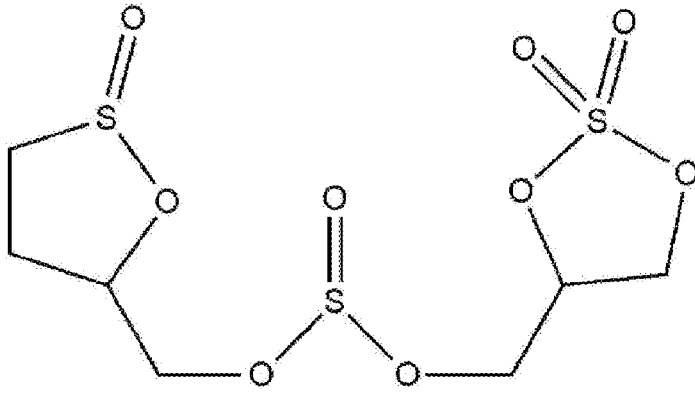
J

[178]



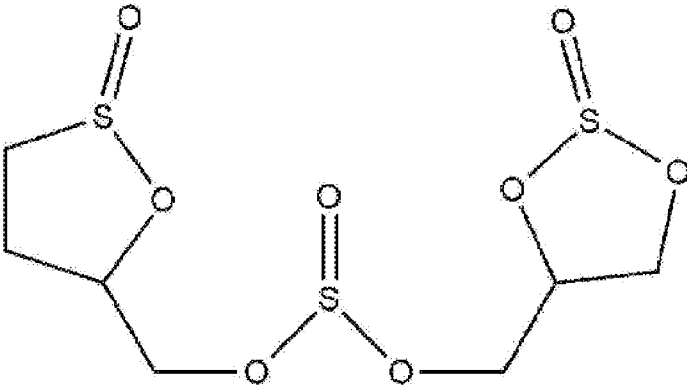
K

[179]



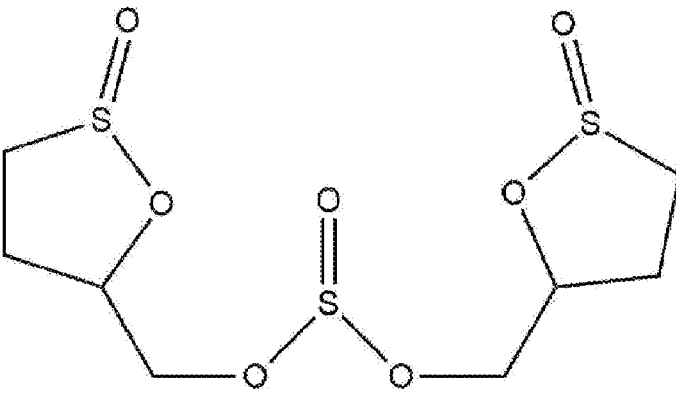
L

[180]



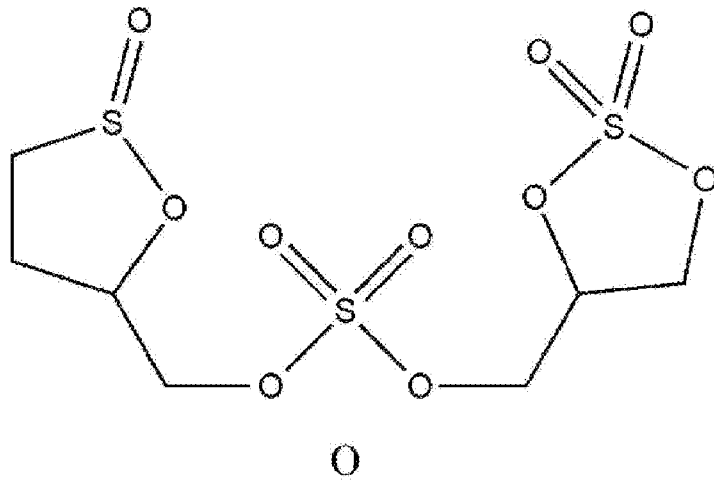
M

[181]

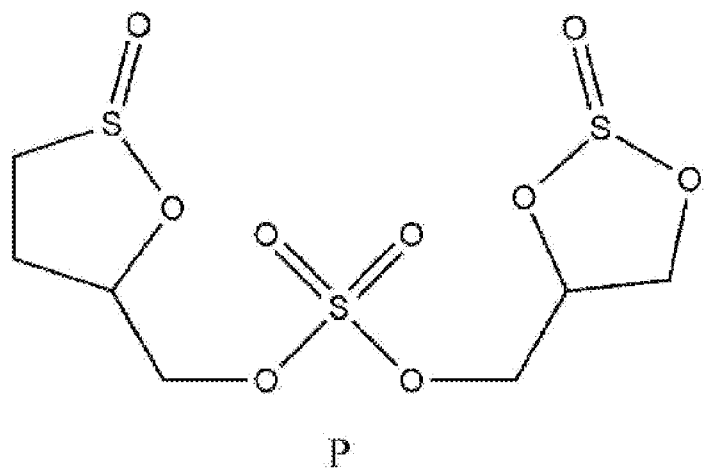


N

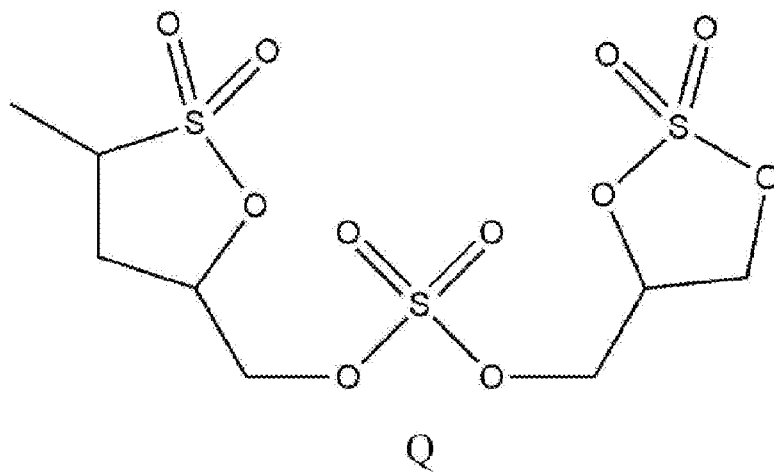
[182]



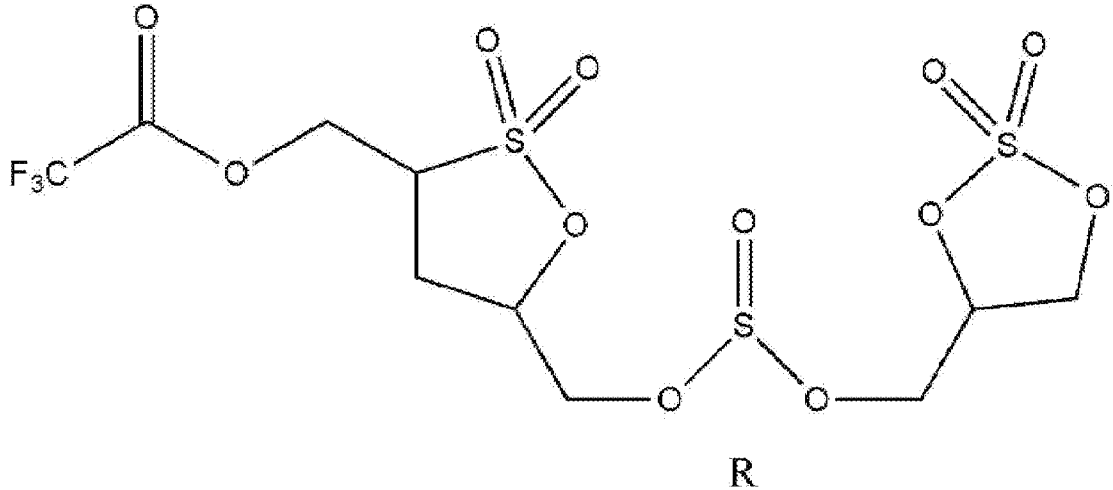
[183]



[184]



[185]



[186]

[187] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기에서 기재한 구조를 갖는 경우, 기존에 사용되던 첨가제 대비 적은 함량으로도 저항이 낮으면서도 안정적인 SEI 층을 형성할 수 있다는 장점이 있다.

[188] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 비수 전해질에 약 0.01중량% 내지 10중량%, 예를 들면 약 0.05중량% 내지 7중량%, 약 0.1중량% 내지 5중량%, 또는 약 1중량% 내지 4중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에 있을 때, 전술한 이차전지의 수명 성능 및 저장 성능 향상 효과가 발현되면서도 과도한 첨가제 사용으로 인한 저항 상승을 방지할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[189] 한편, 전술한 제2 첨가제 외에도 유사한 기능과 효과를 구현할 수 있는 화합물이라면 다른 어떤 종류의 화합물이라도 제2 첨가제로 적용될 수 있다.

[190] 상기 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 중량비는 약 1:99 내지 99:1, 예를 들면 약 30:70 내지 70:30, 또는 40:60 내지 60:40일 수 있으며, 상술한 중량비일 때 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 조합 사용에 대한 효과가 조화롭게 이루어져, 결과적으로 리튬 이차전지의 고온 수명 성능, 고온 저장 성능 향상 효과가 보다 바람직하게 발현될 수 있다.

[191] 상기 첨가제는 제1 첨가제; 또는 제1 첨가제 및 제2 첨가제;와 함께 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 추가 첨가제는 고출력의 환경에서 비수 전해질이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 위해 비수 전해질에 포함될 수 있다.

[192] 예를 들면 상기 추가 첨가제는 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate), 비닐에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 프로판 설통(Propane sultone), 프로펜설통(Propene Sultone), 1,4-부탄 설통(1,4-butane sultone), 에탄 설통(ethane sultone), 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), LiDFP(Lithium difluoro phosphate), LiBF₄(Lithium tetrafluoroborate),

LiODFB(Lithium difluoro(oxalato)borate), LiBOB(Lithium bis-(oxalato)borate), 및 TMSPi(Tris(trimethylsilyl) Phosphite)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[193] 상기 추가 첨가제는 상기 비수 전해질에 약 0.1중량% 내지 15중량%으로 포함될 수 있다.

[194] 본 발명의 리튬 이차전지의 구동 전압은 약 4.35V 이상, 예를 들면 약 4.4V 이상일 수 있다. 본 발명의 리튬 이차전지는 전술한 양극과 비수 전해질의 조합에 의해 높은 구동 전압에서 우수한 에너지 밀도 및 향상된 수명 성능 및 저장 성능의 달성이 가능하다.

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

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

[197]

[198] 실시예 및 비교예

[199] 실시예 1

[200] (비수 전해질의 제조)

[201] 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 20:80의 부피비로 혼합한 것을 사용하였다.

[202] 상기 유기 용매에 리튬 염으로서 LiPF_6 , 제1 첨가제로서 트리스(트리메틸실릴)포스페이트(TMSPa) 및 제2 첨가제로서 상기 화합물 A를 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다.

[203] 상기 LiPF_6 은 비수 전해질에 1.2M의 몰 농도로 포함되었다.

[204] 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.1중량%로 포함되고, 제2 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.1중량%로 포함되었다.

[205] (리튬 이차전지 제조)

[206] 양극 활물질($\text{Li}[\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$) : 도전재(탄소 나노 튜브) : 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드)를 97.74:0.70:1.56 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리(고형분 75.5 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극 활물질층(두께: $136.6\mu\text{m}$)을 형성하고, 이를 양극으로 하였다. 상기 양극 활물질은 단입자 또는 유사-단입자 형태였다.

[207] 음극 활물질(천연흑연) : 도전재(카본블랙) : 바인더(스티렌-부타디엔 고무 및 카르복시메틸셀룰로오스)를 96.15:1.55:2.30의 중량비로 용제인 증류수에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 26 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 15

μm 인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극 활물질층(두께: $179.8\mu\text{m}$)을 형성하고, 이를 음극으로 하였다.

[208] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 다공성 필름 세퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.

[209]

[210] 실시예 2

[211] 제2 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[212]

[213] 실시예 3

[214] 제1 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 3중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것, 제2 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 3중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[215]

[216] 실시예 4

[217] 제1 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[218]

[219] 실시예 5

[220] 제1 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것, 제2 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[221]

[222] 실시예 6

[223] 제2 첨가제로서 실시예 1의 화합물 A 대신 화합물 F를 비수 전해질에 3중량%의 함량으로 포함시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[224]

[225] 실시예 7

[226] 제2 첨가제로서 실시예 1의 화합물 A 대신 화합물 J를 비수 전해질에 3중량%의 함량으로 포함시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[227]

[228] **비교예 1**

[229] 제2 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[230]

[231] **비교예 2**

[232] 제1 첨가제를 실시예 1의 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것, 제2 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[233]

[234] **비교예 3**

[235] 제1 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[236]

[237] **비교예 4**

[238] 제1 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것, 제2 첨가제를 0.1중량% 대신 5중량%의 함량으로 비수 전해질에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

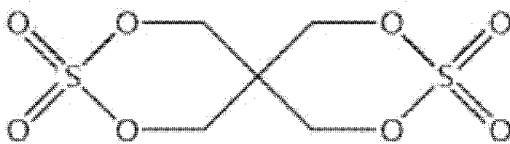
[239]

[240] **비교예 5**

[241] 제2 첨가제로서 실시예 1의 화합물 A 대신 하기 비교 화합물을 비수 전해질에 3중량%의 함량으로 포함시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[242] [비교 화합물]

[243]



[244]

[245] [표1]

	비수 전해질				
	리튬 염(LiPF ₆) 농도(M, 비수 전해질 기준)	유기 용매	첨가제		
			제1 첨가제 종류	함량(중량%, 비수 전해질 기준)	제2 첨가제 함량(중량%, 비수 전해질 기준)
실시예 1	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	0.1	0.1
실시예 2	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	0.1	5
실시예 3	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	3	3
실시예 4	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	5	0.1
실시예 5	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	5	5
실시예 6	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 F	3	3
실시예 7	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 J	3	3
비교예 1	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	0.1	-
비교예 2	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	화합물 A	5	-
비교예 3	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	-	-	0.1
비교예 4	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	-	-	5
비교예 5	1.2	EC:EMC(부피비 20:80)	비교 화합물	3	3

[246]

[247] 실험예

[248] **실험예 1: 고온 사이클 성능 평가**

[249] 상기에서 제조된 실시예 1~7, 비교예 1~5의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 300 사이클 충방전을 실시하였다.

[250]

[251] (1) 용량 유지율

[252] 용량 유지율을 아래 식으로 계산하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[253]

[254] 용량 유지율(%) = {(300 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량)} × 100

[255]

[256] (2) 저항 증가율

[257] 1 사이클의 충방전 후, 전기화학 충방전기를 사용하여 1 사이클 후의 방전 용량을 측정하고, SOC(State of Charge) 50%로 SOC를 조정함 다음, 2.5C의 펄스(pulse)

를 10 초간 인가하여, 펄스 인가 전 전압과, 인가 후 전압의 차를 통하여 초기 저항을 산출하였다.

[258] 300 사이클의 충방전 후, 상기와 동일한 방법으로 300 사이클 후의 저항을 산출하고, 아래 식을 이용해 저항 증가율을 계산하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[259]

[260] $\text{저항 증가율}(\%) = (\text{300 사이클 후의 저항} - \text{초기 저항}) / \text{초기 저항} \times 100$

[261]

[262] [표2]

	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
실시예 1	96	10
실시예 2	95	9
실시예 3	96	8
실시예 4	96	11
실시예 5	95	10
실시예 6	96	8
실시예 7	97	9
비교예 1	75	27
비교예 2	81	26
비교예 3	70	25
비교예 4	82	18
비교예 5	80	34

[263]

[264] 상기 표 2를 참조하면, 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 첨가제로서 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하는 본원 발명의 비수 전해질이 조합된 실시예 1 내지 7의 리튬 이차전지는 본원 발명이 적용되지 않은 비교예 1 내지 5의 경우에 비해 고전압에서 고온 사이클 충방전 시 용량 유지율이 높고, 저항 증가율이 낮은 것을 확인할 수 있다.

[265]

[266] **실험예 2: 고온 저장 성능 평가**

[267] 상기에서 제조된 실시예 1~7, 비교예 1~5의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전하고 CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전하여 초기 충방전을 수행하였고, 이후 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전한 후, 60°C에서 12주 저장하였다.

[268]

[269] (1) 용량 유지율

[270] 12주 저장 후, 상기 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전하고 CC, 0.33C로 2.5V까지 방전하여 방전 시의 용량을 측정하였다.

[271] 하기 식에 따라 용량 유지율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[272]

[273] $\text{용량 유지율(\%)} = (\text{12주 저장 후 방전 용량} / \text{초기 방전 용량}) \times 100$

[274]

[275] (2) 저항 증가율

[276] 상기 초기 충방전 후, 상온에서 용량 확인 후 방전용량 기준으로 SOC 50%로 충전하고, 2.5C 전류로 10초간 방전하여 이 때의 전압강하 차이로 저항을 측정하여 초기 저항으로 하고, 60°C에서 12주 저장 이후 동일한 방법으로 저항을 측정하여 최종 저항으로 하여 하기 식을 통해 저항 증가율을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[277]

[278] $\text{저항 증가율(\%)} = (\text{최종 저항} - \text{초기 저항}) / (\text{초기 저항}) \times 100$

[279]

[280] [표3]

	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
실시예 1	95	9
실시예 2	95	8
실시예 3	96	6
실시예 4	94	7
실시예 5	95	8
실시예 6	97	7
실시예 7	96	6
비교예 1	85	24
비교예 2	86	22
비교예 3	75	19
비교예 4	72	16
비교예 5	76	28

[281]

- [282] 상기 표 3을 참조하면, 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 첨가제로서 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하는 본원 발명의 비수 전해질이 조합된 실시예 1 내지 7의 리튬 이차전지는 본원 발명의 내용이 적용되지 않은 비교예 1 내지 5의 경우에 비해 고온 저장 시 용량 유지율이 높고, 저항 증가율이 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [283]
- [284] 참고예 A: 양극 활물질로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 를 사용한 경우
- [285] 참고예 1A
- [286] (1) 비수 전해질의 제조
- [287] 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 20:80의 부피비로 혼합한 것을 사용하였다.
- [288] 상기 유기 용매에 리튬 염으로서 LiPF_6 , 제1 첨가제로서 트리스(트리메틸실릴)포스페이트(TMSPa) 및 제2 첨가제로서 상기 화합물 A를 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다.
- [289] 상기 LiPF_6 은 비수 전해질에 1.2M의 몰 농도로 포함되었다.
- [290] 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 5중량%로 포함되고, 제2 첨가제는 상기 비수 전해질에 5중량%로 포함되었다.
- [291]
- [292] (2) 리튬 이차전지의 제조
- [293] 양극 활물질($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)(고니켈 리튬 전이금속 산화물): 도전재(탄소 나노튜브): 바인더 (PVDF)를 96.78:1.20:2.02 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 합제 슬러리(고형분 75.5 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 합제 슬러리를 두께가 $15\ \mu\text{m}$ 인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [294] 음극 활물질(천연흑연): 도전재(카본블랙): 바인더(스티렌-부타디엔 고무 및 카르복시메틸셀룰로오스)를 96.15:0.50:3.35 중량비로 용제인 증류수에 첨가하여 음극 합제 슬러리(고형분 26중량%)를 제조하였다. 상기 음극 합제 슬러리를 두께가 $15\ \mu\text{m}$ 인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [295] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 다공성 필름 세퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.
- [296]
- [297] 참고예 2A
- [298] 제2 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 참고예 1A와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [299]

[300] 참고예 3A

[301] 제1 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 참고예 1A와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[302]

[303] 참고 실험예 A-1

[304] 상기에서 제조된 참고예 1A 내지 3A의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 1/40C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 300 사이클 충방전을 실시하였다.

[305]

[306] (1) 용량 유지율

[307] 용량 유지율을 아래 식으로 계산하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[308]

[309] 용량 유지율(%) = {(300 사이클 후의 방전 용량/1 사이클 후의 방전 용량)} × 100

[310]

[311] (2) 저항 증가율

[312] 1 사이클의 충방전 후, 전기화학 충방전기를 사용하여 1 사이클 후의 방전 용량을 측정하고, SOC 50%로 SOC를 조정된 다음, 2.5C의 펄스(pulse)를 10 초간 인가하여, 펄스 인가 전 전압과, 인가 후 전압의 차를 통하여 초기 저항을 산출하였다.

[313] 300 사이클의 충방전 후, 상기와 동일한 방법으로 300 사이클 후의 저항을 산출하고, 아래 식을 이용해 저항 증가율을 계산하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[314]

[315] 저항 증가율(%) = (300 사이클 후의 저항 - 초기 저항)/초기 저항 × 100

[316]

[317] 참고 실험예 A-2

[318] 상기에서 제조된 참고예 1A 내지 3A의 리튬 이차전지를 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 1/40C까지 충전하고 CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전하여 초기 충방전을 수행하였고, 이후 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 1/40C까지 충전한 후, 60°C에서 12주 저장하였다.

[319]

[320] (1) 용량 유지율

[321] 12주 저장 후, 상기 리튬 이차전지를 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.2V, 1/40C까지 충전하고 CC, 0.33C로 2.5V까지 방전하여 방전 시의 용량을 측정하였다.

[322] 하기 식에 따라 용량 유지율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[323]

[324] 용량 유지율(%) = (12주 저장 후 방전 용량/초기 방전 용량) × 100

[325]

[326] (2) 저항 증가율

[327] 상기 초기 충방전 후, 상온에서 용량 확인 후 방전용량 기준으로 SOC 50%로 충전하고, 2.5C 전류로 10초간 방전하여 이 때의 전압강하 차이로 저항을 측정하여 초기 저항으로 하고, 60°C에서 12주 저장 이후 동일한 방법으로 저항을 측정하여 최종 저항으로 하여 하기 식을 통해 저항 증가율을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[328]

[329] 저항 증가율(%) = (최종 저항 - 초기 저항) / (초기 저항) × 100

[330]

[331] [표4]

	참고 실험예 A-1		참고 실험예 A-2	
	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
참고예 1A	86	18	89	13
참고예 2A	88	20	90	16
참고예 3A	86	19	90	14

[332]

[333] 상기 표 4를 참조하면, 참고예 1A의 리튬 이차전지는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 비수 전해질 첨가제로 사용하였음에도 참고예 2A, 3A에 비해 효과 개선이 상대적으로 미미한 것을 확인할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질로 고니켈 리튬 전이금속 산화물(Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂)을 사용한 참고예 1A 내지 3A의 경우, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 조합 사용하여도 효과가 전혀 개선되지 않는다. 오히려 참고예 1A는 참고예 2A, 3A에 비해 사이클 충방전 또는 고온 저장 시 용량 유지율이 동등 이하이다.

[334]

[335] 참고예 B: 양극 활물질로 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂를 사용한 경우

[336] 참고예 1B

[337] (1) 비수 전해질의 제조

[338] 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 20:80의 부피비로 혼합한 것을 사용하였다.

[339] 상기 유기 용매에 리튬 염으로서 LiPF₆, 제1 첨가제로서 트리스(트리메틸실릴)포스페이이트(TMSPa) 및 제2 첨가제로서 상기 화합물 A를 첨가하여 비수 전해질을 제조하였다.

[340] 상기 LiPF₆은 비수 전해질에 1.2M의 몰 농도로 포함되었다.

[341] 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 5중량%로 포함되고, 제2 첨가제는 상기 비수 전해질에 5중량%로 포함되었다.

[342]

[343] (2) 리튬 이차전지의 제조

[344] 양극 활물질($\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$): 도전재(탄소나노튜브): 바인더 (PVDF)를 97.74:0.70:1.56 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 합제 슬러리(고형분 75.5 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 합제 슬러리를 두께가 15 μm 인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[345] 음극 활물질(천연흑연): 도전재(카본블랙): 바인더(스티렌-부타디엔 고무 및 카르복시메틸셀룰로오스)를 96.15:1.55:2.30 중량비로 용제인 증류수에 첨가하여 음극 합제 슬러리(고형분 26 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 합제 슬러리를 두께가 15 μm 인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[346] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 다공성 필름 세퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.

[347]

[348] 참고예 2B

[349] 제2 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 참고예 1B와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[350]

[351] 참고예 3B

[352] 제1 첨가제를 비수 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 참고예 1B와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[353]

[354] 참고 실험예 B-1

[355] 상기에서 제조된 참고예 1B 내지 3B의 리튬 이차전지를 전기화학 충방전기를 사용하여 45°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전한 다음, CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 300 사이클 충방전을 실시하였다.

[356]

[357] (1) 용량 유지율

[358] 용량 유지율을 아래 식으로 계산하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[359]

[360] 용량 유지율(%) = $\{(300 \text{ 사이클 후의 방전 용량} / 1 \text{ 사이클 후의 방전 용량}) \times 100$

[361]

[362] (2) 저항 증가율

[363] 1 사이클의 충방전 후, 전기화학 충방전기를 사용하여 1 사이클 후의 방전 용량을 측정하고, SOC 50%로 SOC를 조정 한 다음, 2.5C의 펄스(pulse)를 10 초간 인가 하여, 펄스 인가 전 전압과, 인가 후 전압의 차를 통하여 초기 저항을 산출하였다.

[364] 300 사이클의 충방전 후, 상기와 동일한 방법으로 300 사이클 후의 저항을 산출 하고, 아래 식을 이용해 저항 증가율을 계산하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내 었다.

[365]

[366] $저항\ 증가율(\%) = (300\ 사이클\ 후의\ 저항 - 초기\ 저항) / 초기\ 저항 \times 100$

[367]

[368] **참고 실험예 B-2**

[369] 상기에서 제조된 참고예 1B 내지 3B의 리튬 이차전지를 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전하고 CC, 0.33C 조건으로 2.5V까지 방전 하여 초기 충방전을 수행하였고, 이후 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전한 후, 60°C에서 12주 저장하였다.

[370]

[371] (1) 용량 유지율

[372] 12주 저장 후, 상기 리튬 이차전지를 25°C에서 CC/CV, 0.33C 조건으로 4.4V, 0.05C까지 충전하고 CC, 0.33C로 2.5V까지 방전하여 방전 시의 용량을 측정하였 다.

[373] 하기 식에 따라 용량 유지율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[374]

[375] $용량\ 유지율(\%) = (12주\ 저장\ 후\ 방전\ 용량 / 초기\ 방전\ 용량) \times 100$

[376]

[377] (2) 저항 증가율

[378] 상기 초기 충방전 후, 상온에서 용량 확인 후 방전용량 기준으로 SOC 50%로 충 전하고, 2.5C 전류로 10초간 방전하여 이 때의 전압강하 차이로 저항을 측정하여 초기 저항으로 하고, 60°C에서 12주 저장 이후 동일한 방법으로 저항을 측정하여 최종 저항으로 하여 하기 식을 통해 저항 증가율을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[379]

[380] $저항\ 증가율(\%) = (최종\ 저항 - 초기\ 저항) / (초기\ 저항) \times 100$

[381]

[382] [표5]

	참고 실험예 B-1		참고 실험예 B-2	
	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
참고예 1B	87	18	88	13

참고예 2B	87	17	88	15
참고예 3B	86	18	90	15

[383]

[384] 상기 표 5를 참조하면, 참고예 1B의 리튬 이차전지는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 비수 전해질 첨가제로 사용하였음에도 참고예 2B, 3B에 비해 효과 개선이 상대적으로 미미한 것을 확인할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 을 사용한 참고예 1B 내지 3B의 경우, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 조합 사용하여도 효과가 개선되지 않는다. 오히려 참고예 1B는 참고예 2B, 3B에 비해 사이클 충방전 또는 고온 저장 시 용량 유지율이 동등 이하이다.

[385]

또한, 상기 표 1, 표 2 및 표 5를 참조하면, 참고예 1B의 경우 실시예 1~5에 비해 고온 수명 성능 및 고온 저장 성능이 매우 저하된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 조합 사용에 따른 효과는 상기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용할 때 특유하게 발휘되는 것을 이해할 수 있다.

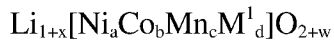
[386]

이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막; 및 비수 전해질;을 포함하고,
 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,
 상기 양극 활물질은 하기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고,
 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고,
 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하고,
 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제를 포함하고,
 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지:

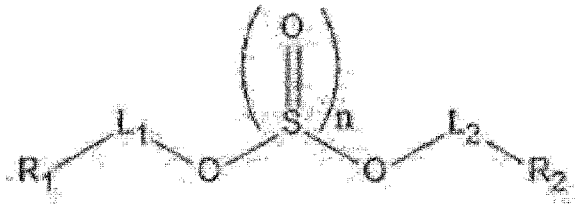
[화학식 X]



상기 화학식 X에서, $0 \leq x \leq 0.5$, $a+b+c+d = 1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.15$, $c = 1 - a - b - d$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq b/a \leq 0.2$, $1 \leq a/c \leq 3$, $0 \leq w \leq 1$ 이고,

M'은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다.

[화학식 1]



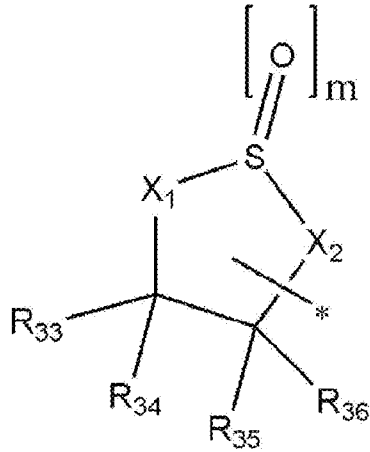
상기 화학식 1에서,

n은 1 또는 2이고,

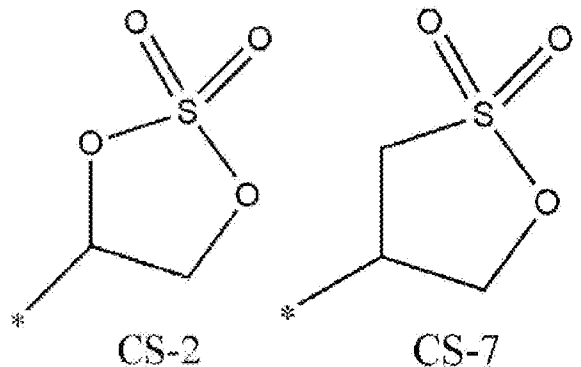
L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 m은 1 또는 2이고,
 X₁는 및 X₂는 각각 독립적으로 -O- 또는 -C(R₃₁)(R₃₂)-이되, 상기 X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 -O-이고,
 R₃₁ 내지 R₃₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, -C(=O)-R₄ 또는 -R₅-O-C(=O)-R₆이고,
 상기 R₄ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,
 상기 R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,
 상기 L₁, L₂, R₄, R₅ 및 R₆의 치환기는 각각 독립적으로 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂ 및 -SO₃로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상이고,
 *는 L₁ 또는 L₂에 결합하는 위치이되,
 L₁ 및 L₂가 모두 직접 결합인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-7이 아니고,
 L₁ 및 L₂가 모두 메틸렌기이면서 n이 2인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-2가 아니다.



- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트인 리튬 이차전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 리튬 이차전지.

[청구항 4]

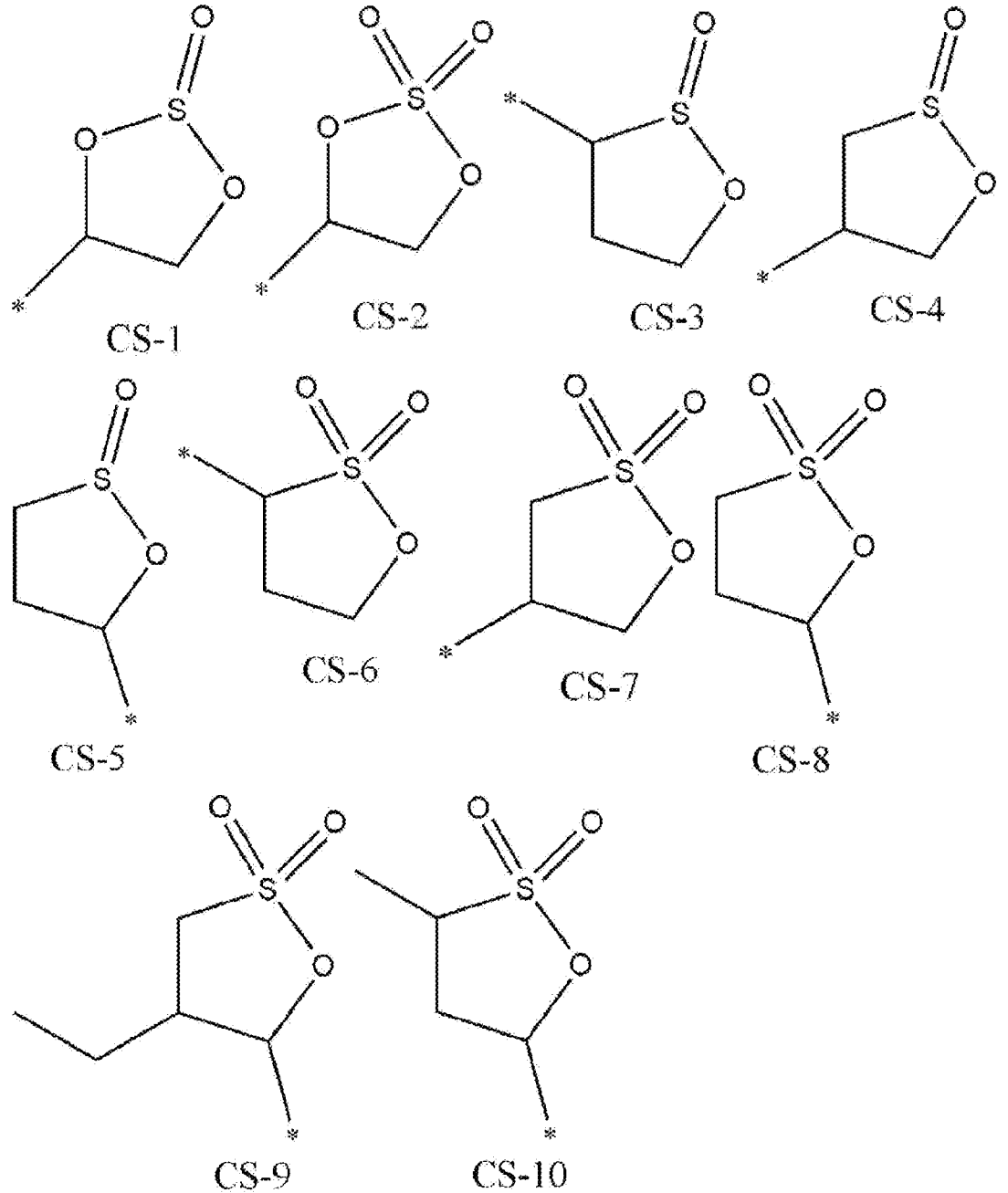
청구항 1에 있어서,

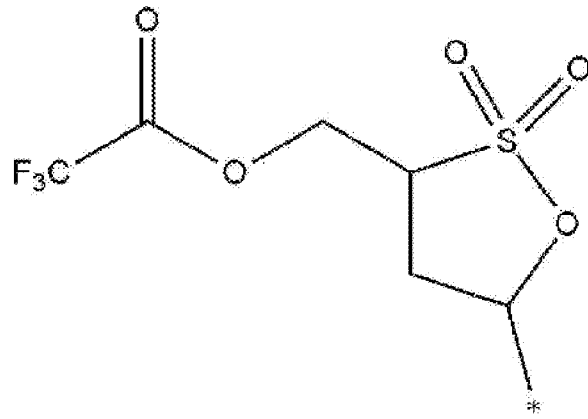
상기 제2 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 리튬 이차전지.

[청구항 5]

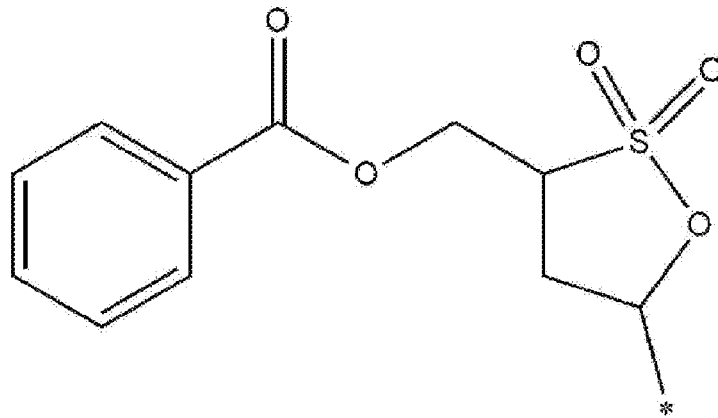
청구항 1에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 CS-1 내지 CS-15로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차전지:

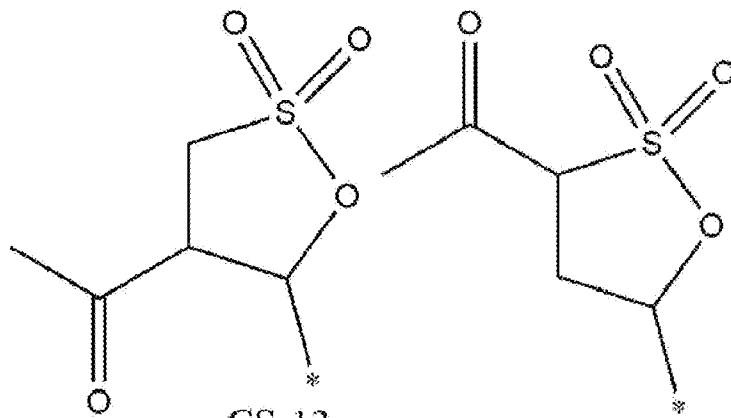




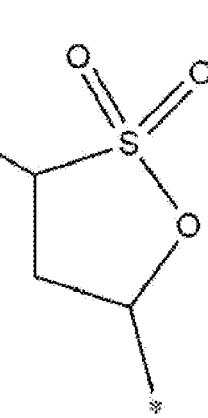
CS-11



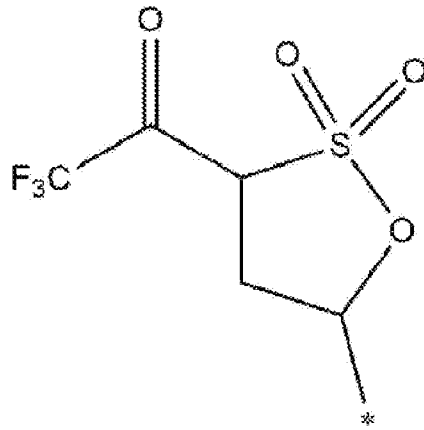
CS-12



CS-13

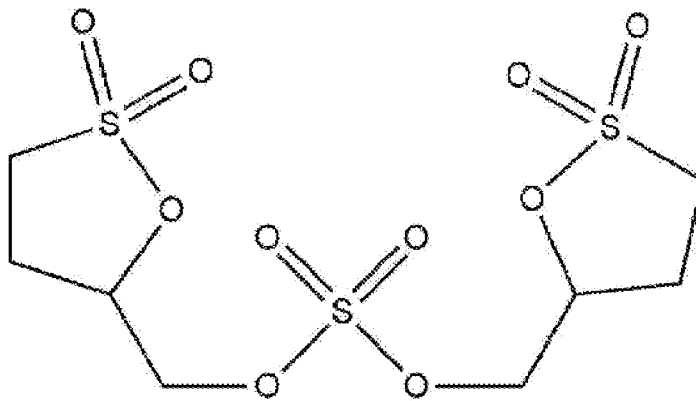


CS-14

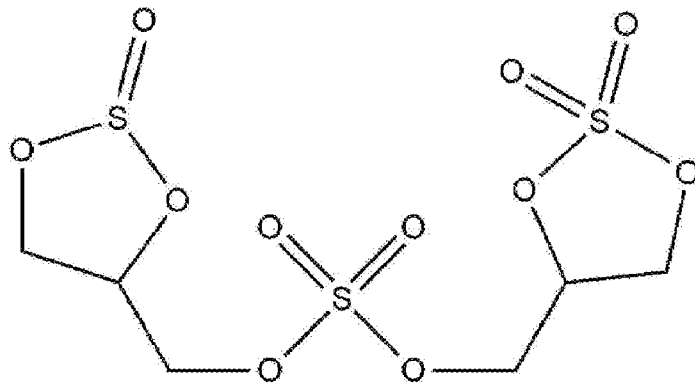


CS-15

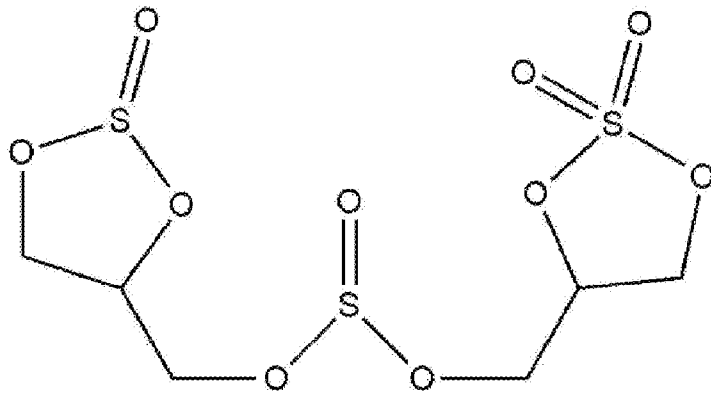
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 CS-1, CS-2, CS-5, CS-8, CS-10 및 CS-11로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 L₁ 및 L₂는 메틸렌기인 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 A 내지 R로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 이차전지:



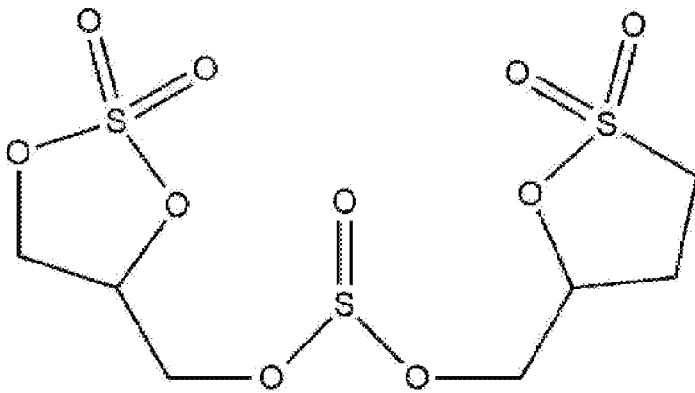
A



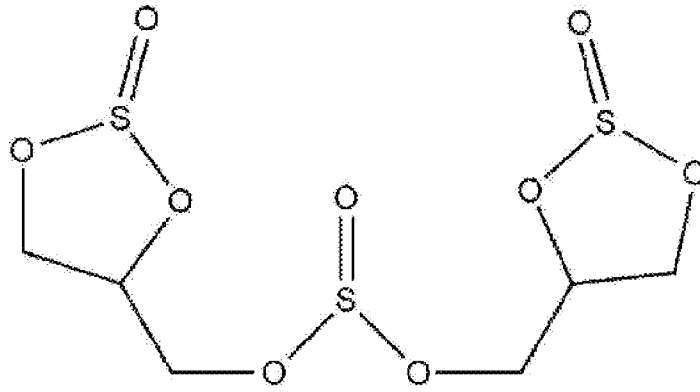
E



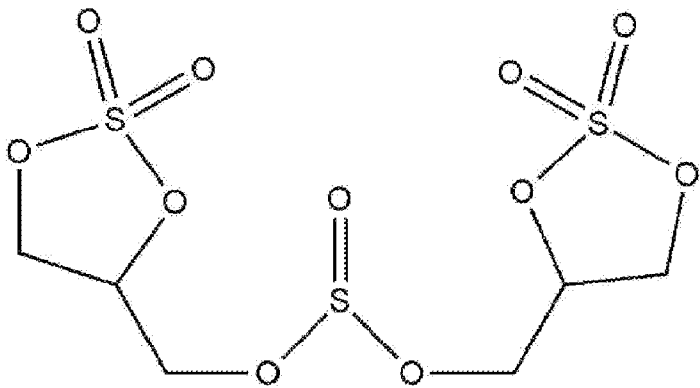
F



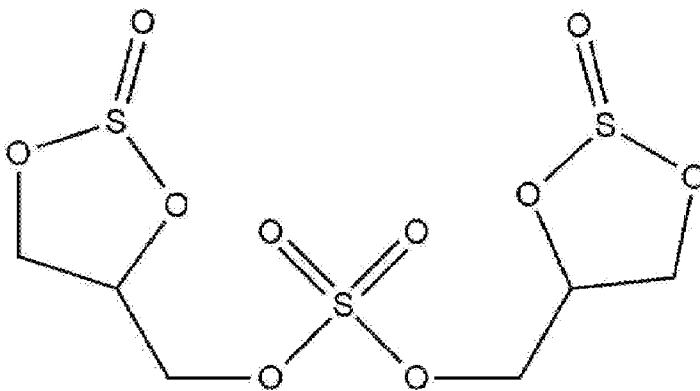
G



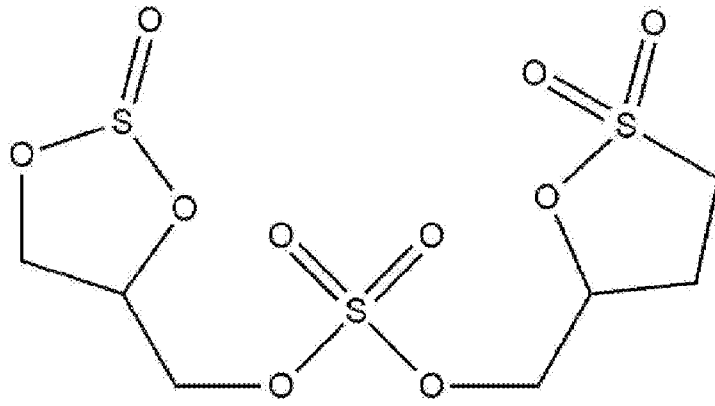
H



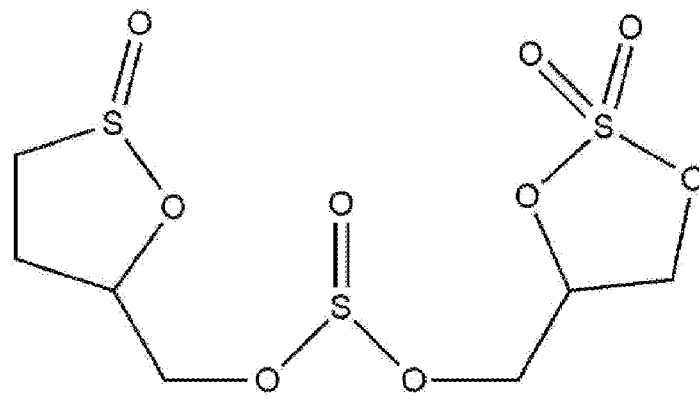
I



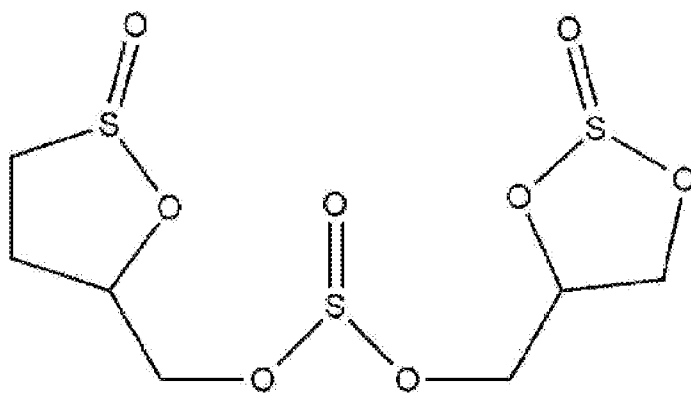
J



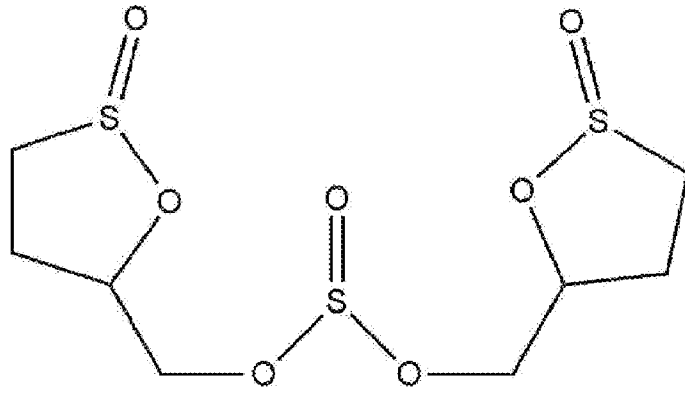
K



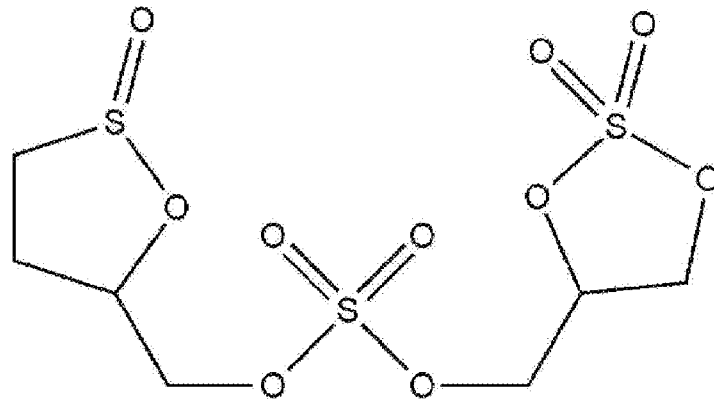
L



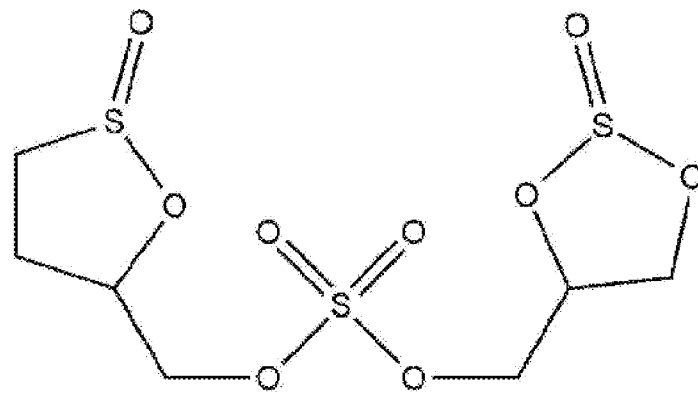
M



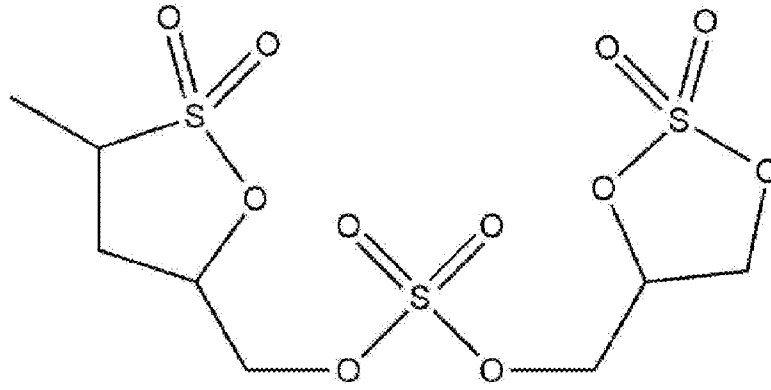
N



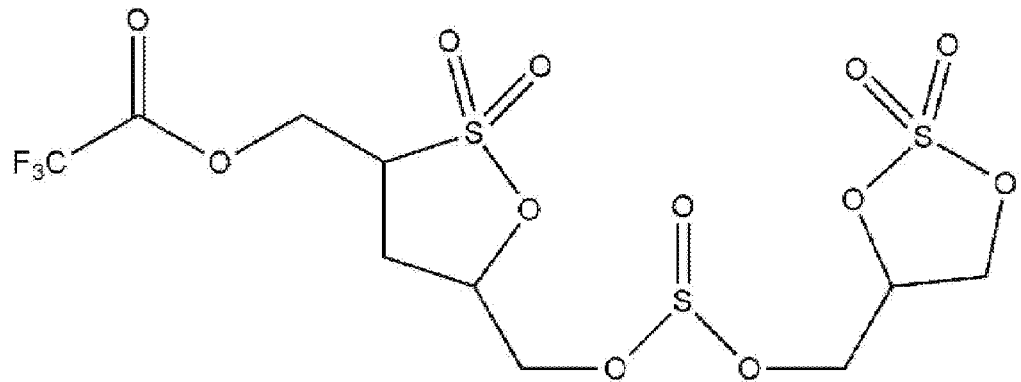
O



P



Q

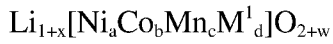


R

- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
 상기 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆,
 LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB(LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiFSI(LiN(SO₂F)₂),
 LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂ 및 LiBETI(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)로 이루어진
 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
 상기 리튬 염은 상기 비수 전해질에 0.5 M 내지 5.0 M의 몰 농도로 포함되
 는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
 상기 유기 용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기
 용매, 선형 에스터계 유기 용매 및 환형 에스터계 유기 용매로 이루어진
 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 12] 양극 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극
 조립체를 전지 케이스에 수납하는 단계; 및
 상기 전극 조립체가 수납된 전지 케이스에 비수 전해질을 주입하는 단계;
 을 포함하고,
 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 X로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고,
 상기 비수 전해질은 리튬 염, 유기 용매 및 첨가제를 포함하고,
 상기 첨가제는 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하고,
 상기 제1 첨가제는 실릴 그룹을 포함하는 포스페이트계 첨가제를 포함하고,
 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법:

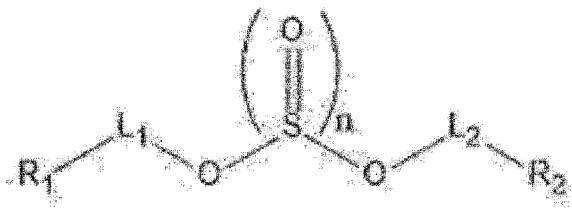
[화학식 X]



상기 화학식 X에서, $0 \leq x \leq 0.5$, $a+b+c+d = 1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.15$, $c=1-a-b-d$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq b/a \leq 0.2$, $1 \leq a/c \leq 3$, $0 \leq w \leq 1$ 이고,

M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이다.

[화학식 1]



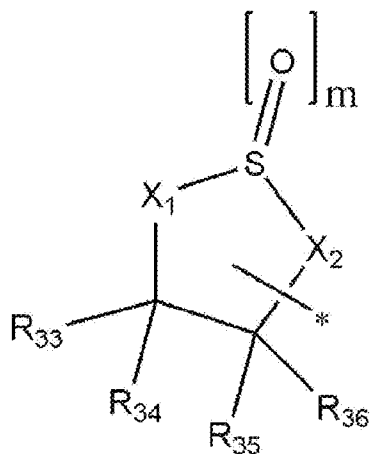
상기 화학식 1에서,

n 은 1 또는 2이고,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,

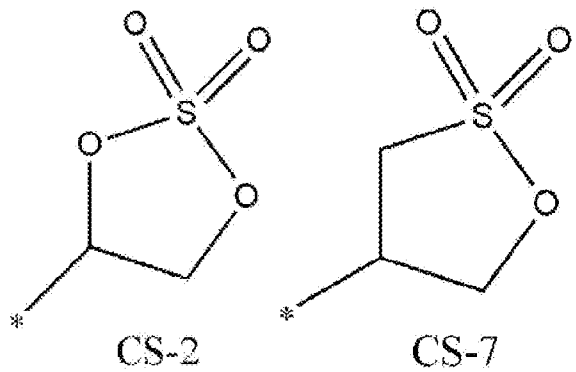
R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[화학식 2]

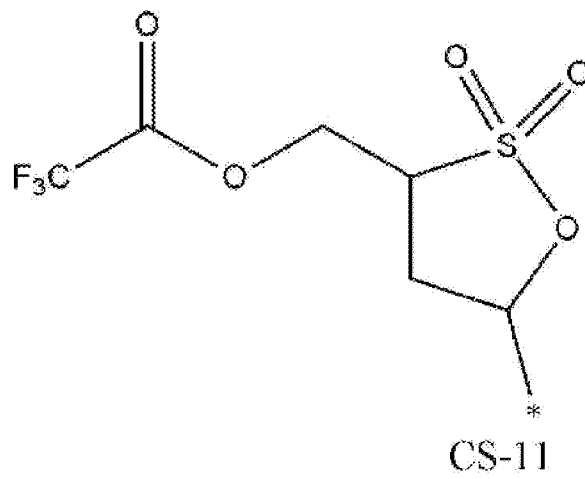
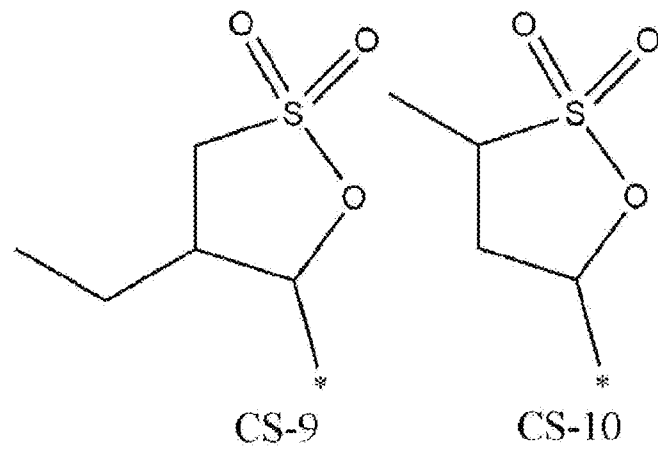
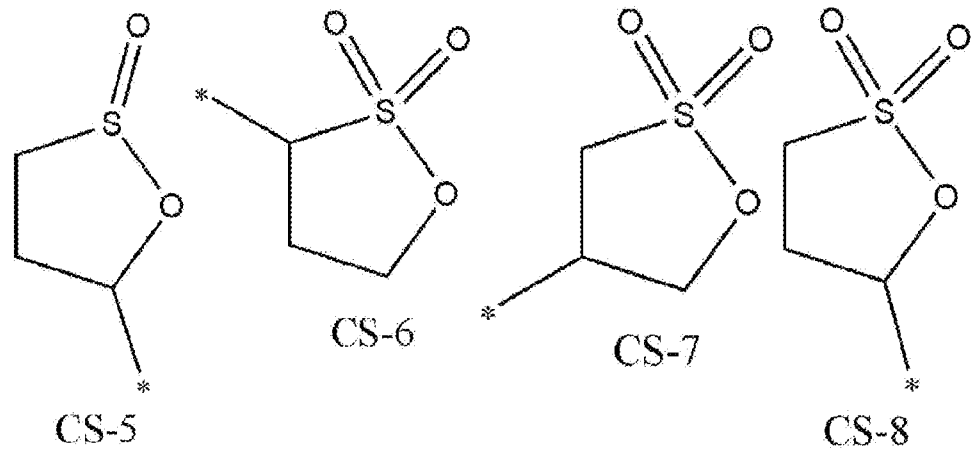
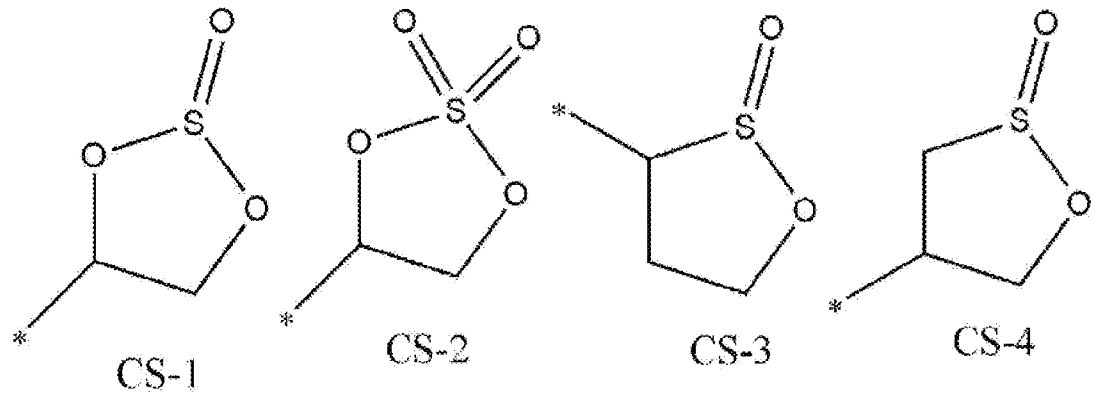


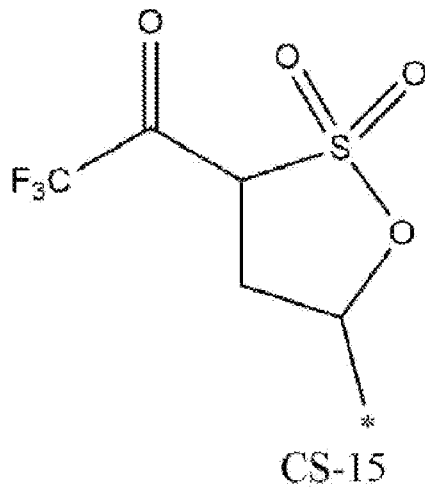
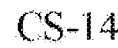
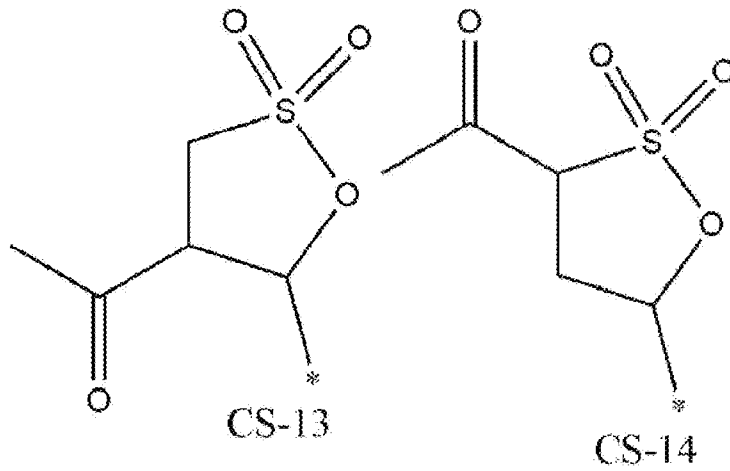
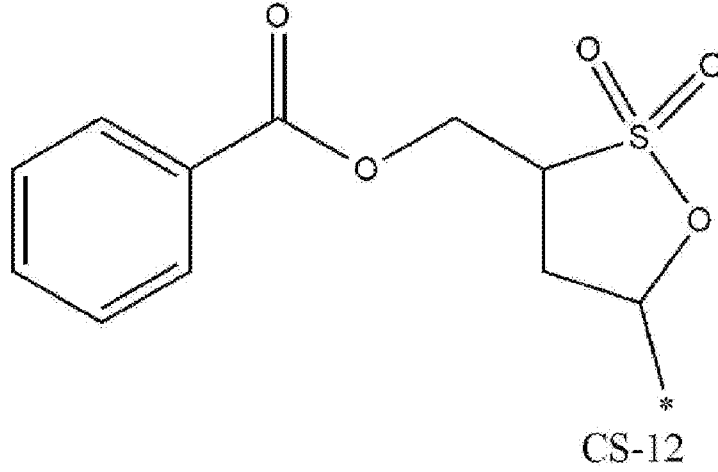
상기 화학식 2에서,

m은 1 또는 2이고,
 X₁는 및 X₂는 각각 독립적으로 -O- 또는 -C(R₃₁)(R₃₂)-이되, 상기 X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 -O-이고,
 R₃₁ 내지 R₃₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, -C(=O)-R₄ 또는 -R₅-O-C(=O)-R₆이고,
 상기 R₄ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,
 상기 R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,
 상기 L₁, L₂, R₄, R₅ 및 R₆의 치환기는 각각 독립적으로 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂ 및 -SO₃로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상이고,
 *는 L₁ 또는 L₂에 결합하는 위치이되,
 L₁ 및 L₂가 모두 직접 결합인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-7이 아니고,
 L₁ 및 L₂가 모두 메틸렌기이면서 n이 2인 경우, R₁ 및 R₂는 동시에 하기 CS-2가 아니다.



- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,
 상기 제1 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 12에 있어서,
 상기 제1 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 리튬 이차전지의 제조 방법.
- [청구항 15] 청구항 12에 있어서,
 상기 제2 첨가제는 상기 비수 전해질에 0.01중량% 내지 10중량%로 포함되는 리튬 이차전지의 제조 방법.
- [청구항 16] 청구항 12에 있어서,
 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 CS-1 내지 CS-15로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차전지의 제조 방법:



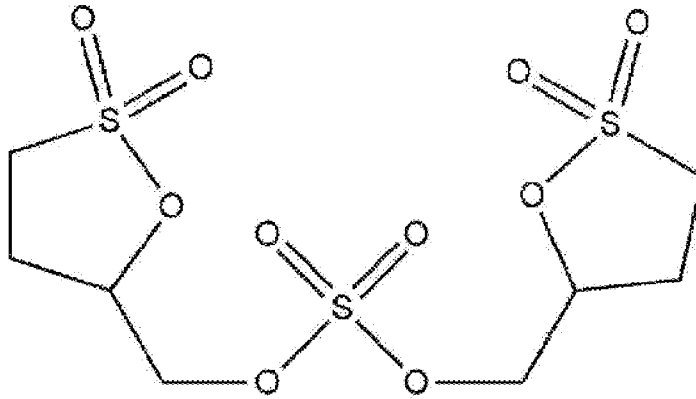


[청구항 17] 청구항 16에 있어서,
 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 CS-1, CS-2, CS-5, CS-8, CS-10 및 CS-11
 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 리튬 이차전지의 제조 방법.

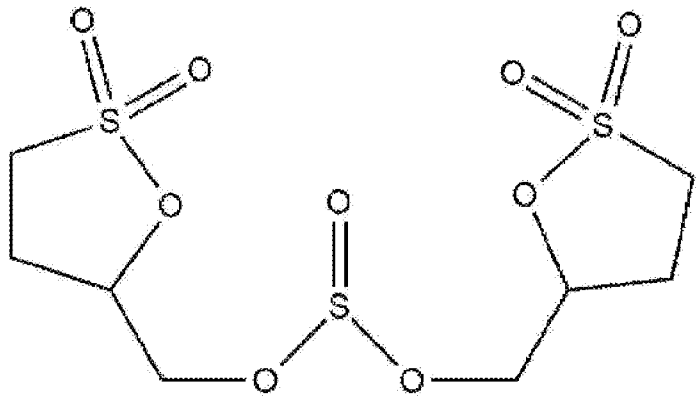
[청구항 18] 청구항 12에 있어서,
 상기 L₁ 및 L₂는 메틸렌기인 리튬 이차전지의 제조 방법.

[청구항 19] 청구항 12에 있어서,

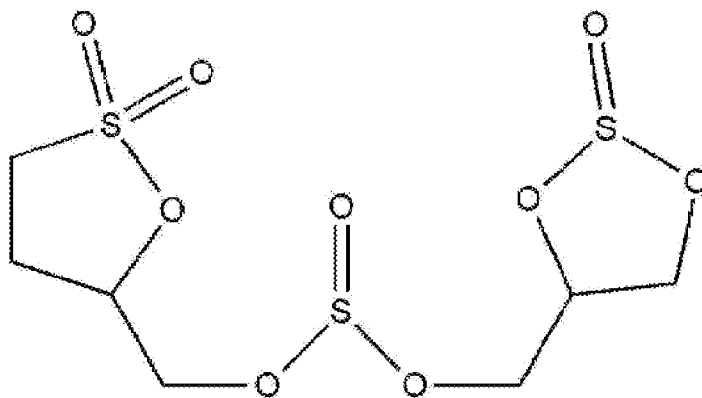
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 A 내지 R로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 이차전지의 제조 방법:



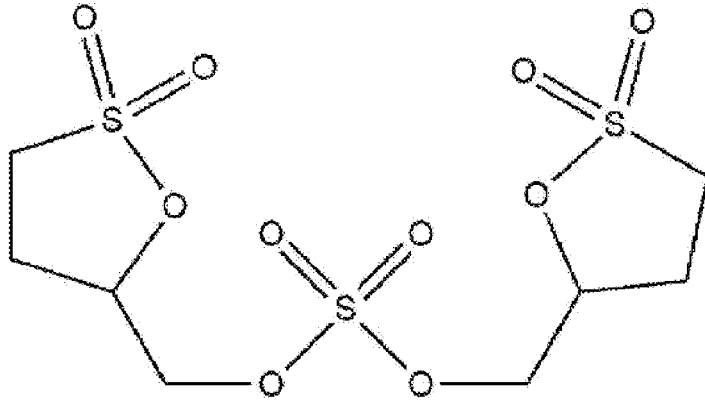
A



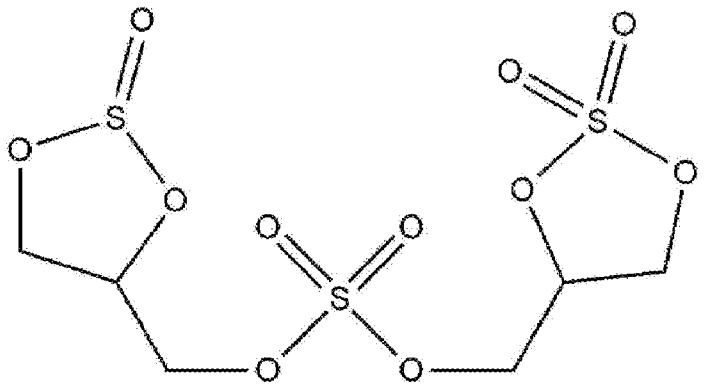
B



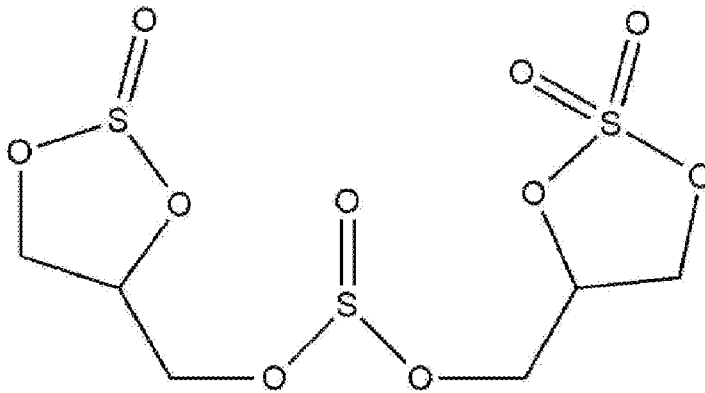
C



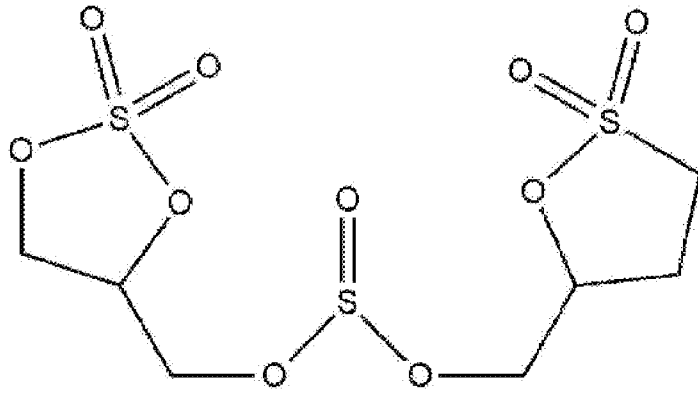
D



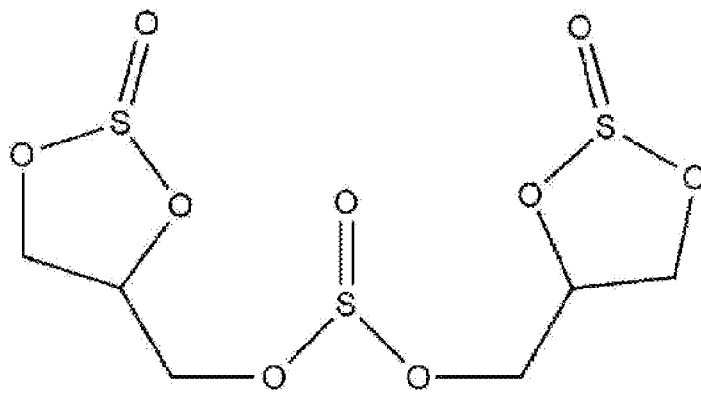
E



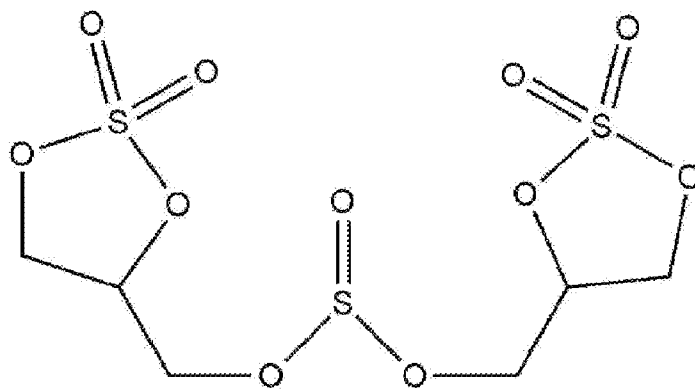
F



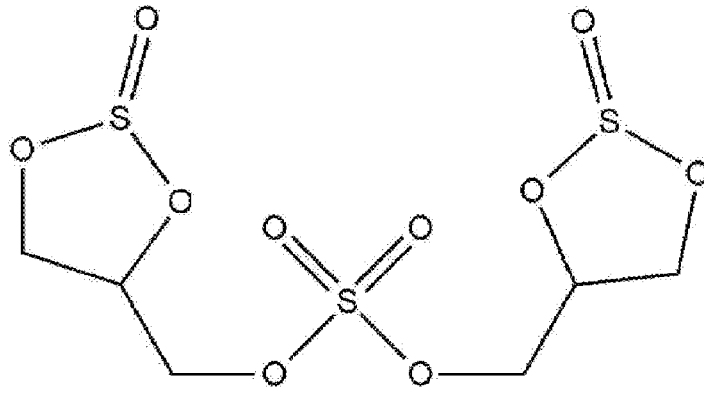
G



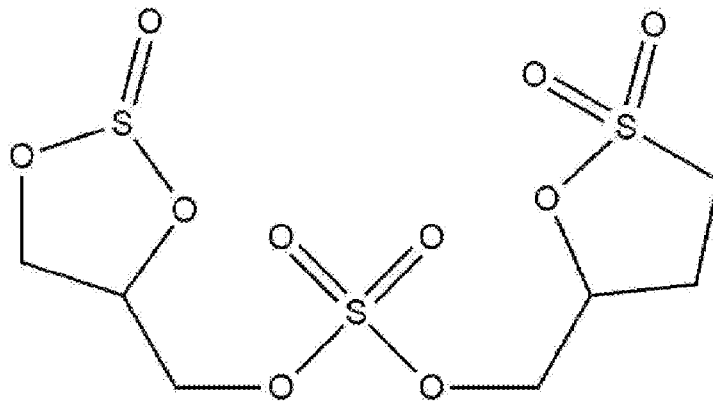
H



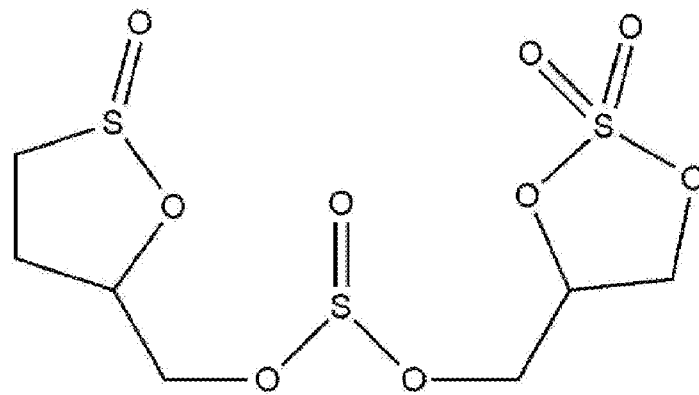
I



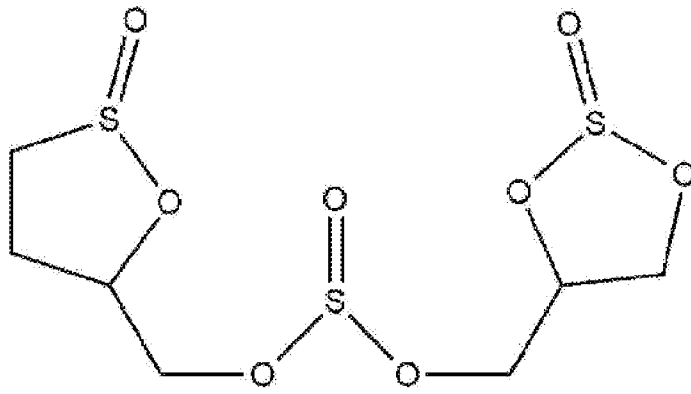
J



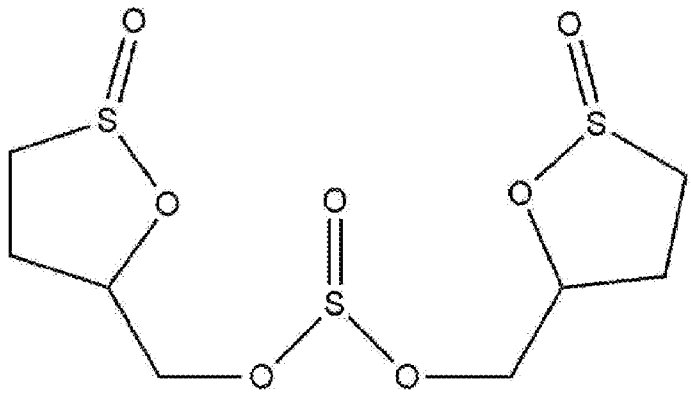
K



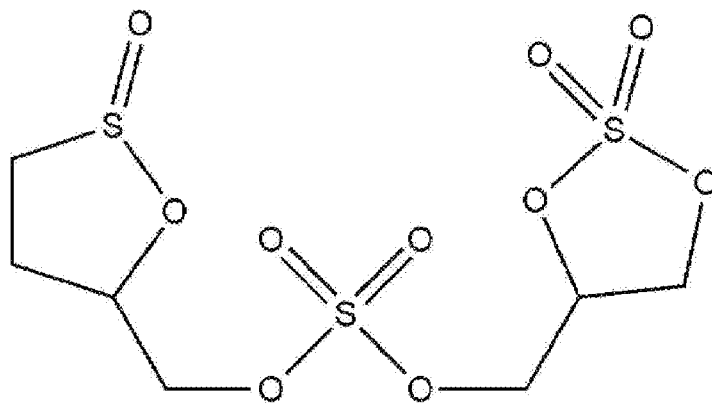
L



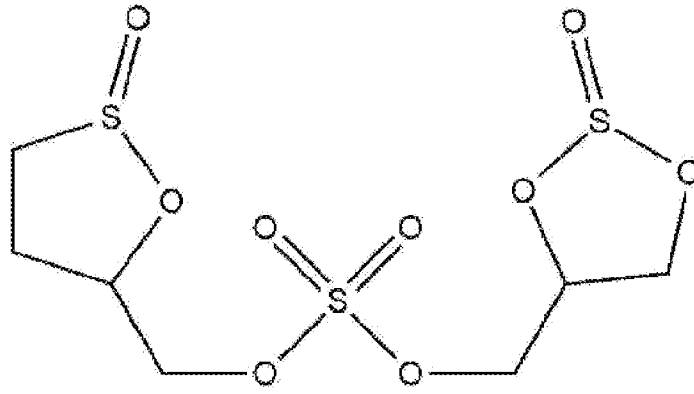
M



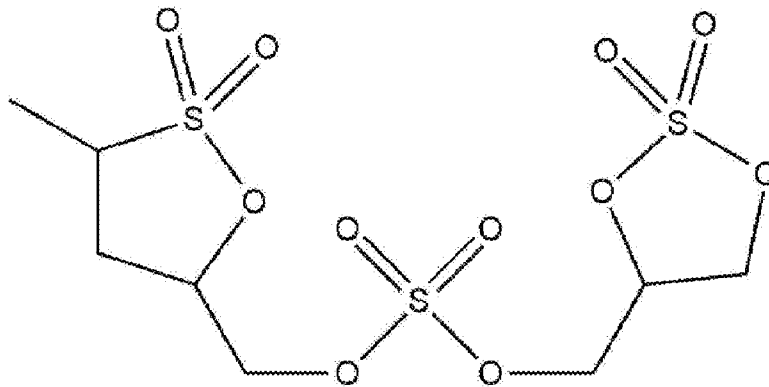
N



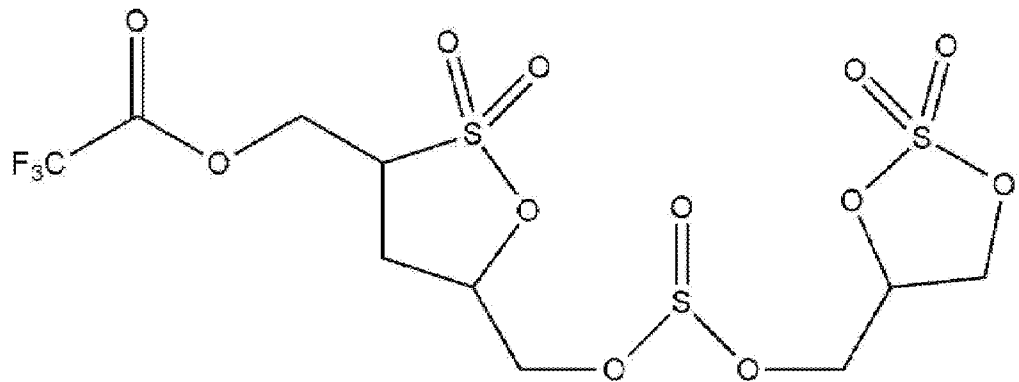
O



P



Q



R

[청구항 20] 청구항 12에 있어서,
 상기 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆,
 LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB(LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiFSI(LiN(SO₂F)₂),
 LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂ 및 LiBETI(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)로 이루어진
 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/004496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); C07D 327/04(2006.01); C07D 327/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), NCM 60535, 양극 활물질(positive electrode active material), 비수 전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 실릴-포스페이트계 화합물(silyl-phosphate-based compound), 고리형 황산화물계 화합물(cyclic sulfoxide-based compound)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2022-0135208 A (LG CHEM, LTD. et al.) 06 October 2022 (2022-10-06) See claims 1 and 5-11; paragraphs [0074], [0096], [0104], [0114], [0115], [0148], [0149], [0221], [0222] and [0226]; table 1; and example 1.	1-20
Y	SHEN, Y. et al. A highly promising high-nickel low-cobalt lithium layered oxide cathode material for high-performance lithium-ion batteries. Journal of colloid and interface science. 2021, vol. 597, pp. 334-344. See abstract; 1. Introduction section; and figure 5.	1-20
A	WO 2012-147818 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD. et al.) 01 November 2012 (2012-11-01) See entire document.	1-20
A	CN 104718658 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 17 June 2015 (2015-06-17) See entire document.	1-20
<input checked="" 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 02 July 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/004496

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020-0313237 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 October 2020 (2020-10-01) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/004496

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)				
KR	10-2022-0135208	A	06 October 2022	CN	116491005	A	25 July 2023				
				EP	4213265	A1	19 July 2023				
				JP	2023-545066	A	26 October 2023				
				US	2024-0014443	A1	11 January 2024				
				WO	2022-211425	A1	06 October 2022				

WO	2012-147818	A1	01 November 2012	BR	112013027300	A2	24 September 2019				
				CA	2834137	A1	01 November 2012				
				CN	103493280	A	01 January 2014				
				CN	103493280	B	02 March 2016				
				EP	2704246	A1	05 March 2014				
				EP	2704246	B1	23 August 2017				
				JP	6036687	B2	30 November 2016				
				KR	10-2014-0031233	A	12 March 2014				
				RU	2013152324	A	10 June 2015				
				US	2014-0093787	A1	03 April 2014				
				US	9608287	B2	28 March 2017				

				CN	104718658	A	17 June 2015	EP	2913880	A1	02 September 2015
EP	2913880	B1	10 January 2018								
JP	6225914	B2	08 November 2017								
US	2015-0280282	A1	01 October 2015								
WO	2014-068805	A1	08 May 2014								

US	2020-0313237	A1	01 October 2020	CN	109950621	A	28 June 2019				
				CN	109950621	B	03 May 2022				
				EP	3731325	A1	28 October 2020				
				EP	3731325	B1	29 December 2021				
				HU	E059137	T2	28 October 2022				
				PL	3731325	T3	21 February 2022				
				US	11881555	B2	23 January 2024				
				WO	2019-119765	A1	27 June 2019				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); C07D 327/04(2006.01); C07D 327/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), NCM 60535, 양극 활물질(positive electrode active material), 비수 전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 실릴-포스페이트계 화합물(silyl-phosphate-based compound), 고리형 황산화물계 화합물(cyclic sulfoxide-based compound)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2022-0135208 A (주식회사 엔지화학 등) 2022.10.06 청구항 1, 5-11; 단락 [0074], [0096], [0104], [0114], [0115], [0148], [0149], [0221], [0222], [0226]; 표 1; 실시예 1	1-20
Y	SHEN, Y. 등, "A highly promising high-nickel low-cobalt lithium layered oxide cathode material for high-performance lithium-ion batteries", Journal of colloid and interface science, 2021, 제597권, 페이지 334-344 초록; 1. Introduction 섹션; 도면 5	1-20
A	WO 2012-147818 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD. 등) 2012.11.01 전문	1-20
A	CN 104718658 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 2015.06.17 전문	1-20
A	US 2020-0313237 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020.10.01 전문	1-20
<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
2024년07월02일 (02.07.2024)		2024년07월02일 (02.07.2024)
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 10-2022-0135208 A	2022/10/06	CN 116491005 A	2023/07/25
		EP 4213265 A1	2023/07/19
		JP 2023-545066 A	2023/10/26
		US 2024-0014443 A1	2024/01/11
		WO 2022-211425 A1	2022/10/06
WO 2012-147818 A1	2012/11/01	BR 112013027300 A2	2019/09/24
		CA 2834137 A1	2012/11/01
		CN 103493280 A	2014/01/01
		CN 103493280 B	2016/03/02
		EP 2704246 A1	2014/03/05
		EP 2704246 B1	2017/08/23
		JP 6036687 B2	2016/11/30
		KR 10-2014-0031233 A	2014/03/12
		RU 2013152324 A	2015/06/10
		US 2014-0093787 A1	2014/04/03
CN 104718658 A	2015/06/17	US 9608287 B2	2017/03/28
		EP 2913880 A1	2015/09/02
		EP 2913880 B1	2018/01/10
		JP 6225914 B2	2017/11/08
		US 2015-0280282 A1	2015/10/01
US 2020-0313237 A1	2020/10/01	WO 2014-068805 A1	2014/05/08
		CN 109950621 A	2019/06/28
		CN 109950621 B	2022/05/03
		EP 3731325 A1	2020/10/28
		EP 3731325 B1	2021/12/29
		HU E059137 T2	2022/10/28
		PL 3731325 T3	2022/02/21
		US 11881555 B2	2024/01/23
WO 2019-119765 A1	2019/06/27		