(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 3 월 17 일 (17.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/055258 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/012236

(22) 국제출원일: 2021 년 9 월 8 일 (08.09.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0115054 2020 년 9 월 9 일 (09.09.2020) KR

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

(72) 발명자: 김하은 (**KIM, Ha Eun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김현승 (**KIM, Hyun Seung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (**LEE, Chul Haeng**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 오정우 (**OH, Jeong Woo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울시 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

WO 2022/055258 A1

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

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) **Abstract:** The present invention relates to a non-aqueous electrolyte for a lithium secondary battery, comprising: a lithium salt; an organic solvent; a compound represented by chemical formula 1 as a first additive; lithium difluorophosphate as a second additive; and a compound represented by chemical formula 2 as a third additive, and to a lithium secondary battery comprising same.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬염, 유기용매, 제1 첨가제로서 화학식 1 로 표시되는 화합물, 제2 첨가제로서 리튬 디플루오로포스페이트 및 제3 첨가제로서 화학식 2 로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액; 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 출원은 2020년 09월 09일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2020-0115054호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[2] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[3] 리튬 이차전지는 일반적으로 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 양극과, 리튬 이온을 저장할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 비수 전해액을 주입한 다음 밀봉하는 방법으로 제조된다.

[4] 리튬 이차전지는 소형화가 가능하고 에너지 밀도 및 사용 전압이 높아 모바일 기기, 전자 제품, 전기 자동차 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 리튬 이차전지의 적용 분야가 다양해짐에 따라 요구되는 물성 조건도 점차 높아지고 있으며, 특히 고온 조건에서도 안정적으로 구동될 수 있는 리튬 이차전지의 개발이 요구되고 있다.

[5] 한편, 고온 조건에서 리튬 이차전지가 구동될 경우, 전해액에 포함되는 $LiPF_6$ 등의 리튬염으로부터 PF_6^- 음이온이 열분해되어 PF_5 등의 루이스산을 발생시킬 수 있으며, 이는 수분과 반응하여 HF를 생성시킨다. 이러한 PF_5, HF 등의 분해 산물은 전극 표면에 형성된 피막을 파괴할 수 있을 뿐만 아니라, 유기용매의 분해 반응을 일으킬 수 있다. 또한, 양극 활물질의 분해 산물과 반응하여 전이 금속 이온을 용출 시킬 수 있으며, 용출된 전이 금속 이온이 음극에 전착되어 음극 표면에 형성된 피막을 파괴할 수 있다.

[6] 이와 같이 파괴된 피막 상에서 전해질 분해 반응이 지속되면 전지의 성능이 더욱 저하되므로, 고온 조건에서도 우수한 성능을 유지할 수 있는 이차전지의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특정 조합의 첨가제를 포함함으로써 양극 피막의 형성을 돕는 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[8] 일 구현예에 따르면, 본 발명은 리튬염;

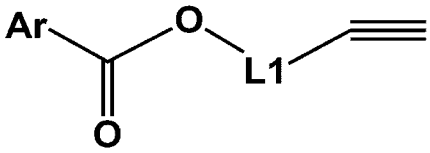
[9] 유기용매;

[10] 제1 첨가제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물;

[11] 제2 첨가제로서 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate); 및

[12] 제3 첨가제로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[13] [화학식 1]

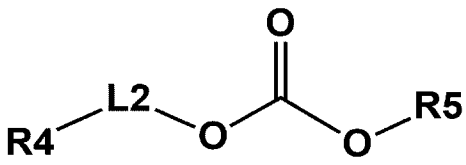
[14] 

[15] 상기 화학식 1에서,

[16] Ar은 5원 또는 6원의 질소 함유 고리이고,

[17] L1은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며,

[18] [화학식 2]

[19] 

[20] 상기 화학식 2에서,

[21] L2는 직접결합; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

[22] R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

[23] R5는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[24]

[25] 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[26] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양극 표면에 견고한 피막을 형성함으로써 양극의 용출을 저감시킬 수 있는 첨가제 조합을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공할 수 있다.

[27] 또한, 본 발명에서는 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함함으로써 전지의 고온 보관 특성 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[29]

[30] 일반적으로, 리튬 이차전지에 널리 사용되는 리튬염인 $LiPF_6$ 등의 음이온은 열분해 또는 수분 등에 의해 불화수소(HF)와 PF_5와 같은 분해 산물을 형성하게

된다. 이러한 분해 산물은 산(acid)의 성질을 가지고 있으며 전지 내에서 피막 혹은 전극 표면을 열화시킨다.

[31] 예컨대, 상기 분해 산물은 양극을 구성하는 전이금속을 쉽게 전해액으로 용출시키고, 용출된 전이금속 이온은 전해액을 통하여 음극으로 이동한 후 음극에 형성된 solid electrolyte interphase(SEI) 막에 전착되어, 추가적인 전해질 분해 반응을 일으킨다.

[32] 이러한 일련의 반응들은 전지 내의 가용 리튬 이온의 양을 감소시키기 때문에, 전지의 용량 열화를 가져올 뿐만 아니라, 추가적인 전해액 분해 반응이 수반되므로 저항 증가로 이어진다.

[33] 본 발명에서는 양극 표면에 견고한 피막을 형성하여 전이금속의 용출을 억제할 수 있는 첨가제 조합을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액과 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[34] 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate) 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 각각 전해액의 제1 내지 제3 첨가제로 사용하였으며, 이를 통해 보다 효율적으로 음극 및 양극에 피막을 형성하는 효과가 있음을 확인하였다.

[35] 구체적으로, 상기 제1 첨가제는 음극 내구성 개선을 도와주는 물질로, 상대적으로 높은 음극 전위에서 먼저 환원분해 되어 안정적인 피막을 형성하게 된다. 해당 피막은 고분자화 되어있어 전지 내구성이 매우 우수하다.

[36] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 프로파길(Propargyl) 작용기를 포함하므로, 이러한 작용기가 환원 분해되면서 음극 표면에 부동태 능력이 높은 SEI 막을 형성하여 음극 자체의 고온 내구성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 음극 표면에서 전이금속의 전착을 방지할 수 있다. 또한, 상기 프로파길기에 의해, 양극에 포함된 금속성 불순물의 표면에 흡착되어 불순물의 용출이 어려워지게 만드는 기능을 할 수 있으며, 이를 통하여 용출된 금속이온이 음극에 석출되어 발생할 수 있는 내부 단락을 억제할 수 있다. 더욱이, 상기 프로파길기는 음극 표면에서 환원되기 용이하기 때문에, 음극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있으므로, SEI 막의 불안정성(instability)에 의하여 발생하는 전해액의 추가적인 환원 분해 반응에 의한 흑연계, 실리콘계 음극의 자가 방전 반응을 방지할 수 있다.

[37] 상기 제2 첨가제는 반응전위가 높지는 않지만 양, 음극 모두에 효과적인 피막을 형성하여 내구성 개선에 크게 기여하는 물질이다. 초기 충전 시 분해되어 생성된 리튬 이온 성분이 음극 표면에 안정한 SEI 막을 형성할 수 있고, 이러한 SEI 피막 형성에 의하여 음극으로의 Li 이동성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 계면 저항을 낮출 수 있다. 특히 초기 충전 시 분해되어 생성된 디플루오로인산 음이온이 양극 표면에 존재하면서 양극 표면에 존재하는 양극 활물질의 격자 산소(Lattice oxygen)를 안정화 시키고, 추가적인 구조 붕괴를 방지할 수 있다.

[38] 상기 제3 첨가제는 불소가 포함되어있는 카보네이트 용매로서, 음극 피막을

보강할 뿐만 아니라 양극에 금속 불화물(Metal fluoride)로 대표되는 안정적인 CEI(cathode-electrolyte interface) 막을 형성한다.

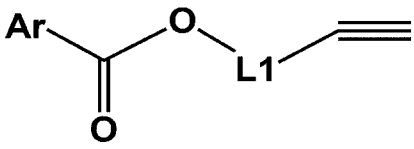
[39] 상기 제1 첨가제의 투입을 통해 견고(Rigid)한 음극 피막이 먼저 형성되면 추가적인 음극 표면 분해반응을 감소시킬 수 있기 때문에 상기 제2, 제3 첨가제와 같은 양극 피막 형성 첨가제의 소모를 늦출 수 있다. 잔여량이 증가한 해당 첨가제들은 음극보다 피막형성 시간이 더욱 소요되는 양극에 많이 작용할 수 있게 되고 이를 통해 양극을 보다 효율적으로 보강할 수 있다. (메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트의 양, 음극 보호 기작 관련 문헌: J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10631-10639)

[40]

[41] <u>비수 전해액</u>

[42] 본 발명의 비수 전해액은 리튬염, 유기용매, 제1 첨가제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 제2 첨가제로서 리튬 디플루오로포스페이트 및 제3 첨가제로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함한다.

[43] [화학식 1]

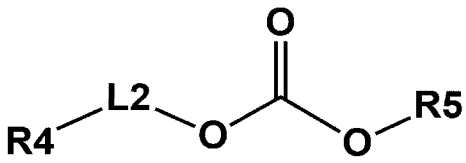
[44] 

[45] 상기 화학식 1에서,

[46] Ar은 5원 또는 6원의 질소 함유 고리이고,

[47] L1은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며,

[48] [화학식 2]

[49] 

[50] 상기 화학식 2에서,

[51] L2는 직접결합; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

[52] R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

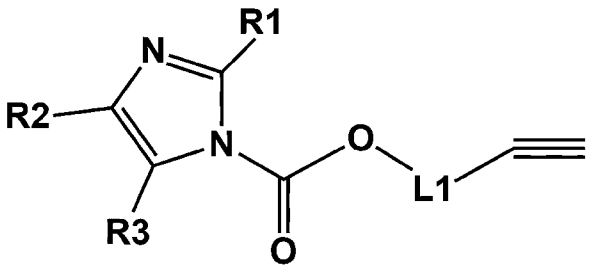
[53] R5는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[54]

[55] **(1) 첨가제**

[56] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar은 2 이상의 질소 원자를 포함하는 것이며, 보다 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다.

[57] [화학식 1A]

[58] 

[59] 상기 화학식 1A에서,

[60] L1은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

[61] R1 내지 R3는 각각 독립적으로 수소; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[62] 상기 화학식 1의 L1은 메틸렌기 또는 에틸렌기일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸렌기이다.

[63] 상기 화학식 1의 R1 내지 R3는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기일 수 있고, 보다 구체적으로는 각각 수소일 수 있다.

[64] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 프로파길 1H-이미다졸-1-카르복실레이트(Propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate)일 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2의 L2는 직접결합 또는 메틸렌기일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸렌기일 수 있다.

[66] 상기 화학식 2의 R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 또는 2의 알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로는 트리플루오로메틸기일 수 있다.

[67] 상기 화학식 2의 상기 R5는 메틸기 또는 에틸기일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸기일 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(Methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate)일 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%일 수 있다. 제1 첨가제의 함량이 상기 범위에 있을 때 고전위 음극에서 반응하여 보다 빠르고 안정적으로 견고한 음극 고분자 피막을 형성할 수 있으며, 이에 따라 전지의 수명 및 고온 내구성이 향상되는 효과가 있다.

[70] 구체적으로, 제1 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 제1 첨가제 투입으로 인한 효과가 미미할 수 있고, 1 중량%를 초과할 경우 음극 피막의 저항 증가로 인하여 전지의 저항 역시 크게 증가하므로, 출력이 저하되고 및 구동 시 발생 열량이 증가하는 문제점이 발생할 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 1.5 중량%일 수 있다. 상기 함량 범위로 포함될 때, 제2 첨가제가 음극 표면에서는 내구성 개선에 효과가 있는 P, O가 함유된 피막을 형성시키고, 양극에서는 양극 활물질을 구성하는 산소(oxygen)를 안정화시키고 CEI 피막을

효과적으로 형성함으로써, 궁극적으로는 전지의 내구성을 개선할 수 있다.

[72] 상기 제2 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 제2 첨가제 투입으로 인한 효과가 미미할 수 있고, 1.5 중량%를 초과할 경우, 현 전해액 용매 시스템 내에서 용해되기 어렵기 때문에, 전해액의 점도 증가 및 이온 전도도 저하가 야기될 수 있고, 이에 따라 전지의 출력 저하 및 전극의 함침성 저하와 같은 문제점이 발생할 수 있다.

[73] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제3 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 중량 % 내지 4 중량%일 수 있다. 제3 첨가제의 함량이 상기 범위에 있을 때 양, 음극에서 내구성을 개선시키는데 효과적인 금속 불화물(Metal Fluoride) 피막을 형성할 수 있다.

[74] 구체적으로, 제3 첨가제의 함량이 1 중량% 미만일 경우 제3 첨가제 투입으로 인한 효과가 미미할 수 있고, 5 중량%를 초과할 경우 제3 첨가제의 낮은 유전율로 인해 전해액의 이온 전도도가 저하되며, 과도하게 분해된 제3 첨가제가 전지의 저항을 증가시키는 요인이 될 수 있다.

[75] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 비수 전해액은 제4 첨가제로서 프로프-1-엔-1,3-설톤(Prop-1-ene-1,3-sultone)을 더 포함할 수 있다. 프로프-1-엔-1,3-설톤은 양, 음극에 피막을 형성하는 효과가 우수하며, 상기 제1 내지 제3 첨가제들과 함께 사용하였을 때 추가적인 고온 내구성 개선 효과를 나타낼 수 있다. 제4 첨가제는 상기 제1 첨가제와 비교하여 상대적으로 음극 분해 전압이 낮으나 용매에 비해서는 빠르게 분해된다.

[76] 상기 제4 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%일 수 있다. 제4 첨가제의 함량이 상기 범위에 있을 때 양, 음극에 효과적으로 피막을 형성하므로 표면 보호 능력이 매우 우수하다.

[77] 구체적으로, 제4 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우 제4 첨가제 투입으로 인한 효과가 미미할 수 있고, 1 중량%를 초과할 경우 음극 피막의 저항 증가로 인하여 전지의 저항이 매우 커져 출력이 저하되고 구동 시 발생하는 열량이 증가하는 문제점이 발생할 수 있다.

[78] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 비수 전해액은 제5 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 및 1,3-프로판 설톤(PS) 중 선택된 1종 이상, 바람직하게는 비닐렌카보네이트(VC) 및 1,3-프로판 설톤(PS)를 모두 포함할 수 있다.

[79] 상기 제5 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 2 중량%일 수 있다. 제5 첨가제의 함량이 상기 범위에 있을 때 충방전 중 양, 음극 피막 보강을 도와 내구성을 향상시킬 수 있다.

[80] 구체적으로, 제5 첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 제5 첨가제 투입으로

인한 효과가 미미할 수 있고, 4 중량%를 초과할 경우 피막의 저항 증가로 인하여 전지의 저항이 증가하여 전지의 출력이 저하되고 열량 발생이 증가하는 문제점이 발생할 수 있다.

[81]

[82] **(2) 유기용매**

[83] 상기 유기용매로는, 리튬 전해질에 통상적으로 사용되는 다양한 유기용매들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 환형 카보네이트계 용매 및 선형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[84] 상기 환형 카보네이트계 용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있으며, 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 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로, 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함할 수 있다.

[85] 또한, 상기 선형 카보네이트계 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트 (EMC)를 포함할 수 있다.

[86] 상기 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 환형 카보네이트계 용매와 선형 카보네이트계 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[87] 또한, 상기 유기용매는 상기 환형 카보네이트계 용매 및/또는 선형 카보네이트계 용매에 선형 에스테르계 용매 및/또는 환형 에스테르계 용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[88] 이러한 선형 에스테르계 용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[89] 또한, 상기 환형 에스테르계 용매는 그 구체적인 예로 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[90] 한편, 상기 유기용매는 필요에 따라 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 용매, 아미드계 용매 및 니트릴계 용매 중 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[91] 상기 비수 전해액 전체 중량 중 유기용매를 제외한 타 구성성분, 예컨대 상기 첨가제, 리튬염 및 첨가제의 함량을 제외한 잔부는 별도의 언급이 없는 한 모두 유기용매일 수 있다.

[92]

[93] **(3) 리튬염**

[94] 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^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, $B_{10}Cl_{10}^-$, $AlCl_4^-$, AlO_4^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, AsF_6^-, SbF_6^-, $CH_3SO_3^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $BF_2C_2O_4CHF^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $PO_2F_2^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 및 SCN^-로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[95] 구체적으로, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, 리튬 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드(Lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide, LiBETI), $LiSO_3CF_3$, $LiPO_2F_2$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB), 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(Lithium difluoro(oxalate)borate, LiFOB), 리튬 디플루오로(비스옥살레토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato) phosphate, LiDFBP), 리튬 테트라플루오로(옥살레이트)포스페이트(Lithium tetrafluoro(oxalate) phosphate, LiTFOP), 및 리튬 플루오로말로나토(디플루오로)보레이트(Lithium fluoromalonato(difluoro) borate, LiFMDFB)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $LiPF_6$ 및 $LiN(FSO_2)_2$(LiFSI) 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[96] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8M 내지 4.0M의 농도, 구체적으로 1.0M 내지 3.0M 농도로 포함될 수 있다.

[97] 상기 리튬염의 농도가 0.8M 미만이면, 리튬 이차전지의 저온 출력 개선 및 사이클 특성 개선 효과가 미미하고, 4.0M 농도를 초과하면 비수 전해액의 점도가 증가함에 따라 전해액 함침성이 저하될 수 있다.

[98]

[99] 리튬 이차전지

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

[101] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막 및 비수 전해액을 포함하며, 이때, 상기 비수 전해액은 상기 본 발명에 따른 비수 전해액이다. 비수 전해액에 대해서는 상술하였으므로, 이에 대한 설명은 생략하고, 이하에서는

다른 구성 요소들에 대해 설명한다.

[102]

[103] **(1) 양극**

[104] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질을 포함하며, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[105] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 소성 탄소; 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면을 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[106] 상기 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[107] [화학식 3]

[108] $Li(Ni_aCo_bMn_cM_d)O_2$

[109] 상기 화학식 3에서,

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

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

[112] $0.5\leq a<1$, $0<b\leq0.3$, $0<c\leq0.3$, $0\leq d\leq0.05$, $a+b+c+d=1$이다.

[113] 구체적으로, 상기 화학식 3의 a, b, c 및 d는 각각 $0.70\leq a\leq0.95$, $0.025\leq b\leq0.20$, $0.025\leq c\leq0.20$, $0\leq d\leq0.03$일 수 있다.

[114] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 3의 a, b, c 및 d는 각각 $0.80\leq a\leq0.95$, $0.025\leq b\leq0.15$, $0.025\leq c\leq0.15$, $0\leq d\leq0.03$일 수 있다.

[115] 또한, 상기 화학식 3의 a, b, c 및 d는 각각 $0.83\leq a\leq0.90$, $0.05\leq b\leq0.1$, $0.05\leq c\leq0.1$, $0\leq d\leq0.03$일 수 있다.

[116] 바람직하게는, 상기 화학식 3에서 상기 M은 Al 일 수 있다.

[117] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM 양극 활물질의 경우, Ni의 함량을 높일수록 보다 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있으나, 양극 표면 반응성 및 안정성이 열화되는 단점이 있는데, 상기 M으로서 알루미늄(Al)을 도입할 경우 이를 보완할 수 있다.

[118] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[119] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는,

폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[120] 또한, 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 부여하는 물질로서, 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[121] 상기 도전재의 예로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 또는 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 탄소 나노 튜브 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유 또는 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연 또는 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 들 수 있다.

[122] 또한, 상기 양극 슬러리의 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 슬러리 중의 고형분 농도가 5 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 80 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[123]

[124] **(2) 음극**

[125] 본 발명에 따른 음극은 음극 활물질을 포함하며, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

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

[127] 또한, 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질; 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금; 금속 복합 산화물; 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질; 리튬 금속; 및 전이 금속 산화물 중 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[128] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극

활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[129] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.

[130] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5, $Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$ 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq 1$; $1\leq y\leq 3$; $1\leq z\leq 8$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[131] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0<x\leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[132] 상기 전이 금속 산화물의 예로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

[133] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[134] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[135] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지

않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 또는 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 탄소 나노 튜브 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유 또는 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연 또는 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[136] 상기 음극 슬러리의 용매는 물; 또는 NMP 및 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 30 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게 40 중량% 내지 70 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[137]

[138] **(3) 분리막**

[139] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 상기 양극 및 음극 사이에 분리막을 포함한다.

[140] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함침 능력이 우수하고 안전성이 뛰어난 것이 바람직하다.

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

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

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

[144] 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; 및 전력 저장용 시스템 중 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[145] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형,

각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

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

[147]

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

발명의 실시를 위한 형태

[149] <실시예>

[150] **실시예 1.**

[151] (비수 전해액의 제조)

[152] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 후, $LiPF_6$가 1.0M이 되도록 용해시켜 비수성 유기용액를 제조하였다. 상기 비수성 유기용액 95.4wt%에 프로파길 1H-이미다졸-1-카르복실레이트(HS02) 0.3wt%, 리튬 디플루오로포스페이트(DFP) 1wt%, 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(FEMC) 3wt%, 및 프로프-1-엔-1,3-설톤(PRS) 0.3wt%를 첨가하여 비수 전해액(100wt%)을 제조하였다.

[153]

[154] (리튬 이차전지의 제조)

[155] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 양극 활물질($LiNi_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.08}Al_{0.02}O_2$), 도전재(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 98:0.7:1.3 중량비로 첨가하여 양극 슬러리(고형분 함량: 7 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 12㎛ 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[156] 음극 활물질(그라파이트:SiO=94.5:5.5의 중량비), 바인더(SBR-CMC) 및 도전재(카본 블랙)를 96.7:2.3:1 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 함량: 50 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 8㎛ 두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[157] 상기 양극, 무기물 입자(Al_2O_3)가 도포된 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[158] 파우치형 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 제조된 비수전해액을 주액하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[159]

[160] **실시예 2.**

[161] 상기 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 95.7wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수

전해액을 제조하였다.

[162] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[163]

[164] **실시예 3.**

[165] 상기 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 비닐렌카보네이트(VC)를 0.5wt% 첨가하며, 비수성 유기용액의 함량을 95.2wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[166] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[167]

[168] **실시예 4.**

[169] 상기 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 1,3-프로판 설톤(PS)을 0.5wt% 첨가하며, 비수성 유기용액의 함량을 95.2wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[170] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[171]

[172] **실시예 5.**

[173] 상기 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 1H-이미다졸-1-카르복실레이트의 함량을 0.1wt%로 변경하며, 비수성 유기용액의 함량을 95.9wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[174] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[175]

[176] **비교예 1.**

[177] 상기 리튬 디플루오로포스페이트를 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 96.4wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[178] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[179]

[180] **비교예 2.**

[181] 상기 프로파길 1H-이미다졸-1-카르복실레이트를 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 95.7wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[182] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[183]

[184] **비교예 3.**

[185] 상기 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트를 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 98.4wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[186] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[187]

[188] **비교예 4.**

[189] 상기 리튬 디플루오로포스페이트 및 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 96.7wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[190] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[191]

[192] **비교예 5.**

[193] 상기 프로파길 1H-이미다졸-1-카르복실레이트 및 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 96wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[194] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[195]

[196] **비교예 6.**

[197] 상기 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트 및 프로프-1-엔-1,3-설톤을 첨가하지 않고, 비수성 유기용액의 함량을 98.7wt%으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[198] 제조된 비수 전해액을 주액한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[199]

[200] **<u><실험예></u>**

[201] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지의 고온 저장 후 부피 변화율 및 저항 증가율을 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[202]

[203] **[실시예 1 대비 부피 변화율(%)]**

[204] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 실온(25℃)에서 0.33C/4.2V 정전류-정전압으로 만충전하고 0.33C/2.5V 정전류로 만방전하여 초기 충방전을 수행하였으며 SOC 50%에서 2.5C로 10초간 방전하여 초기 저항을 확인하였다.

[205] 상기 초기 충방전된 리튬 이차전지를 각각 4.2V로 충전하고, 60℃에서 4주 동안 저장(SOC 100%)한 다음, Two-pls社, TWD-150DM 장비를 이용하여 상온에서 증류수로 채워진 볼(bowl)에 절연처리된 리튬 이차전지를 넣어 고온 저장 후의 부피를 측정하였다.

[206] 실시예 1에서 제조된 전지의 고온 저장 후 부피를 기준으로 하여, 실시예 2 내지 5 및 비교에 1 내지 6이 각각 상기 실시예 1에 비해 얼마나 증가된 부피를 갖는지 하기 표 1에 나타내었다.

[207]

[208] **[실시예 1 대비 저항 증가율(%)]**

[209] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 실온(25℃)에서 0.33C/4.2V 정전류-정전압으로 만충전하고 0.33C/2.5V 정전류로 만방전하여 초기 충방전을 수행하였으며 SOC 50%에서 2.5C로 10초간 방전하여 초기 저항을 확인하였다. 방전시 강하된 전압을 전류로 나누어 저항값을 산출하였다. 이때, 전압은 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다.

[210] 상기 초기 충방전된 리튬 이차전지를 60℃에서 4주 동안 저장(SOC 100%)한 다음, 초기 충방전과 동일하게 수행하여 용량을 확인하였으며 마찬가지로 동일하게 저항을 측정하여 저항 증가율을 계산하였다.

[211] 실시예 1에서 제조된 전지의 고온 저장 후 저항 값을 기준으로 하여, 실시예 2 내지 5 및 비교에 1 내지 6이 각각 상기 실시예 1에 비해 얼마나 증가된 저항 값을 갖는지 하기 표 1에 나타내었다.

[212] [표1]

	첨가제의 함량 (wt%)					고온 저장 후 실시예 1 대비	
	제1 (HS02)	제2 (DFP)	제3 (FEMC)	제4 (PRS)	제5	부피 변화율	저항 증가율
실시예 1	0.3	1	3	0.3	-	-	-
실시예 2	0.3	1	3	-	-	3.20%	2.40%
실시예 3	0.3	1	3	-	VC 0.5	3.0%	1.3%
실시예 4	0.3	1	3	-	PS 0.5	2.5%	1.7%
실시예 5	0.1	1	3	-	-	3.10%	2.60%
비교예 1	0.3	-	3	0.3	-	6.40%	13.20%
비교예 2	-	1	3	0.3	-	4.90%	7.60%
비교예 3	0.3	1	-	0.3	-	5.50%	4.90%
비교예 4	0.3	-	3	-	-	9.2%	17.3%
비교예 5	-	1	3	-	-	7.3%	11.5%
비교예 6	0.3	1	-	-	-	8.0%	7.7%

[213]

[214] 상기 표 1의 결과를 통해, 제1 내지 제3 첨가제를 모두 포함하는 실시예 1 내지 5에서 제조된 전지가 비교예 1 내지 6의 전지에 비해 고온 저장 후 부피 및 저항 변화가 훨씬 적은 것을 확인할 수 있다. 특히, 제1 내지 제4 첨가제를 모두 사용한 실시예 1에서 부피 및 저항 변화가 가장 적은 것을 확인할 수 있다.

[215] 또한, 실시예 3의 경우, 제5 첨가제로서 VC를 추가로 포함하여, 음극 보강 효과로 인해 저항 증가율이 개선되는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 4의 경우 제5 첨가제로 사용된 PS가 가스 발생량 저감 효과가 뛰어나므로 부피 변화율이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[216] 한편, 실시예 1과 동일하게 PRS를 포함하는 조건에서 제1 내지 제3 첨가제 중 어느 하나를 포함하지 않는 비교예 1 내지 3의 경우 실시예 1에 비해 부피 및 저항 변화율이 매우 큰 것을 확인할 수 있다.

[217] 또한, 실시예 2와 동일하게 PRS를 포함하지 않는 조건에서, 제1 내지 제3 첨가제 중 어느 하나를 포함하지 않는 비교예 4 내지 6 역시, 실시예 2에 비해 부피 및 저항 변화율이 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 리튬 이차전지를 고온에서 보관할 경우, 양극에서 용매 부반응으로 인해 CO_2 등의 산화 가스가 발생하게

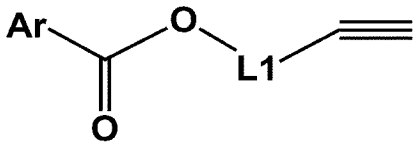
되는데, 보관 기간이 길어질수록 발생량이 급격히 증가한다. 가스가 발생하여 생성된 기포가 전극 표면에 존재하게 되면 반응 면적을 줄이게 된다. 발생된 기포는 부도체이기 때문에 저항체로써의 역할을 하고 줄어든 면적에 더욱 높은 전류가 흐르면서 전압강하가 크게 나타나기 때문에, 저항이 증가하게 된다.

[218] 즉, 본 발명에 따른 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지는 양극 피막 형성을 통해 내구성 개선 효과가 있었고, 이에 따라 상기 실험 결과와 같이 부피 변화율 및 저항 증가율이 개선된 것임을 알 수 있다.

청구범위

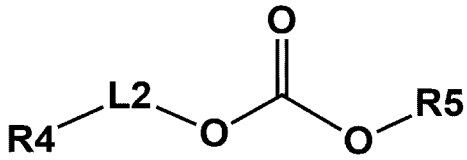
[청구항 1] 리튬염;
유기용매;
제1 첨가제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물;
제2 첨가제로서 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate); 및
제3 첨가제로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
Ar은 5원 또는 6원의 질소 함유 고리이고,
L1은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며,

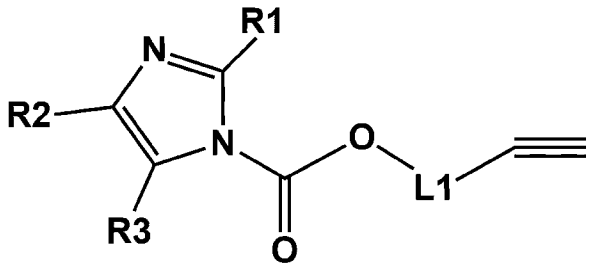
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,
L2는 직접결합; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,
R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,
R5는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1A]



상기 화학식 1A에서,
L1은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,
R1 내지 R3는 각각 독립적으로 수소; 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 프로파길 1H-이미다졸-1-카르복실레이트(Propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate)인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 2의 상기 L2는 직접결합 또는 메틸렌기이고, 상기 R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 또는 2의 알킬기이며, 상기 R5는 메틸기 또는 에틸기인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(Methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate)인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1.5 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 제3 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 비수 전해액은 제4 첨가제로서 프로프-1-엔-1,3-설톤(Prop-1-ene-1,3-sultone)을 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 제4 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 1 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 비수 전해액은 제5 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 및 1,3-프로판 설톤(PS) 중 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 유기용매는 환형 카보네이트계 용매 및 선형 카보네이트계 용매를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 13] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막; 및

청구항 1의 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 것인 리튬 이차전지:

[화학식 3]

$Li(Ni_aCo_bMn_cM_d)O_2$

상기 화학식 3에서,

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

a, b, c 및 d는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서,

$0.5\leq a<1$, $0<b\leq 0.3$, $0<c\leq 0.3$, $0\leq d\leq 0.05$, $a+b+c+d=1$이다.

[청구항 15] 청구항 14에 있어서,

상기 화학식 3의 a, b, c 및 d는 각각 $0.70\leq a\leq 0.95$, $0.025\leq b\leq 0.20$, $0.025\leq c\leq 0.20$, $0\leq d\leq 0.03$인 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/012236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 6/16(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 프로파길-1H-이미다졸-1-카르복실레이트(propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate), 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate), 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0089623 A (LG CHEM, LTD.) 27 July 2020 (2020-07-27) See claims 1, 7 and 10; paragraphs [0074], [0126], [0132], [0135], [0142], [0146], [0148], [0149], [0159] and [0183]; and example 1.	1-15
Y	KR 10-2012-0101414 A (SOLVAY FLUOR GMBH) 13 September 2012 (2012-09-13) See claims 1 and 4; and paragraphs [0004], [0042]-[0045], [0097], [0099] and [0100].	1-15
Y	KR 10-2016-0142338 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 12 December 2016 (2016-12-12) See claims 1 and 2; paragraphs [0020] and [0098]; and tables 2 and 4.	9,10
A	JP 6673225 B2 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 25 March 2020 (2020-03-25) See claims 1, 2 and 5-7.	1-15
A	US 2020-0251769 A1 (TESLA MOTORS CANADA ULC) 06 August 2020 (2020-08-06) See entire document.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 December 2021	**15 December 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/012236

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0089623 A	27 July 2020	CN 113614976 A	05 November 2021
		EP 3893312 A1	13 October 2021
		WO 2020-149678 A1	23 July 2020
KR 10-2012-0101414 A	13 September 2012	CN 102668232 A	12 September 2012
		CN 102668232 B	04 May 2016
		EP 2494648 A1	05 September 2012
		IN 3375DEN2012 A	23 October 2015
		JP 2013-508927 A	07 March 2013
		TW 201140902 A	16 November 2011
		US 2012-0214043 A1	23 August 2012
		WO 2011-051275 A1	05 May 2011
KR 10-2016-0142338 A	12 December 2016	CN 106170886 A	30 November 2016
		EP 3127181 A1	08 February 2017
		EP 3127181 A4	01 November 2017
		JP 2017-510045 A	06 April 2017
		US 2017-0025706 A1	26 January 2017
		WO 2015-153716 A1	08 October 2015
JP 6673225 B2	25 March 2020	US 2017-0373348 A1	28 December 2017
		WO 2016-104468 A1	30 June 2016
US 2020-0251769 A1	06 August 2020	CA 2992224 A1	31 January 2019
		CA 3071314 A1	07 February 2019
		CN 111149247 A	12 May 2020
		EP 3662532 A1	10 June 2020
		EP 3662532 A4	08 September 2021
		JP 2020-529718 A	08 October 2020
		KR 10-2020-0039705 A	16 April 2020
		US 2019-0036171 A1	31 January 2019
		US 2021-0175547 A1	10 June 2021
		WO 2019-025980 A1	07 February 2019

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/012236

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 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 6/16(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 프로파길-1H-이미다졸-1-카르복실레이트(propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate), 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate), 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0089623 A (주식회사 엔지화학) 2020.07.27 청구항 1, 7, 10; 단락 [0074], [0126], [0132], [0135], [0142], [0146], [0148], [0149], [0159], [0183]; 실시예 1	1-15
Y	KR 10-2012-0101414 A (솔베이 플루오르 게엠베하) 2012.09.13 청구항 1, 4; 단락 [0004], [0042]-[0045], [0097], [0099], [0100]	1-15
Y	KR 10-2016-0142338 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2016.12.12 청구항 1, 2; 단락 [0020], [0098]; 표 2, 4	9,10
A	JP 6673225 B2 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2020.03.25 청구항 1, 2, 5-7	1-15
A	US 2020-0251769 A1 (TESLA MOTORS CANADA ULC) 2020.08.06 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 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
2021년12월15일(15.12.2021)	**2021년12월15일(15.12.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	정다원
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/012236

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0089623 A	2020/07/27	CN 113614976 A	2021/11/05
		EP 3893312 A1	2021/10/13
		WO 2020-149678 A1	2020/07/23
KR 10-2012-0101414 A	2012/09/13	CN 102668232 A	2012/09/12
		CN 102668232 B	2016/05/04
		EP 2494648 A1	2012/09/05
		IN 3375DEN2012 A	2015/10/23
		JP 2013-508927 A	2013/03/07
		TW 201140902 A	2011/11/16
		US 2012-0214043 A1	2012/08/23
		WO 2011-051275 A1	2011/05/05
KR 10-2016-0142338 A	2016/12/12	CN 106170886 A	2016/11/30
		EP 3127181 A1	2017/02/08
		EP 3127181 A4	2017/11/01
		JP 2017-510045 A	2017/04/06
		US 2017-0025706 A1	2017/01/26
		WO 2015-153716 A1	2015/10/08
JP 6673225 B2	2020/03/25	US 2017-0373348 A1	2017/12/28
		WO 2016-104468 A1	2016/06/30
US 2020-0251769 A1	2020/08/06	CA 2992224 A1	2019/01/31
		CA 3071314 A1	2019/02/07
		CN 111149247 A	2020/05/12
		EP 3662532 A1	2020/06/10
		EP 3662532 A4	2021/09/08
		JP 2020-529718 A	2020/10/08
		KR 10-2020-0039705 A	2020/04/16
		US 2019-0036171 A1	2019/01/31
		US 2021-0175547 A1	2021/06/10
		WO 2019-025980 A1	2019/02/07