

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 3월 6일 (06.03.2025)

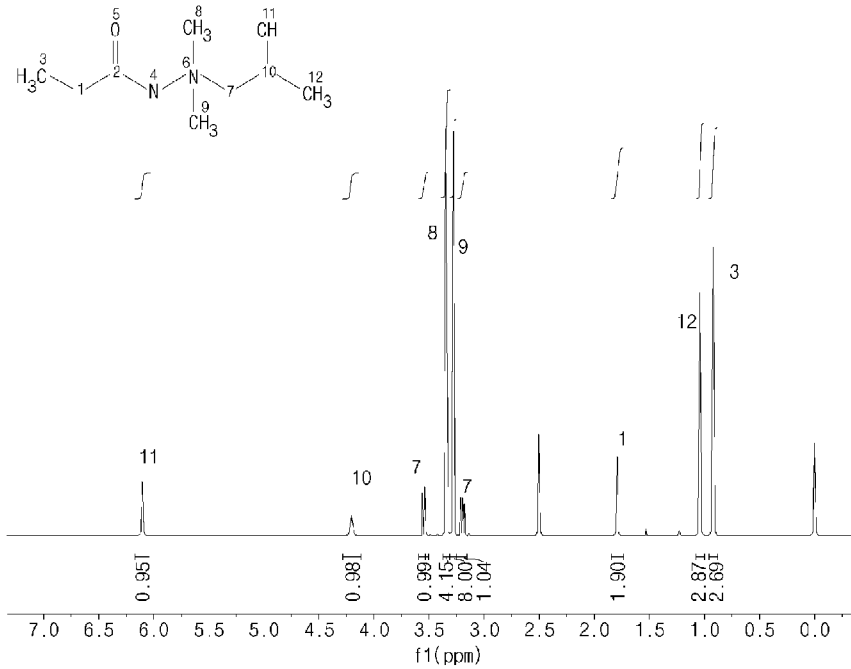


(10) 국제공개번호
WO 2025/048406 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/42 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) 기술연구원, Daejeon (KR). 김동훈 (KIM, Dong Hoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/012583 (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2024년 8월 23일 (23.08.2024)
- (25) 출원언어: 한국어 (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.
- (26) 공개언어: 한국어 (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,
- (30) 우선권정보: 10-2023-0115746 2023년 8월 31일 (31.08.2023) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권순호 (KWON, Soon Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김성환 (KIM, Sung Hwan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이석경 (LEE, Seok Kyeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery electrolyte additive, a lithium secondary battery non-aqueous electrolyte comprising same, and a lithium secondary battery. The lithium secondary battery electrolyte additive may comprise a compound represented by chemical formula 1.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 첨가제와 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것이다. 상기 리튬 이차전지용 전해액 첨가제는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/048406 A1

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))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2023년 08월 31일자 한국 특허 출원 제10-2023-0115746호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬염으로부터 발생한 분해산물 제거 효과가 우수한 이차전지용 전해액 첨가제와 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[6] 현대 사회에서 전기 에너지에 대한 의존도는 점점 높아짐에 따라, 환경 문제 등을 야기하지 않으면서 생산량을 증가시킬 수 있는 신재생 에너지 발전이 차세대 발전 시스템으로 대두되고 있다.

[7] 이러한 신재생 에너지의 경우, 간헐적인 발전 특성을 보이기에, 전력을 안정적으로 공급하기 위해서는 대용량 전력 저장 장치가 필수적으로 요구된다. 이런 전력 저장 장치 중 가장 높은 에너지 밀도를 나타내며 상용화된 장치로 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있다.

[8] 상기 리튬 이온 전지는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬염을 함유한 비수성 유기용매를 포함하는 전해액 및 분리막으로 구성되어 있으며, 상기 리튬염은 대표적으로 LiPF_6 를 주로 사용하고 있다.

[9] 하지만, 상기 LiPF_6 은 열에 매우 취약하기 때문에, 전지가 고온에 노출되었을 때, 열분해되면서 PF_5 등의 루이스 산(Lewis acid)을 발생시킨다. 이러한 루이스산 물질은 에틸렌 카보네이트 등의 비수성 유기용매의 분해 반응을 야기할 뿐만 아니라, 전극 표면에 형성된 고체 전해질 계면층 (Solid electrolyte interphase, SEI)과 같은 부동태(passivation) 막을 열화시켜 추가적인 전해액 분해와 저항 증가 및 양극으로부터의 전이금속 용출을 초래한다. 또한, 용출된 전이금속 이온은 양극에 재전착(Re-deposition) 되면서 양극의 저항을 증가시키는 원인이 되기도 하고, 반대로 전해액을 통해 음극으로 이동된 후 음극에 전착되어 음극의 자가방전을 유발하거나, 고체 전해질 계면층의 파괴 및 재생성 등을 유발해 리튬 이온을 추가적으로 소모시키기 때문에, 저항 증가 및 수명 열화의 원인이 되고 있다.

- [10] 따라서, 전지가 고온에 노출되었을 때, 전지의 열화 거동을 억제하기 위하여, 리튬염의 열분해로 생성되는 HF와 PF₅ 등의 부산물에 의한 SEI 열화를 경감시켜, 추가적인 전해질 분해 반응을 억제할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

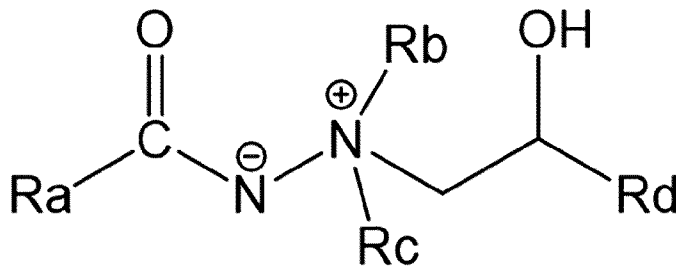
- [11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬염으로부터 발생한 분해산물을 제거하는 동시에 양극 및 음극 표면에 견고한 부동태 피막을 형성할 수 있는 이차전지용 전해액 첨가제를 제공하고자 한다.
- [12] 또한, 본 발명에서는 상기 이차전지용 전해액 첨가제를 포함함으로써 우수한 고온 안정성 및 고온 사이클 특성을 구현할 수 있는 리튬 이차전지용 비수성 전해액과 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] [1] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다:

[14] [화학식 1]

[15]



[16] 상기 화학식 1에서,

[17] Ra는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, -(R)n-R₀ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₀는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, n은 0 내지 5 중 적어도 하나의 정수임), 또는 -R₁-O-R₂ (R₁은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₂는 탄소수 6 내지 10의 아릴기임)이고,

[18] Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[19] [2] 본 발명은, 상기 [1]에 있어서, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 적어도 하나의 불소로 치환된 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[20] [3] 본 발명은, 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, -(R)n-R₀ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₀는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 내지 3 중 적어도 하나의 정수임), 또는 -R₁-O-R₂ (R₁은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₂는 탄소수 6 내지 8의 아릴기임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기인 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

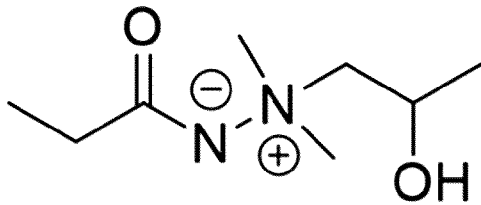
[21] [4] 본 발명은, 상기 [1] 내지 [3] 중 적어도 하나에 있어서, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 또는 1의 정수임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기인 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[22] [5] 본 발명은, 상기 [1] 내지 [4] 중 적어도 하나에 있어서, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 또는 1의 정수임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[23] [6] 본 발명은, 상기 [1] 내지 [5] 중 적어도 하나에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A 내지 1D로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

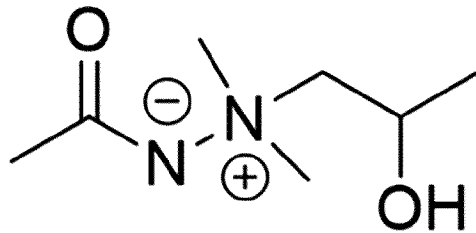
[24] [화학식 1A]

[25]



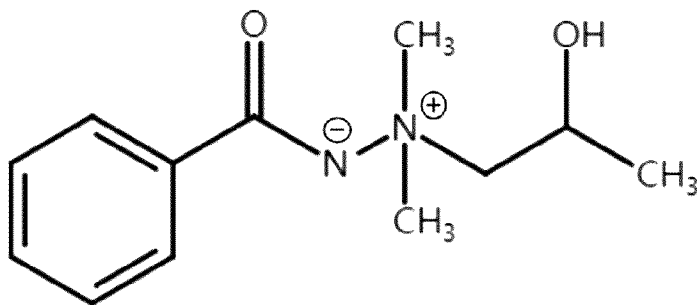
[26] [화학식 1B]

[27]



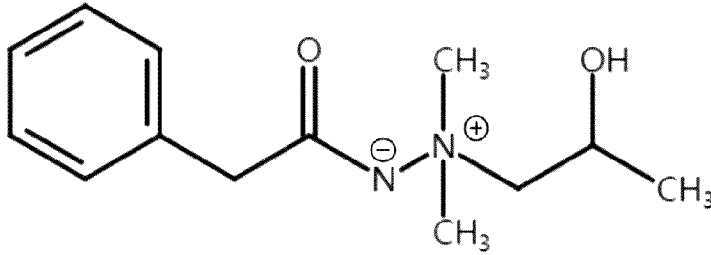
[28] [화학식 1C]

[29]



[30] [화학식 1D]

[31]



- [32] [7] 본 발명은, 상기 [1]의 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.
- [33] [8] 본 발명은, 상기 [7]에 있어서, 상기 이차전지용 전해액 첨가제는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10.0 중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.
- [34] [9] 본 발명은, 상기 [7] 또는 [8]에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 리튬염 및 비수성 유기용매를 더 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.
- [35] [10] 본 발명은, 상기 [7] 내지 [9] 중 적어도 하나에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 할로젠으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 설테네이트계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기타 첨가제를 추가로 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.
- [36] [11] 본 발명은, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 [7]의 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [37] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 분자 구조 내에 이소시아네이트 단위 및 루이스 염기로 작용할 수 있는 양이온부의 질소 원자를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 전해액 첨가제로 포함함으로써, 리튬염의 분해산물로 발생하는 루이스 산을 효과적으로 제거(scavenging)할 수 있고, 음극 표면에 보다 안정한 SEI 피막을 형성할 수 있다.
- [38] 따라서, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 적용하면, 양극 및 음극 표면에 안정한 피막을 형성하여, 양극으로부터 전이금속이 용출되는 것을 효과적으로 억제하는 동시에, 리튬염의 열 분해로 인하여 생성되는 부산물을 제거하여 SEI 피막 열화를 경감시킬 수 있으므로, 고온 저장 특성 및 고온 사이클 특성 등 고온 내구성이 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [39] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역

할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.

[40] 도 1은 실시예 1에서 제조된 화합물의 NMR 그래프이다.

[41] 도 2는 실시예 2에서 제조된 화합물의 NMR 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

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

[44] 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.

[45] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[46] 본 발명을 설명하기에 앞서, 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.

[47] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 불소 원소로 치환된 것을 의미한다.

[48]

[49] 일반적으로, 리튬 이차전지는 초기 충방전 시에 비수성 전해액이 분해되면서, 양극 및 음극 표면에 부동태 능력을 가지는 피막이 형성되어 고온 저장 특성을 확보할 수 있다. 하지만, 상기 피막은 리튬 이온 전지에 널리 사용되는 리튬염(LiPF₆ 등)의 열분해로 생성되는 HF와 PF₅와 같은 루이스산 물질에 의해 열화될 수 있다. 즉, 루이스산 물질의 공격에 의하여 양극으로부터 전이금속 이온의 용출이 발생하면, 표면의 구조의 변화로 전극의 표면 저항이 증가하고, 레독스 센터인 금속 이온들이 소실되면서 이론 용량이 감소하여, 발현 용량이 감소할 수 있다. 또한, 이렇게 용출된 전이금속 이온은 강한 환원 전위 대역에서 반응하는 음극에 전착되어, 전자를 소모할 뿐만 아니라, 전착될 때 피막을 파괴하여, 음극 표면을 노출시키기 때문에 추가적인 비수성 전해액 분해 반응을 야기할 수 있다. 그 결과, 음극 저항과 비가역 용량이 증가하면서 셀의 용량이 지속적으로 저하되는 문제가 존재한다.

[50] 이에, 본 발명에서는 리튬염으로부터 발생한 분해 산물 제거 효과 및 양극 및 음극 표면에 견고한 부동태 피막을 형성할 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제와 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[51]

[52] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.

[53] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 리튬 이차전지는 하기 개시된 구성들 중 적어도 하나 이상을 포함하며, 하기 구성들 중 기술적으로 가능한 구성들 사이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

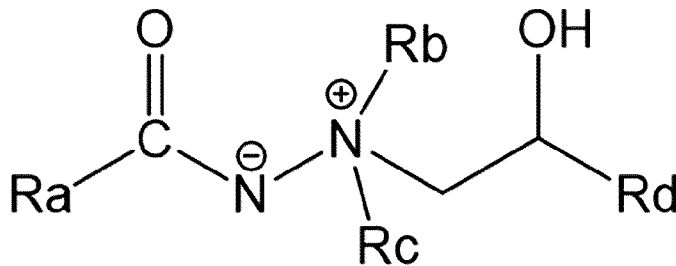
[54]

[55] 이차전지용 전해액 첨가제

[56] 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[57] [화학식 1]

[58]



[59] 상기 화학식 1에서,

[60] Ra는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, n은 0 내지 5 중 적어도 하나의 정수임), 또는 $-R_1-O-R_2$ (R_1 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_2 는 탄소수 6 내지 10의 아릴기임)이고,

[61] Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[62]

[63] 이때, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 적어도 하나의 불소로 치환된 것일 수 있다.

[64] 한편, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 내지 3 중 적어도 하나의 정수임), 또는 $-R_1-O-R_2$ (R_1 는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_2 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기인 것일 수 있다.

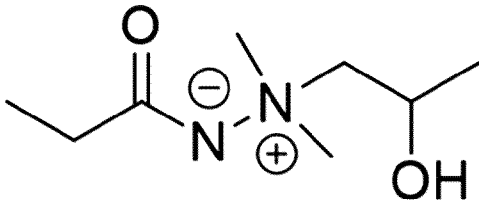
[65] 또한, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 또는 1의 정수임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기인 것일 수 있다.

[66] 또는, 상기 화학식 1에서, Ra는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(R)n-R_0$ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 또는 1의 정수임)이고, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 것일 수 있다.

[67] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 A 내지 1D로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

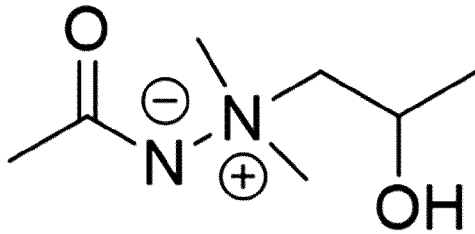
[68] [화학식 1A]

[69]



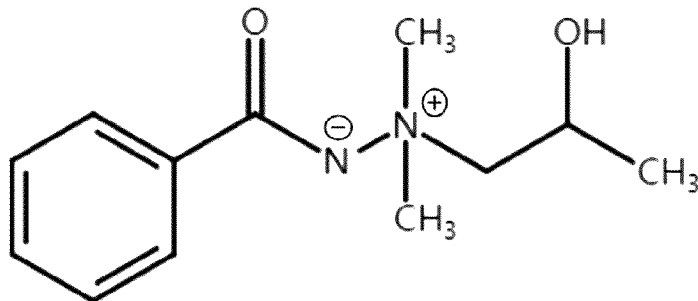
[70] [화학식 1B]

[71]



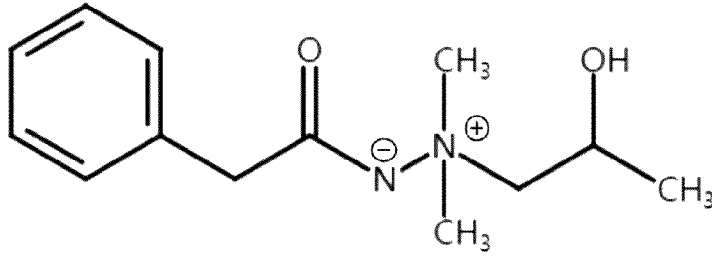
[72] [화학식 1C]

[73]



[74] [화학식 1D]

[75]



[76]

[77]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 염(organic salt) 형태의 화합물로서, 후술하는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등과 같은 주요 비수성 전해액 용매에 용이하게 용해될 수 있으므로, 균일한 비수성 전해액을 제조할 수 있다.

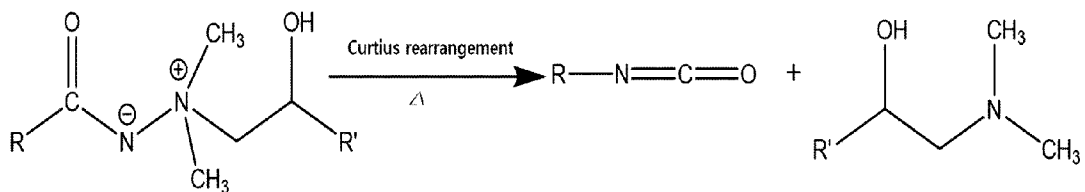
[78]

특히, 하기 반응식 1에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 50°C 이상의 특정 온도 및 압력을 인가했을 때, 커티우스 재배열 (Curtius rearrangement)에 의해 이소시아네이트 단위를 포함하는 화합물과 아미노 알코올 단위를 포함하는 화합물로 분해될 수 있다. 이때, 분해된 화합물의 분자 구조 내에 포함된 비공유전자쌍을 가지는 질소 원소가 루이스 염기로 작용하여, 리튬염의 분해산물로 발생하는 루이스 산 물질과 높은 결합 에너지를 형성하면서, 리튬염의 분해산물 등을 용이하게 제거(scavenging)할 수 있다. 또한, 이소시아네이트 단위를 포함하는 화합물은 음극 표면이 일부 산화되면서 폐놀기 또는 카르보닐기가 형성된 반응 사이트와 반응을 통해 전지가 고온에 노출되었을 때 쉽게 분해되지 않고 유지할 수 있는 질소(N) 원자 기반의 내구성이 강한 피막(SEI)을 형성할 수 있다. 또한, 상기 아미노 알코올 단위를 포함하는 화합물은 HF와 같은 리튬염의 분해산물과의 산-염기 반응에 의해 HF 발생 시에 in-situ trapping이 가능하고, 이로 인한 HF 발생을 억제하여, 피막 손상을 방지함으로써, 양극 또는 음극으로부터의 금속 용출을 억제할 수 있다.

[79]

[반응식 1]

[80]



[81]

[82]

리튬 이차전지용 비수성 전해액

[83]

또한, 본 발명에 따르면, 상기 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.

[84]

[85]

(1) 이차전지용 전해액 첨가제

- [86] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 포함할 수 있고, 이때 상기 화합물에 대한 설명은 전술한 내용과 중복되므로, 그 기재를 생략한다.
- [87]
- [88] 한편, 상기 이차전지용 전해액 첨가제의 함량은 전극 표면에 안정한 피막 형성 효과와 리튬염의 열분해산물 제거 효과를 고려하여, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 8.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [89] 상기 이차전지용 전해액 첨가제가 상기 함량 범위로 포함되면, 첨가제에 의한 부반응, 용량 저하 및 저항 증가 등의 단점을 최대한 억제하면서, 양극 표면에 견고한 피막을 형성하여 고온에서 양극 활물질의 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있고, 리튬염의 열분해산물을 효과적으로 제거하여, 우수한 고온 내구성을 구현할 수 있다.
- [90] 즉, 상기 이차전지용 전해액 첨가제의 함량이 0.1 중량% 이상이면 구동 시간이 증가해도 리튬염의 열분해산물을 제거 효과를 유지할 수 있고, 전극 표면에 안정한 피막을 형성하여 전이금속 용출 억제 효과 등을 보다 개선할 수 있다. 또한, 상기 이차전지용 전해액 첨가제의 함량이 8.0 중량% 이하이면, 다소 많이 포함된 첨가제에 의해 유발되는 부반응을 억제할 수 있다.
- [91] 구체적으로 상기 이차전지용 전해액 첨가제는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 구체적으로 0.1 중량% 내지 4.0 중량%, 바람직하게는 0.3 중량% 내지 3.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [92]
- [93] 전술한 바와 같이 본 발명의 비수성 전해액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제를 포함함으로써, 전극과 전해질 사이 계면에 보다 견고한 부동태 피막을 형성하여, SEI 분해에 의한 추가 전이금속의 음극 환원 반응을 제어할 수 있고, 고온 저장 시에 용출된 전이금속이 음극에 전착되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 고함량 니켈 양극 활물질을 사용할 때 부반응을 억제하여 초기 성능뿐만 아니라 고온 내구성 및 장기 수명이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.
- [94]
- [95] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [96]
- [97] **(2) 리튬염**
- [98] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_2^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3

CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 및 SCN^- 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.

- [99] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_2 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis(pentafluoroethane sulfonyl) imide, LiBETI) 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide, LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이들 외에도 리튬 이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는 리튬염이 제한 없이 사용할 수 있다.
- [100] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 4.0 M의 농도, 구체적으로 1.0M 내지 3.0M 농도로 포함될 수 있다.
- [101] 리튬염이 상기 농도 범위를 만족할 경우, 리튬 이온의 이동성을 개선하여 저온 출력 특성 및 고온 저장 시 사이클 특성을 개선할 수 있고, 최적의 함침성을 구현할 수 있도록 비수성 전해액의 점도를 제어할 수 있다.
- [102]
- [103] **(3) 비수성 유기용매**
- [104] 또한, 비수성 유기용매에 대한 설명은 다음과 같다.
- [105] 상기 비수성 유기용매로는 비수성 전해액에 통상적으로 사용되는 다양한 유기용매들이 제한 없이 사용될 수 있는데, 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 그 종류에 제한이 없다.
- [106] 구체적으로, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 유기 용매, 선형 카보네이트계 유기 용매, 또는 이들의 혼합 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [107] 상기 환형 카보네이트계 유기 용매는 유전율이 높아 비수성 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시키는 고점도 유기 용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비수성 유기용매를 포함할 수 있고, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.
- [108] 상기 선형 카보네이트계 유기 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기 용매로서, 그 구체적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터

터 선택되는 적어도 하나의 비수성 유기용매를 포함할 수 있으며, 구체적으로 디메틸 카보네이트(DMC) 또는 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

[109] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 환형 카보네이트 비수성 유기용매와 선형 카보네이트 비수성 유기용매를 혼합하여 사용할 수 있으며, 이 경우 환형 카보네이트 비수성 유기용매 및 선형 카보네이트 비수성 유기용매는 10:90 내지 50:50 부피비, 구체적으로 20:80 내지 30:70 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.

[110] 또한, 상기 비수성 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 용점이 낮고, 고온에서 안정성이 높은 선형 에스테르계 비수성 유기용매 및/또는 환형 에스테르계 비수성 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[111] 상기 선형 에스테르계 비수성 유기용매는 대표적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비수성 유기용매를 들 수 있다.

[112] 또한, 상기 환형 에스테르계 비수성 유기용매로는 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비수성 유기용매를 들 수 있다.

[113] 한편, 상기 본 발명의 비수성 전해액 중 비수성 유기용매를 제외한 구성성분, 예컨대 본 발명의 이차전지용 전해액 첨가제 및 리튬염 등을 제외한 잔부는 별도의 언급이 없는 한 모두 비수성 유기용매일 수 있다.

[114]

[115] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 고출력의 환경에서 비수전해액이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등과 같은 전지 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 후술하는 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[116]

[117] **(4) 기타 첨가제**

[118] 상기 기타 첨가제는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설펜계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있으며, 보다 구체적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물을 들 수 있다.

[119] 상기 할로젠으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로 비닐렌카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등을 들 수 있다.

[120] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(PS), 1,4-부탄 설통, 에텐설통 및 1,3-프로펜 설통(PRS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물일 수 있다.

- [121] 상기 설페이트계 화합물은, 예를 들면, 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS) 등일 수 있다.
- [122] 상기 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물은, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트, 및 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [123] 상기 보레이트계 화합물은 테트라페닐보레이트 또는 리튬 옥살릴디플루오로 보레이트(LiODFB) 또는 리튬 비스옥살레이트보레이트 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; LiBOB) 등일 수 있다.
- [124] 상기 니트릴계 화합물은, 예를 들면, 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵타니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐 아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물일 수 있다.
- [125] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수성 전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, LiPO_2F_2 또는 LiBF_4 등을 들 수 있다.
- [126] 상기 기타 첨가제는 2 종 이상의 화합물을 혼용하여 사용할 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 구체적으로 0.05 내지 7중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [127] 상기 기타 첨가제가 상기 함량 범위로 포함되면, 이차전지의 저온 출력 특성과 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성 개선 효과를 얻을 수 있고, 과량의 첨가제에 의해 전지의 부반응을 방지할 수 있다. 또한, 상기 기타 첨가제가 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해액 내에서 미반응물이 생성되거나, 또는 석출된 채로 존재하는 것을 방지할 수 있다.

[128]

[129] 리튬 이차전지

[130] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[131] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막 및 비수성 전해액을 포함하며, 이때, 상기 비수성 전해액은 상기 본 발명에 따른 비수성 전해액을 포함할 수 있다. 비수성 전해액에 대해서는 상술하였으므로, 이에 대한 설명은 생략하고, 이하에서는 다른 구성요소들에 대해 설명한다.

[132] **(1) 양극**

[133] 본 발명에 따른 양극은, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

- [134] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속과 리튬을 포함하는 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [135] [화학식 2]
- [136] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{M}^2_w\text{O}_2$
- [137] 상기 화학식 2에서,
- [138] M^1 은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고,
- [139] M^2 는 Al, Zr, W, Ti, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이며, $0 \leq a \leq 0.5$, $0.55 < x < 1.0$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $0 \leq w \leq 0.1$ 이다.
- [140] 상기 $1+a$ 는 리튬 복합금속 산화물 내 리튬의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 \leq a \leq 0.5$, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.1$ 일 수 있다. 리튬의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물의 결정 구조가 안정적으로 형성될 수 있다.
- [141] 상기 x 는 리튬 복합금속 산화물 내에서 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, 구체적으로 $0.55 < x < 1.0$, 더욱 구체적으로는 $0.6 \leq x \leq 0.98$, 보다 더 구체적으로는 $0.6 \leq x \leq 0.95$ 일 수 있다. 니켈의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 나타내어 고용량 구현이 가능하다.
- [142] 상기 y 는 리튬 복합금속 속 산화물 내에서 리튬을 제외한 전체 금속 중 코발트의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 < y \leq 0.4$, 구체적으로 $0 < y \leq 0.3$, 더욱 구체적으로는 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 일 수 있다. 코발트의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 양호한 저항 특성 및 출력 특성을 구현할 수 있다.
- [143] 상기 z 는 리튬 복합금속 속 산화물 내에서 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^1 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < z \leq 0.4$, 바람직하게는 $0 < z \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq z \leq 0.3$ 일 수 있다. M^1 원소의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 구조 안정성이 우수하게 나타난다.
- [144] 상기 w 는 리튬 복합금속 속 산화물 내에서 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^2 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < w \leq 0.1$, 바람직하게는 $0 < w \leq 0.05$, 더 바람직하게는 $0 < w \leq 0.02$ 이다.
- [145] 구체적으로, 상기 양극 활물질은 고용량의 전지를 구현하기 위하여, Ni 함량이 0.55 atm% 이상인 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ 등의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [146]
- [147] 한편, 상기 고용량 Ni 리튬 복합금속 산화물의 경우, 충방전 후, 또는 고온 등에 노출되면 양극의 구조붕괴로 인해 전이금속 이온이 용출되면서 부반응을 발생시키는 원인이 되고 있다.

- [148] 예컨대, 고함량 Ni 리튬 복합금속 산화물 내에 포함된 니켈 이온(Ni^{2+})은 충방전 전에 안정한 니켈 이온형태로 존재하다가, 충방전 후 산화수가 증가하면서 Ni^{3+} 이온 또는 Ni^{4+} 이온으로 변화한다. 안정한 Ni^{2+} 이온과는 달리 Ni^{3+} 이온이나 Ni^{4+} 이온은 불안정성으로 인해 급격한 산소 탈리가 일어나면서 Ni^{2+} 로 환원될 수 있다. 이때, 탈리된 산소는 전해액과 반응하여 전극의 표면성질을 바꾸거나 표면의 전하이동(charge transfer) 임피던스를 증가시켜 용량감소나 고율특성 등을 저하시켜 에너지 밀도를 낮추는 문제를 발생시킨다. 이러한 현상은 고함량 Ni 함유 양극 표면에서 더욱 심화된다.
- [149] 또한, 고온 노출 등에 의해 양극의 구조 붕괴가 일어나면, 양극으로부터 Ni^{2+} 양이온이 전해액 내로 용출되고, 용출된 Ni^{2+} 양이온이 음극의 부동태막(SEI)과 반응하여 SEI 피막을 분해시킨다. 그 결과, 음극 활물질 중 일부가 전해액에 노출되면서 부반응에 의한 용량 및 수명 특성 저하와 저항 상승을 야기할 수 있다. 이러한 문제점은 전해액 내에 HF 등이 다량 존재하는 경우 가속화될 수 있다.
- [150] 따라서, 이러한 여러 가지 문제점을 해결하기 위하여, 고함량 Ni 함유 양극의 표면에 전해액과의 부반응을 방지하고, 표면 안정화를 가져올 수 있는 견고한 피막을 형성하는 것은 매우 중요하다.
- [151] 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수성 전해액을 채용함으로써, 고함량 Ni 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 양극 표면에 피막 안정화를 구현하여, 탈리된 산소나 Ni^{4+} 이온이 전해액과 접촉하는 것을 방지하여 부반응을 저감시킬 수 있고, 양극으로부터 전이금속 용출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [152]
- [153] 한편, 본 발명에서 상기 양극 활물질은 상기와 같은 고함량 Ni 리튬 복합금속 산화물 외에도 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ ($0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ ($0 < Z < 2$), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ ($0 < Y1 < 1$), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ ($0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ ($0 < Z1 < 2$), 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ ($0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$), 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [154] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 내지 98중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 양극 활물질이 상기 범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [155]
- [156] 또한, 본 발명의 양극 활물질층은 필요에 따라 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.

- [157] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [158] 상기 도전재는 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [159]
- [160] 다음으로, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [161] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필 셀룰로오스, 제생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [162] 상기 바인더는 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [163]
- [164] 이러한 본 발명의 양극은 당해 기술 분야에 알려져 있는 양극 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은, 양극 활물질, 바인더 및/또는 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극 활물질층을 형성하는 방법, 또는 상기 양극 활물질층을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하는 방법 등을 통해 제조될 수 있다.
- [165] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요

철을 형성하여 양극재의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[166] 상기 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 양극 합재의 도포 두께, 제조 수율, 작업성 등을 고려하여 양극 합재가 적절한 점도를 갖도록 조절될 수 있는 정도이면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[167]

[168] (2) 음극

[169] 다음으로, 음극에 대해 설명한다.

[170] 본 발명에 따른 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 필요에 따라, 도전제 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.

[171] 상기 음극 활물질로는 당 업계에서 사용되는 다양한 음극 활물질, 예를 들면, 탄소계 음극 활물질, 실리콘계 음극 활물질 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[172] 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질을 포함할 수 있으며, 상기 탄소계 음극 활물질로는, 당 업계에서 사용되는 다양한 탄소계 음극 활물질, 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite)과 같은 그래파이트계 물질; 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소, 연화탄소 (soft carbon), 경화탄소 (hard carbon) 등이 사용될 수 있다. 상기 탄소계 음극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형 등과 같은 다양한 형상의 물질들이 사용될 수 있다.

[173] 바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함할 수 있다. 천연 흑연과 인조 흑연을 함께 사용할 경우, 집전체와의 접착력이 높아져 활물질 탈리를 억제할 수 있다.

[174] 다른 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 음극 활물질과 함께 실리콘계 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[175] 상기 실리콘계 음극 활물질은, 예를 들면 금속 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_x , 여기서 $0 < x < 2$) 실리콘 탄화물(SiC) 및 Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db (dubnium), Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt,

Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [176] 상기 실리콘계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질에 비해 높은 용량 특성을 나타내므로, 실리콘계 음극 활물질을 추가로 포함할 경우, 더 우수한 용량 특성을 얻을 수 있다. 다만, 실리콘계 음극 활물질을 함유한 음극의 경우, 흑연 음극에 비해 SEI 막 내에 산소(O)-리치(O-rich)한 성분을 더 많이 함유하고 있으며, O-리치한 성분들을 포함하는 SEI막은 전해액 내에 HF 또는 PF₅와 같은 루이스 산이 존재할 경우, 더 쉽게 분해되는 경향을 보인다. 따라서, 실리콘계 음극 활물질을 함유한 음극의 경우, 안정적인 SEI 막 유지를 위해 전해액 내 HF 및 PF₅와 같은 루이스 산의 생성을 억제하거나, 생성된 루이스 산을 제거(혹은 scavenging)할 필요가 있다. 본 발명에 따른 비수성 전해액은 양극 및 음극에 안정한 피막을 형성할 수 있는 전해액 첨가제를 포함하기 때문에, 실리콘계 활물질을 함유한 음극 사용 시에 SEI 피막 분해를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [177] 한편, 상기 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질은 1:99 내지 97:3, 바람직하게는 85:15 내지 95:5, 더욱 바람직하게는 90:10 내지 97:3 일 수 있다.
- [178] 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합 비율이 상기 범위를 만족하는 경우, 용량 특성을 향상시키면서도 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창이 억제되어 우수한 사이클 성능을 확보할 수 있다.
- [179] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 용량 특성 및 전기화학적 특성을 얻을 수 있다.
- [180] 다음으로, 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄 산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [181] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오즈(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필

셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있다.

[182] 상기 바인더는 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[183]

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

[185] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[186] 상기 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 음극 합체의 도포 두께, 제조 수율, 작업성 등을 고려하여 음극 슬러리가 적절한 점도를 갖도록 조절될 수 있는 정도이면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[187]

[188] **(3) 분리막**

[189] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 상기 양극 및 음극 사이에 분리막을 포함한다.

[190] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 리튬염의 이온 이동에 대하여 낮은 저항성을 가지면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[191] 구체적으로는 분리막으로 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다

공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 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.

[192]

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

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

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

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

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

[198]

[199] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[200] 실시예

[201] **I. 이차전지용 전해액 첨가제 제조**

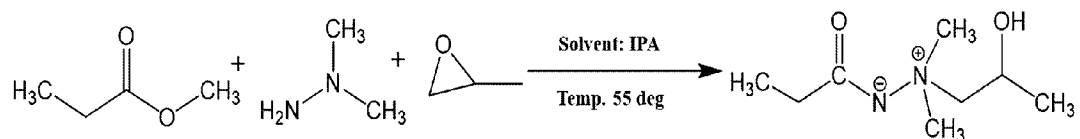
[202] **실시예 1.**

[203] 에틸 포메이트 (제조사: Merck)와 프로필렌 옥사이드 (제조사: Merck) 및 디메틸 히드라진 (제조사: Merck)을 이소프로필 알코올 (제조사: Merck)에 투입하여 용해시킨 다음, 55°C에서 72시간 교반하였다 (하기 반응식 2 참조).

[204] 이어서, 용매 응축기 (제조사: heidloph)를 이용하여 용매를 제거한 다음, 에틸 아세테이트를 이용하여 재결정하여, 흰색의 고체를 얻었다. 얻어진 흰색 고체를 진공 오븐에서 건조하여 화학식 1A의 화합물을 수득하였다 (도 1 참조)(수득율:71%)

[205] [반응식 2]

[206]



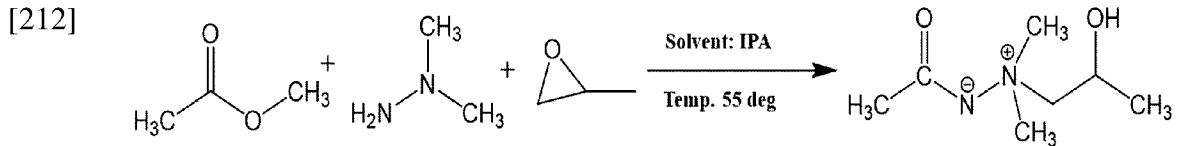
[207]

[208] **실시예 2.**

[209] 메틸 포메이트 (제조사: Merck)와 프로필렌 옥사이드 및 디메틸 히드라진을 이소프로필 알코올에 투입하여 용해시킨 다음, 55°C에서 72시간 교반하였다 (하기 반응식 3 참조).

[210] 이어서, 용매 응축기를 이용하여 용매를 제거한 다음, 에틸 아세테이트를 이용하여 재결정하여, 흰색의 고체를 얻었다. 얻어진 흰색 고체를 진공 오븐에서 건조하여 화학식 1B의 화합물을 수득하였다 (도 2 참조) (수득율: 83%)

[211] [반응식 3]



[213]

[214] II. 리튬 이차전지 제조

[215] 실시예 3.

[216] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[217] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 비수성 유기용매에 LiPF₆가 1.2M 이 되도록 용해한 다음, 화학식 1A로 표시되는 화합물 0.5 중량%와, 기타 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[218]

[219] (양극 제조)

[220] 양극 활물질 입자 (Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂), 도전제로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)를 97.5:1:1.5의 중량 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 (고형분 48 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 15 μ m인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[221]

[222] (음극 제조)

[223] 음극 활물질 (천연 흑연:SiO=96:4 중량비), 바인더로 PVDF, 도전제로 카본 블랙을 95:3.5:1.5의 중량 비율로 용제인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분: 70 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 6 μ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.

[224]

[225] (이차전지 제조)

[226] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 순차적으로 적층하는 통상적인 방법으로 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 원통형 이차전지 케이스에 수납하고, 상기에서 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[227]

[228] 실시예 4.

[229] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[230] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물이 1.0 중량%와, 기타 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[231]

[232] (이차전지 제조)

[233] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[234]

[235] 실시예 5.

[236] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[237] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물이 3.0 중량%와, 기타 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[238]

[239] (이차전지 제조)

[240] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[241]

[242] 실시예 6.

[243] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[244] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 화학식 1B로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[245]

[246] (이차전지 제조)

[247] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[248]

[249] 실시예 7.

[250] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[251] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 화학식 1B로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[252]

[253] (이차전지 제조)

[254] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[255]

[256] **실시예 8.**

[257] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[258] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 화학식 1B로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[259]

[260] (이차전지 제조)

[261] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 5와 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[262]

[263] **실시예 9.**

[264] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[265] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 화학식 1C로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[266]

[267] (이차전지 제조)

[268] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[269]

[270] **실시예 10.**

[271] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[272] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 화학식 1D로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[273]

[274] (이차전지 제조)

[275] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

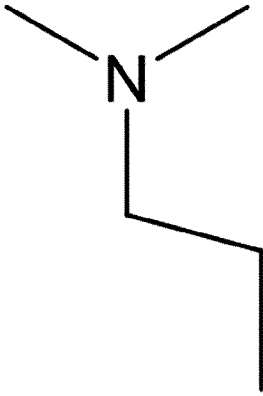
[276]

[277] **실시예 11.**

[278] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

- [279] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물이 10.0 중량%와 기타 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.
- [280]
- [281] (이차전지 제조)
- [282] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [283]
- [284] **실시예 12.**
- [285] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)
- [286] 비수성 유기용매에 화학식 1A로 표시되는 화합물이 0.1 중량%와 기타 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.
- [287]
- [288] (이차전지 제조)
- [289] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [290]
- [291] **비교예 1.**
- [292] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)
- [293] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 비수성 유기용매에 LiPF_6 가 1.2M 이 되도록 용해한 다음, 비닐렌 카보네이트 2.0 중량% 및 1,3-프로판설통 1.0 중량%를 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.
- [294]
- [295] (이차전지 제조)
- [296] 실시예 3의 리튬 이차전지용 비수성 전해액 대신 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [297]
- [298] **비교예 2.**
- [299] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)
- [300] 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.
- [301] [화학식 3]

[302]



[303]

[304] (이차전지 제조)

[305] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[306]

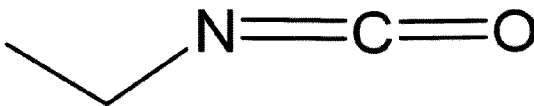
[307] **비교예 3.**

[308] (리튬 이차전지용 비수성 전해액 제조)

[309] 화학식 1A로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하는 점을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[310] [화학식 4]

[311]



[312]

[313] (이차전지 제조)

[314] 상기 제조된 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 주입하는 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[315]

[316] [표1]

	리튬염	비수성 유기용매	첨가제		기타 첨가제 (중량%)
			화학식	함량 (중량%)	
실시예 3	1.2M LiPF ₆	EC:DMC = 3 0:70 부피비	1A	0.5	VC 2.0 / PS 1.0
실시예 4			1A	1.0	
실시예 5			1A	3.0	

실시예 6		1B	0.5
실시예 7		1B	1.0
실시예 8		1B	3.0
실시예 9		1C	1.0
실시예 10		1D	1.0
실시예 11		1A	10.0
실시예 12		1A	0.1
비교예 1		-	-
비교예 2		3	0.5
비교예 3		4	0.5

[317]

[318] 한편, 상기 표 1에서 화합물의 약칭은 각각 이하를 의미한다.

[319] EC: 에틸렌 카보네이트

[320] EMC: 에틸메틸 카보네이트

[321] VC: 비닐렌 카보네이트

[322] PS: 1,3-프로판설통

[323]

[324] **실험예**

[325] **실험예 1: 고온 저장 후 용량 유지율 평가**

[326] 실시예 3 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 상온(25°C)에서 0.5C rate로 정전류/정전압 조건하에서 4.25V, 0.05C cut off까지 만충전 (SOC 100%)하고, 0.5C rate로 정전류 조건하에서 2.5V까지 방전한 다음, PNE-0506 충방전기(제조사: PNE solution)를 사용하여 고온 저장 전 방전 용량을 측정하였다.

[327] 그런 다음, 55°C에서 2 달간 저장한 후에 각각의 리튬 이차전지에 대한 고온 저장 후 용량을 측정한 다음, 하기 [식 1]을 이용하여 고온 용량 유지율(%)을 산출하였다. 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[328] [식 1]

[329] 용량 유지율(%)=(2달간 고온 저장 후 방전 용량/고온 저장 전 방전 용량)×100

[330]

[331] **실험예 2. 고온 저장 후 저항 증가율 평가**

[332] 실시예 3 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 상온(25°C)에서 0.5C rate로 정전류/정전압 조건으로 4.25V 까지 충전한 다음, DOD (depth of discharge) 50%까지 방전하여 SOC 50%를 맞

취준 후, 0.5C rate 조건으로 10초간 방전하고, PNE-0506 충방전기(제조사: PNE solution)를 사용하여 초기 저항을 측정하였다.

[333] 그런 다음, 55°C에서 2 달간 저장한 후에 각각의 리튬 이차전지에 대한 저항값을 측정하고, 하기 [식 2]를 이용하여 저항 증가율(%)를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[334] [식 2]

[335] 저항 증가율(%)={2달간 고온 저장 후 저항값 - 고온 저장 전 저항값}/고온 저장 전 저항값}×100

[336]

[337] 실험예 3. 고온 저장 후 가스 발생량 평가

[338] 실시예 3 내지 12에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 상온(25°C)에서 0.5C rate로 정전류/정전압 조건으로 4.25V SOC 100%까지 만충하였다.

[339] 그런 다음, 72°C에서 2 달간 저장한 후에 각각의 리튬 이차전지에 대한 고온 저장 후 가스 발생량(%)를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[340]

[341] [표2]

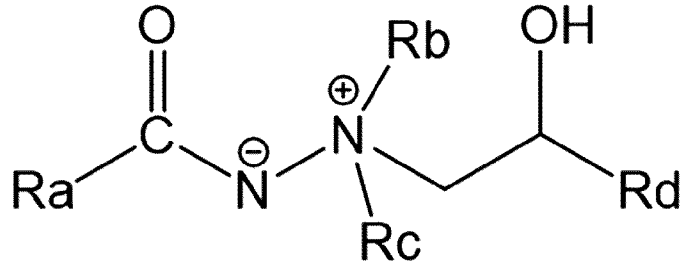
	고온 저장 후 용량 유지율 (%)	고온 저장 후 저항 증가율 (%)	고온 저장 후 가스 발생량(%)
실시예 3	95.7	7.4	11.4
실시예 4	95.6	6.9	12.5
실시예 5	95.1	8.1	14.1
실시예 6	95.5	7.0	13.2
실시예 7	95.5	7.4	12.6
실시예 8	95.0	8.1	15.7
실시예 9	94.8	8.1	13.9
실시예 10	93.9	8.5	14.7
실시예 11	93.1	10.1	20.4
실시예 12	94.8	7.2	12.2
비교예 1	92.1	15.8	30.3
비교예 2	93.3	18.3	35.1
비교예 3	92.7	21.1	37.2

[342]

- [343] 상기 표 2를 살펴보면, 본 발명의 실시예 3 내지 12의 이차전지는 고온 저장 후 용량 유지율(%), 고온 저장 후 저항 증가율 (%) 및 가스 발생량(%)이 비교예 1 내지 3의 이차전지에 비해 개선된 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 전해액 첨가제:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_a는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, -(R)_n-R₀ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₀는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, n은 0 내지 5 중 적어도 하나의 정수임), 또는 -R₁-O-R₂ (R₁은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₂는 탄소수 6 내지 10의 아릴기임)이고, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 알킬기 또는 알콕시기는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 적어도 하나의 불소로 치환된 것인 이차전지용 전해액 첨가제.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1에서, R_a는 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, -(R)_n-R₀ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₀는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 내지 3 중 적어도 하나의 정수임), 또는 -R₁-O-R₂ (R₁은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₂는 탄소수 6 내지 8의 아릴기임)이고,

R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기인 것인 이차전지용 전해액 첨가제.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1에서, R_a는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, -(R)_n-R₀ (R은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R₀는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n은 0 또는 1의 정수임)이고,

R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기인 것인 이차전지용 전해액 첨가제.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_a 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 $-(R)_n-R_0$ (R 은 산소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_0 는 탄소수 6 내지 8의 아릴기이며, n 은 0 또는 1의 정수임)이고,

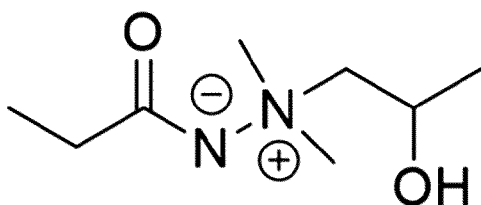
R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 것인 이차전지용 전해액 첨가제.

[청구항 6]

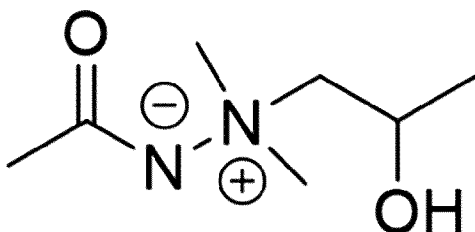
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A 내지 1D로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인 이차전지용 전해액 첨가제:

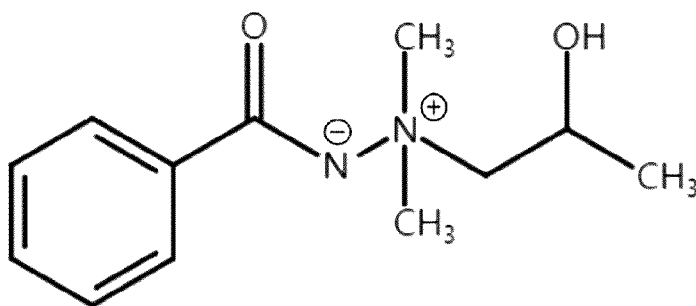
[화학식 1A]



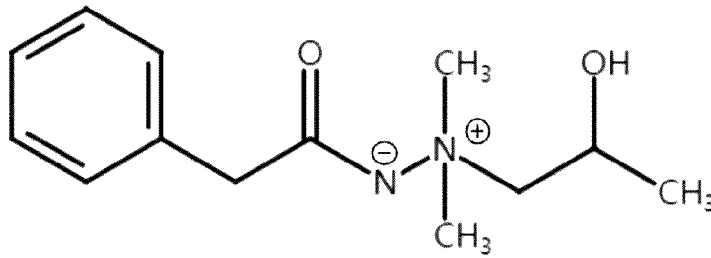
[화학식 1B]



[화학식 1C]

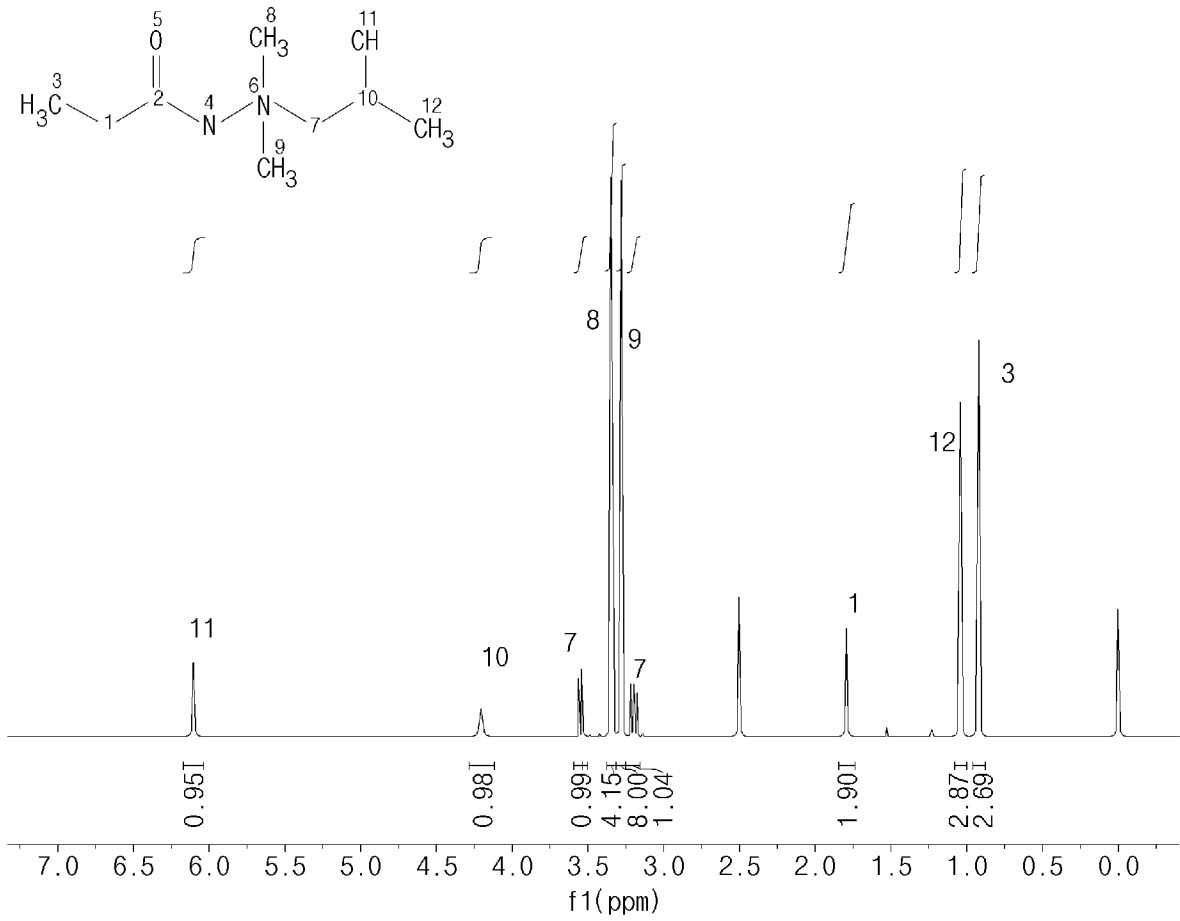


[화학식 1D]

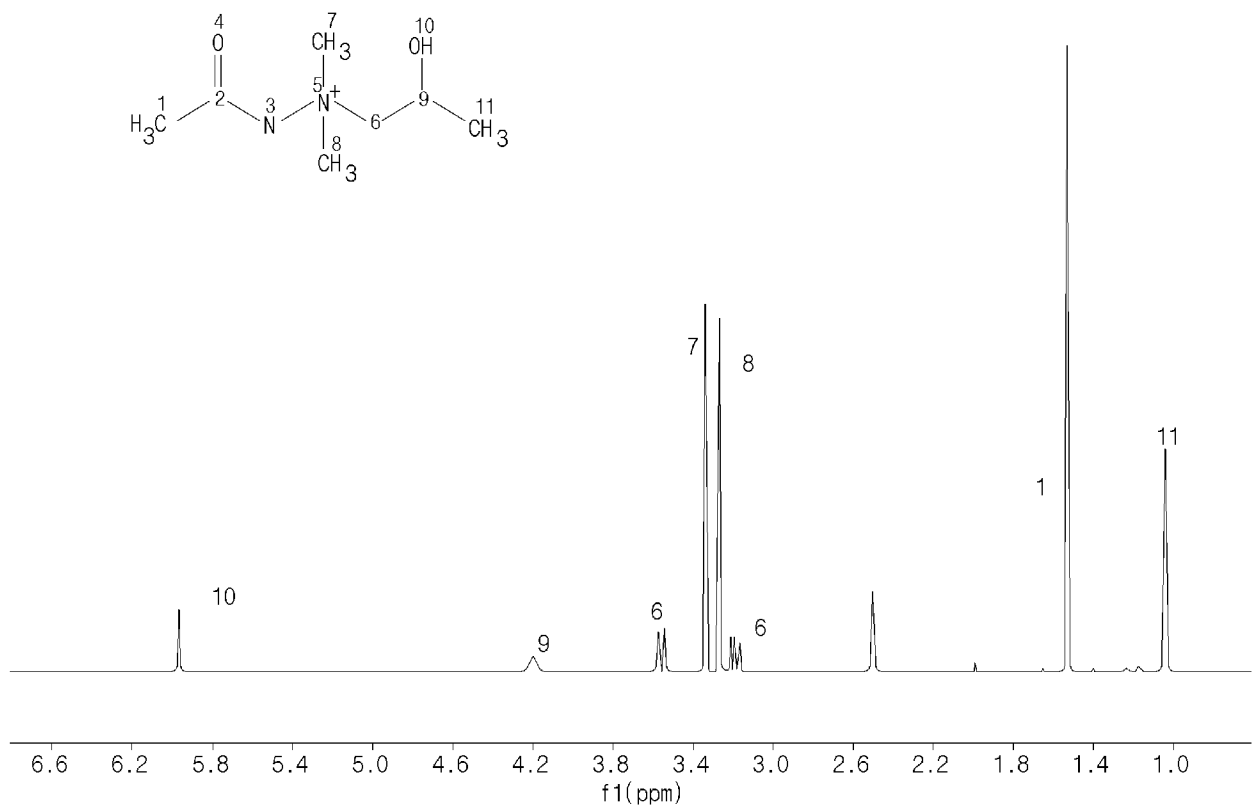


- [청구항 7] 청구항 1의 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 이차전지용 전해액 첨가제는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10.0 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 리튬염 및 비수성 유기용매를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 10] 청구항 7에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 할로겐으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기타 첨가제를 추가로 포함하는 것은 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 11] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 분리막; 및
청구항 7에 따른 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/012583**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/42**(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); B05D 3/02(2006.01); C09K 19/56(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/056(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), Google & keywords: 리튬 이차전지 (lithium secondary battery), 전해액 (liquid electrolyte), 첨가제 (additive)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0102195 A (LG CHEM, LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) See claims 1, 4 and 5; and paragraphs [0110]-[0114].	1-11
A	KR 10-2380515 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 March 2022 (2022-03-31) See claim 1.	1-11
A	CN 114342141 A (LITRONIC BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 April 2022 (2022-04-12) See claim 1.	1-11
A	KR 10-2015-0006364 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 January 2015 (2015-01-16) See claim 1.	1-11
A	KR 10-2017-0009772 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 25 January 2017 (2017-01-25) See claim 1.	1-11

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

* Special categories of cited documents:

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

“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

22 November 2024

Date of mailing of the international search report

22 November 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/012583

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0102195	A	31 August 2020	CN	112135890	A	25 December 2020
				CN	112135890	B	05 September 2023
				EP	3778830	A1	17 February 2021
				EP	3778830	A4	14 April 2021
				EP	3778830	B1	24 November 2021
				JP	2021-521487	A	26 August 2021
				JP	7092442	B2	28 June 2022
				KR	10-2461121	B1	28 October 2022
				TW	202041655	A	16 November 2020
				TW	1762863	B	01 May 2022
				US	11332672	B2	17 May 2022
				US	2021-0214616	A1	15 July 2021
				WO	2020-171401	A1	27 August 2020

KR	10-2380515	B1	31 March 2022	CN	111755751	A	09 October 2020
				KR	10-2020-0114035	A	07 October 2020
				US	2020-0313238	A1	01 October 2020

CN	114342141	A	12 April 2022	EP	3764434	A1	13 January 2021
				EP	3997748	A1	18 May 2022
				JP	2022-540337	A	15 September 2022
				US	2022-0263102	A1	18 August 2022
				WO	2021-004862	A1	14 January 2021

KR	10-2015-0006364	A	16 January 2015	CN	104282940	A	14 January 2015
				CN	104282940	B	25 September 2018
				EP	2824750	A1	14 January 2015
				EP	2824750	B1	30 January 2019
				JP	2015-018802	A	29 January 2015
				JP	2019-071302	A	09 May 2019
				KR	10-2307913	B1	01 October 2021
				US	2015-0010811	A1	08 January 2015
				US	9735447	B2	15 August 2017

KR	10-2017-0009772	A	25 January 2017	JP	2018-520480	A	26 July 2018
				JP	6735777	B2	05 August 2020
				KR	10-2510110	B1	15 March 2023
				WO	2017-010820	A1	19 January 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); B05D 3/02(2006.01); C09K 19/56(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/056(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), 구글 & 키워드: 리튬 이차전지 (lithium secondary battery), 전해액 (liquid electrolyte), 첨가제 (additive)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2020-0102195 A (주식회사 엔지화학) 2020.08.31 청구항 1, 4, 5; 단락 [0110]-[0114]	1-11
A	KR 10-2380515 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2022.03.31 청구항 1	1-11
A	CN 114342141 A (LITRONIC BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 2022.04.12 청구항 1	1-11
A	KR 10-2015-0006364 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.01.16 청구항 1	1-11
A	KR 10-2017-0009772 A (에스케이케미칼주식회사) 2017.01.25 청구항 1	1-11
<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 2024년11월22일 (22.11.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년11월22일 (22.11.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0102195 A	2020/08/31	CN 112135890 A	2020/12/25
		CN 112135890 B	2023/09/05
		EP 3778830 A1	2021/02/17
		EP 3778830 A4	2021/04/14
		EP 3778830 B1	2021/11/24
		JP 2021-521487 A	2021/08/26
		JP 7092442 B2	2022/06/28
		KR 10-2461121 B1	2022/10/28
		TW 202041655 A	2020/11/16
		TW I762863 B	2022/05/01
		US 11332672 B2	2022/05/17
		US 2021-0214616 A1	2021/07/15
		WO 2020-171401 A1	2020/08/27
		KR 10-2380515 B1	2022/03/31
KR 10-2020-0114035 A	2020/10/07		
US 2020-0313238 A1	2020/10/01		
CN 114342141 A	2022/04/12	EP 3764434 A1	2021/01/13
		EP 3997748 A1	2022/05/18
		JP 2022-540337 A	2022/09/15
		US 2022-0263102 A1	2022/08/18
		WO 2021-004862 A1	2021/01/14
KR 10-2015-0006364 A	2015/01/16	CN 104282940 A	2015/01/14
		CN 104282940 B	2018/09/25
		EP 2824750 A1	2015/01/14
		EP 2824750 B1	2019/01/30
		JP 2015-018802 A	2015/01/29
		JP 2019-071302 A	2019/05/09
		KR 10-2307913 B1	2021/10/01
		US 2015-0010811 A1	2015/01/08
		US 9735447 B2	2017/08/15
		KR 10-2017-0009772 A	2017/01/25
JP 6735777 B2	2020/08/05		
KR 10-2510110 B1	2023/03/15		
WO 2017-010820 A1	2017/01/19		