

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 11월 2일 (02.11.2023)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/211103 A1

- (51) 국제특허분류: C07C 317/18 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
C07C 317/24 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
C07C 317/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/005572
- (22) 국제출원일: 2023년 4월 24일 (24.04.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0050938 2022년 4월 25일 (25.04.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 천보 (CHUN BO.,LTD) [KR/KR]; 27459 충청북도 충주시 주덕읍 중원산업로 312, Chungcheongbuk-do (KR). 재단법인대구경북과학기술원 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 42988 대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 최현진 (CHOI, Hyeonjin); 16604 경기도 수원시 권선구 금호로 248, 608호, Gyeonggi-do (KR). 신미라 (SHIN, Mi Ra); 27459 충청북도 충주시 주덕읍 중원산업로 312, Chungcheongbuk-do (KR). 김경철 (KIM, Kyoung Chol); 27459 충청북도 충주시 주덕읍 중원산업로 312, Chungcheongbuk-do (KR). 박일성 (PARK, Yilsung); 16690 경기도 수원시 영통구 영통로 200번길 20, 101동 501호, Gyeonggi-do (KR). 이상율 (LEE, Sang Ryul); 27465 충청북도 충주시 중앙탑면 원양9길 15, 105동 902호, Chungcheongbuk-do (KR). 이호춘 (LEE, Hochun); 42778 대구광역시 달서구 월배로33길 117, 102동 307호, Daegu (KR). 한철희 (HAN, Cheolhee); 22651 인천광역시 서구 봉화로 60-17, 304동 804호, Incheon (KR).
- (74) 대리인: 유수미 (YU, Su Mi); 06604 서울특별시 서초구 서초대로51길 14, 503호 새길특허법률사무소, 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: FLUORINATED ALKYL SULFONE COMPOUND, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 불소화알킬 설펜 화합물, 이를 포함하는 이차전지용 비수 전해액 및 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides: a fluorinated solvent having a specific structure; a non-aqueous electrolyte for a secondary battery, including a lithium salt and the fluorinated solvent; and a secondary battery including the non-aqueous electrolyte. A sulfone-group-containing fluorinated ether or ester compound having a specific structure, according to the present invention, has low viscosity and excellent flame retardancy without deficient solubility of a lithium salt. Therefore, the sulfone-group-containing fluorinated ether or ester compound according to the present invention can be advantageously used as a solvent of a non-aqueous electrolyte for a secondary battery and, specifically can realize excellent battery characteristics and flame retardancy.

(57) 요약서: 본 발명은 특정 구조의 불소화 용제, 리튬염 및 상기 불소화 용제를 포함하는 이차전지용 비수 전해액 및 상기 비수 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 특정 구조의 설펜기 함유 불소화 에테르 또는 에스테르 화합물은 저점도이며, 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어나다. 따라서, 본 발명에 따른 설펜기 함유 불소화 에테르 또는 에스테르 화합물은 이차전지용 비수 전해액의 용제로서 유리하게 사용될 수 있으며, 특히 우수한 전지 특성과 난연성을 구현할 수 있다.



WO 2023/211103 A1

명세서

발명의 명칭: 불소화알킬 설펜 화합물, 이를 포함하는 이차전지용 비수 전해액 및 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 불소화알킬 설펜 화합물, 이를 포함하는 이차전지용 비수 전해액 및 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저점도이며, 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어난 불소화알킬 설펜 화합물, 및 이를 포함하여 전지 특성과 난연성이 우수한 이차전지용 비수 전해액 및 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이차전지, 구체적으로 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 설계가 용이하여 많은 휴대용 기기의 전원으로 채택되어 왔으며, 최근에는 전기자동차용 전원 및 대체 에너지 개발로 생산된 전기를 저장할 수 있는 전력저장용 전원으로서도 기대를 모으고 있다.
- [3] 리튬 이차전지는 양극(cathode)과 음극(anode), 전해액(electrolyte) 및 분리막(separator)으로 구성된다. 방전시 음극에서는 리튬 이온이 탈리되어 산화반응이 일어나고 양극에서는 리튬 이온이 삽입되어 환원반응이 일어난다. 충전시에는 양극에서 리튬 이온이 탈리되어 산화반응이 일어나고 음극에서 리튬 이온이 삽입되어 환원반응이 일어난다. 전해액은 전자에 대한 전도성은 없고 단지 이온 전도성만을 나타내며, 양극과 음극 사이에서 리튬 이온을 전달하는 역할을 한다.
- [4] 상기 전해액으로는 통상 비수용매 중에 리튬염 및 다양한 첨가제가 용해된 비수 전해액이 사용된다. 이때, 비수용매로는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트계 용제와, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등의 선형 카보네이트계 용제로 이루어지는 혼합용매를 주로 사용하고 있다.
- [5] 그러나, 이러한 유기용매는 가연성 물질로서 발화하기 쉽고, 리튬 이차전지의 안전성이 우려되는 문제점이 있다. 이에, 난연성 용제로서 불소화 카보네이트, 불소화 에스테르, 불소화 에테르 등을 사용하여 난연성을 증대시키는 방안이 검토되어 왔다[대한민국 공개특허 제10-2019-0021160호, 대한민국 공개특허 제10-2020-0080224호 및 대한민국 공개특허 제10-2018-0108928호 참조].
- [6] 이 중에서 불소화 에테르는 점도가 낮아서 저저항 특성에서 유리하나, LiPF₆ 등의 리튬염에 대한 용해도가 부족하다는 문제점이 있다.
- [7] 따라서, 저점도이며, 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어나고 전지 특성도 우수한 이차전지용 비수 전해액의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

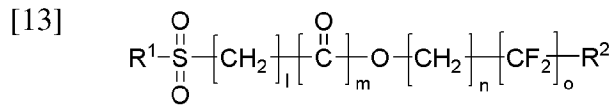
기술적 과제

- [8] 본 발명의 한 목적은 저점도이며, 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어난 불소화알킬 설펜 화합물을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 불소화알킬 설펜 화합물을 포함하여 전지 특성과 난연성이 우수한 이차전지용 비수 전해액을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 한편으로, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[12] [화학식 1]



[14] 상기 식에서,

[15] R^1 은 C_1 - C_4 의 알킬기 또는 아릴기이고,

[16] R^2 는 수소 원자 또는 불소 원자이며,

[17] 1 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고,

[18] m은 0 내지 1의 정수이며,

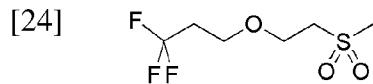
[19] o는 1 내지 10의 정수이다.

[20]

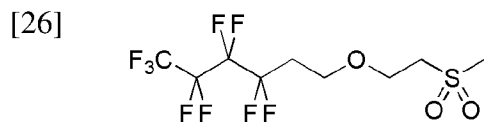
[21] 본 발명의 일 실시형태에서, R^1 은 C_1 - C_2 의 알킬기 또는 페닐기일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-13 중 어느 하나로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

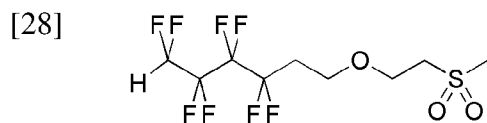
[23] [화학식 1-1]



[25] [화학식 1-2]

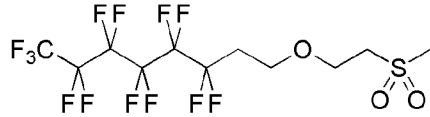


[27] [화학식 1-3]



[29] [화학식 1-4]

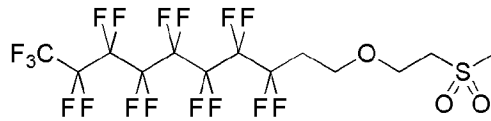
[30]



[31]

[화학식 1-5]

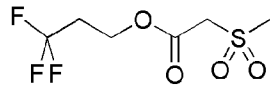
[32]



[33]

[화학식 1-6]

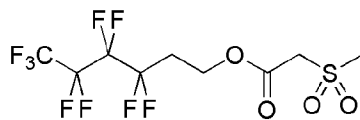
[34]



[35]

[화학식 1-7]

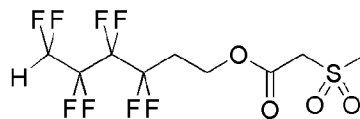
[36]



[37]

[화학식 1-8]

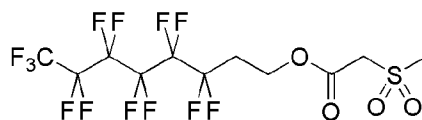
[38]



[39]

[화학식 1-9]

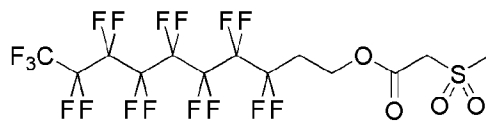
[40]



[41]

[화학식 1-10]

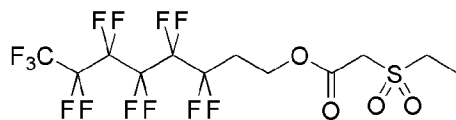
[42]



[43]

[화학식 1-11]

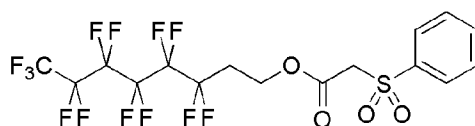
[44]



[45]

[화학식 1-12]

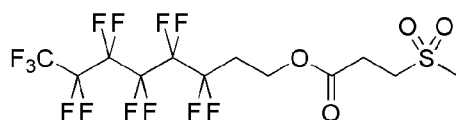
[46]



[47]

[화학식 1-13]

[48]



[49]

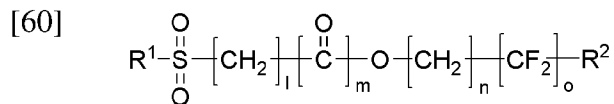
- [50] 다른 한편으로, 본 발명은 리튬염 및 용제로서 상기 화합물을 포함하는 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.
- [51] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차전지용 비수 전해액은 카보네이트계 용제를 더 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 카보네이트계 용제의 혼합비는 부피 기준으로 5:95 내지 80:20일 수 있다.
- [53]
- [54] 또 다른 한편으로, 본 발명은 상기 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [55] 본 발명에 따른 특정 구조의 설펜기 함유 불소화 에테르 또는 에스테르 화합물은 저점도이며, 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어나다. 따라서, 본 발명에 따른 설펜기 함유 불소화 에테르 또는 에스테르 화합물은 이차전지용 비수 전해액의 용제로서 유리하게 사용될 수 있으며, 특히 우수한 전지 특성과 난연성을 구현할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [57]
- [58] 본 발명의 일 실시형태는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다.
- [59] [화학식 1]



- [61] 상기 식에서,
- [62] R¹은 C₁-C₄의 알킬기 또는 아릴기이고,
- [63] R²는 수소 원자 또는 불소 원자이며,
- [64] 1 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고,
- [65] m은 0 내지 1의 정수이며,
- [66] o는 1 내지 10의 정수이다.

- [67]
- [68] 본 명세서에서 사용되는 C₁-C₄의 알킬기는 탄소수 1 내지 4개로 구성된 직쇄형 또는 분지형의 1가 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [69] 본 명세서에서 사용되는 아릴기는 아로메틱기와 헤테로아로메틱기 및 그들의 부분적으로 환원된 유도체를 모두 포함한다. 상기 아로메틱기는 5원 내지 15원의 단순 또는 융합 고리형이며, 헤테로아로메틱기는 산소, 황 또는 질소를 하나 이상 포함하는 아로메틱기를 의미한다. 대표적인 아릴기의 예로는 페닐, 나프틸, 피리디닐(pyridinyl), 푸라닐(furanyl), 티오펜일(thiophenyl), 인돌릴(indolyl),

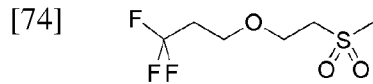
퀴놀리닐(quinolinyl), 이미다졸리닐(imidazoliny), 옥사졸릴(oxazolyl), 티아졸릴(thiazolyl), 테트라히드로나프틸 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[70]

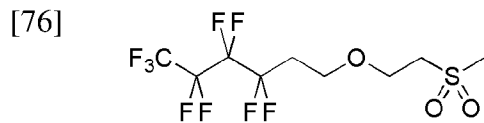
[71] 본 발명의 일 실시형태에서, R¹은 전지의 수명 특성면에서 바람직하기로 C₁-C₂의 알킬기 또는 페닐기일 수 있다.

[72] 바람직하기로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 난연성 및/또는 전지의 수명 특성면에서 하기 화학식 1-1 내지 1-13 중 어느 하나로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

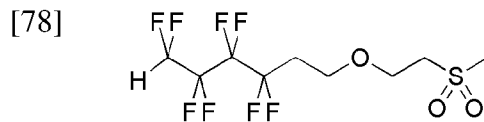
[73] [화학식 1-1]



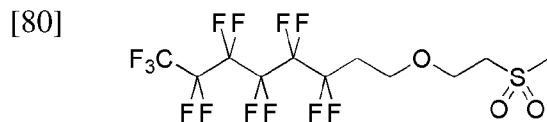
[75] [화학식 1-2]



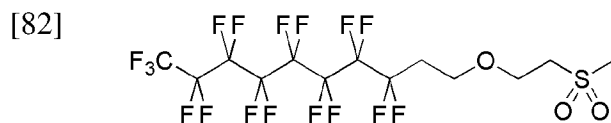
[77] [화학식 1-3]



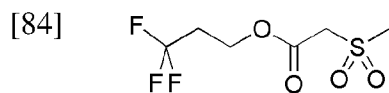
[79] [화학식 1-4]



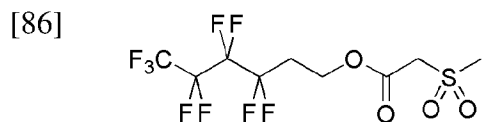
[81] [화학식 1-5]



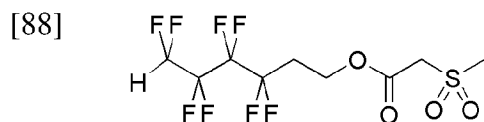
[83] [화학식 1-6]



[85] [화학식 1-7]

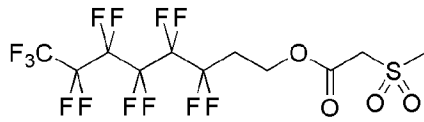


[87] [화학식 1-8]



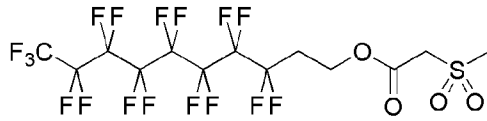
[89] [화학식 1-9]

[90]



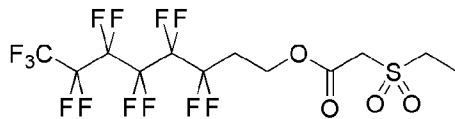
[91] [화학식 1-10]

[92]



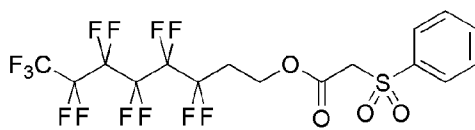
[93] [화학식 1-11]

[94]



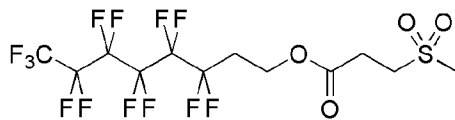
[95] [화학식 1-12]

[96]



[97] [화학식 1-13]

[98]

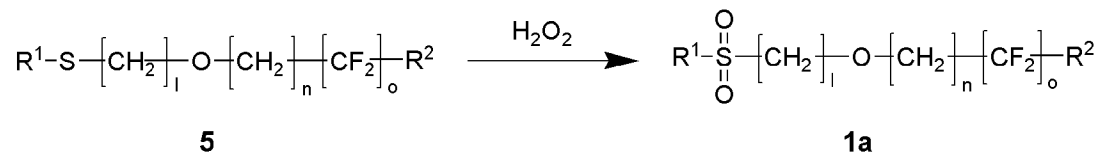
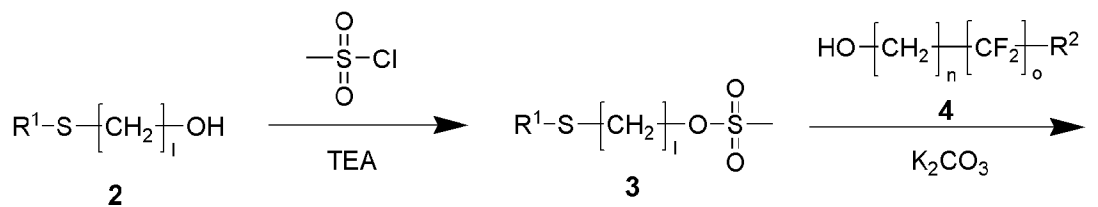


[99]

[100] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 하기 반응식 1 및 2에 나타내었다. 하기 반응식에 기재된 방법은 대표적으로 사용된 방법을 예시한 것일 뿐 반응시약, 반응조건 등은 경우에 따라 얼마든지 변경될 수 있다.

[101] [반응식 1]

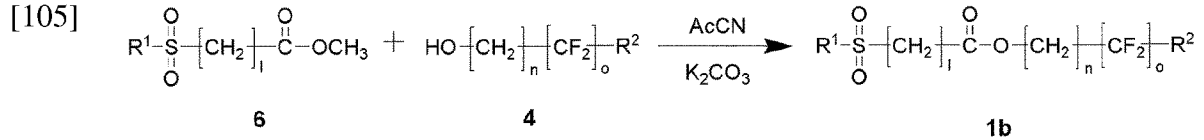
[102]



[103] 상기 화학식 1에서 m이 0인 화학식 1a로 표시되는 화합물의 경우, 상기 반응식 1과 같이 화학식 2로 표시되는 화합물을 트리에틸아민(TEA)과 같은 염기 존재 하에 메탄설폰닐클로라이드와 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 수득

한 후, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포타슘 카보네이트(K_2CO_3)와 같은 염기 존재 하에 화학식 4로 표시되는 화합물과 에테르화 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 얻은 다음, 이를 과산화수소(H_2O_2)와 같은 산화제를 이용하여 산화 반응시켜 제조할 수 있다.

[104] [반응식 2]



[106] 상기 화학식 1에서 m이 1인 화학식 1b로 표시되는 화합물의 경우, 상기 반응식 2와 같이 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 포타슘 카보네이트(K_2CO_3)와 같은 염기 존재 하에 반응시켜 제조할 수 있다.

[107]

[108] 본 발명의 일 실시형태는 리튬염 및 및 용제로서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 비수 전해액에 관한 것이다.

[109]

[110] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 불소화알킬 설펜에테르 화합물 또는 불소화알킬 설펜에스테르 화합물로서 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 뿐만 아니라 한쪽 말단이 설펜기이므로 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 불소화알킬 부분으로 인해 난연성이 뛰어나고, 설펜기가 음극에서 환원작용에 의해 불소 함유 피막 형성제 역할을 수행하여 전지 특성, 특히 수명 특성이 우수하다.

[111]

[112] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차전지용 비수 전해액은 카보네이트계 용제를 더 포함할 수 있다.

[113] 상기 카보네이트계 용제로는 환형 카보네이트계 용제 및 선형 카보네이트계 용제 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[114] 상기 환형 카보네이트계 용제로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등을 들 수 있다.

[115] 상기 선형 카보네이트계 용제로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 등을 들 수 있다.

[116] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 카보네이트계 용제의 혼합비는 부피 기준으로 5:95 내지 80:20, 바람직하게는 10:90 내지 70:30 일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 카보네이트계 용제의 혼합비에

서, 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 범위보다 적으면 점도가 높아지고, 난연성 효과가 감소할 수 있고, 상기 범위보다 많으면 용해도가 낮은 리튬염이 석출되어 전지 성능이 떨어질 수 있다.

[117]

[118] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차전지의 작동을 가능하게 하는 역할을 한다.

[119] 상기 리튬염으로는 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[120] 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2M 범위인 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위인 것이 더욱 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.1M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소할 수 있다.

[121]

[122] 본 발명의 일 실시형태는 상술한 비수 전해액을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[123] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있으며, 예를 들어 리튬 이온 이차전지일 수 있다.

[124] 상기 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막 및 상술한 비수 전해액을 포함한다.

[125]

[126] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 양극은 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 필요에 따라, 상기 양극 활물질층은 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.

[127] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄 중에서 선택되는 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

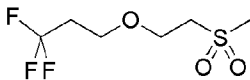
[128] 예를 들어, 상기 양극 활물질로는 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y1}\text{Co}_{y1}\text{O}_2$ ($0 < y1 < 1$), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y2}\text{Mn}_{y2}\text{O}_2$ ($0 < y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z1}\text{Co}_{z1}\text{O}_4$ ($0 < z1 < 2$), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ ($0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ ($0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속

(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2, q2, r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1, 0 < q2 < 1, 0 < r3 < 1, 0 < s2 < 1, p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등을 들 수 있다.

- [129] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 내지 98중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [130] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다.
- [131] 예를 들어, 상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄 산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [132] 상기 도전재는 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [133] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [134] 예를 들어, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 등이 사용될 수 있다.
- [135] 상기 바인더는 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [136]
- [137] 상기 양극은 당해 분야에 통상적으로 알려져 있는 제조방법에 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 압연하는 방법, 또는 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하는 방법 등을 통해 제조될 수 있다.
- [138] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [139] 상기 양극 집전체는 호일, 네트, 다공질체 등의 다양한 형태를 가질 수 있으며, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다.

- [140] 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.
- [141]
- [142] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은, 필요에 따라, 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [143] 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질 및/또는 실리콘계 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [144] 상기 탄소계 음극 활물질로는 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.
- [145] 상기 실리콘계 음극 활물질로는 예를 들면, 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_x, 여기서 $0 < x \leq 2$), 실리콘 탄화물(SiC) 및 Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 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, 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.
- [146] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [147] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [148] 예를 들어, 상기 도전재로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [149] 상기 도전재는 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다.
- [150] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 역할을 한다.

- [151] 예를 들어, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머, 술폰화-에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무 등이 사용될 수 있다.
- [152] 상기 바인더는 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가될 수 있다.
- [153] 상기 음극은 당해 분야에 통상적으로 알려져 있는 음극 제조방법에 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, 건조하는 방법 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리시켜 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [154] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [155] 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있으며, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다.
- [156] 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 있다.
- [157]
- [158] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 역할을 한다.
- [159] 상기 분리막으로는 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [160] 구체적으로, 상기 분리막으로는 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 대안적으로, 상기 분리막으로는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있다.
- [161] 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 μm 이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다.

- [162] 또한, 상기 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300 μm 범위일 수 있다.
- [163]
- [164] 상기 이차전지의 외형은 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 동일 수 있다.
- [165] 상기 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체에 본 발명의 비수 전해액을 주입하여 제조할 수 있다.
- [166] 상기 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [167]
- [168] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예, 비교예 및 실험예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- [169]
- [170] **합성예 1: 화학식 1-1로 표시되는 화합물의 합성**
- [171] [화학식 1-1]
- [172] 
- [173] 2-(메틸티오)에탄-1-올 (9.2g, 0.1mol)과 트리에틸아민 (20.2g, 0.2mol)을 메틸렌클로라이드 100mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 A를 준비하였다. 메탄설포닐클로라이드 (12.6g, 0.11mol)를 메틸렌클로라이드 50mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 B를 준비하였다. 준비된 용액 B를 적하 편셀을 이용하여 1시간 동안 상온에서 적가하였다. 적가 완료 후, 상온에서 추가적으로 2시간 교반 후, 증류수 200g을 반응 혼합물에 투입하고, 교반한 뒤, 메틸렌클로라이드 층을 분리하고, 증류하여 용제를 제거하여, 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol, 수율 90%)를 얻었다.
- [174] 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol)를 테트라히드로퓨란 (100mL)에 녹이고, 3,3,3-트리플루오로프로판-1-올 (11.4g, 0.1mol)과 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 이후, 반응 혼합물을 필터하여 고체를 제거하고, 잔존 용액을 증류 건조하여 용제를 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 50g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고 증류 건조하여 메틸(2-(3,3,3-트리플루오로프로폭시)에틸)설펜 (14.4g, 0.076mol)을 얻었다.
- [175] 메틸(2-(3,3,3-트리플루오로프로폭시)에틸)설펜 (14.4g, 0.076mol)을 아세트산 100g에 녹인 후, 1N 황산 수용액 10mL를 첨가하고, 과산화수소 (30% 수용액, 20g)를 첨가하여 상온에서 12시간 교반하였다. 가스크로마토그래피법을 이용하여 반응물이 모두 사라졌음을 확인한 후, 물 100g과 메틸렌클로라이드 100g을 투

입하여 추출한 다음, 얻어진 유기층을 NaHCO_3 포화 수용액으로 2회 수세하였다. 얻어진 유기층의 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (13.4g, 0.06mol)을 얻었다.

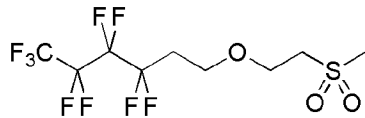
[176] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.93 (2H, triplet), 3.58 (2H, triplet), 3.35 (2H, triplet), 2.80 (3H, singlet), 1.98 (2H, multiplet).

[177]

[178] 합성예 2: 화학식 1-2로 표시되는 화합물의 합성

[179] [화학식 1-2]

[180]



[181] 2-(메틸티오)에탄-1-올 (9.2g, 0.1mol)과 트리에틸아민 (20.2g, 0.2mol)을 메틸렌클로라이드 100mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 A를 준비하였다. 메탄설포닐클로라이드 (12.6g, 0.11mol)를 메틸렌클로라이드 50mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 B를 준비하였다. 준비된 용액 B를 적하 편넬을 이용하여 1시간 동안 상온에서 적가하였다. 적가 완료 후, 상온에서 추가적으로 2시간 교반 후, 증류수 200g을 반응 혼합물에 투입하고, 교반한 뒤, 메틸렌클로라이드 층을 분리하고, 증류하여 용제를 제거하여, 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol, 수율 90%)를 얻었다.

[182] 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol)를 테트라히드로퓨란 (100mL)에 녹이고, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥산-1-올 (26.4g, 0.1mol)과 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 투입하고, 40°C 에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 이 후, 반응 혼합물을 필터하여 고체를 제거하고, 잔존 용액을 증류 건조하여 용제를 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 50g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고 증류 건조하여 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실)옥시)에틸)설펜 (25.7, 0.076mol)을 얻었다.

[183] 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실)옥시)에틸)설펜 (25.7g, 0.076mol)을 아세트산 100g에 녹인 후, 1N 황산 수용액 10mL를 첨가하고, 과산화수소 (30% 수용액, 20g)를 첨가하여 상온에서 12시간 교반하였다. 가스크로마토그래피법을 이용하여 반응물이 모두 사라졌음을 확인한 후, 물 100g과 메틸렌클로라이드 100g을 투입하여 추출한 다음, 얻어진 유기층을 NaHCO_3 포화 수용액으로 2회 수세하였다. 얻어진 유기층의 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (22.2g, 0.06mol)을 얻었다.

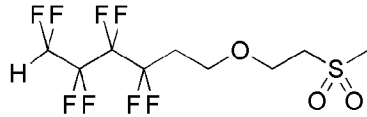
[184] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.93 (2H, triplet), 3.58 (2H, triplet), 3.35 (2H, triplet), 2.80 (3H, singlet), 1.76 (2H, multiplet).

[185]

[186] 합성예 3: 화학식 1-3로 표시되는 화합물의 합성

[187] [화학식 1-3]

[188]



[189] 2-(메틸티오)에탄-1-올 (9.2g, 0.1mol)과 트리에틸아민 (20.2g, 0.2mol)을 메틸렌클로라이드 100mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 A를 준비하였다. 메탄설포닐클로라이드 (12.6g, 0.11mol)를 메틸렌클로라이드 50mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 B를 준비하였다. 준비된 용액 B를 적하 펀넬을 이용하여 1시간 동안 상온에서 적가하였다. 적가 완료 후, 상온에서 추가적으로 2시간 교반 후, 증류수 200g을 반응 혼합물에 투입하고, 교반한 뒤, 메틸렌클로라이드 층을 분리하고, 증류하여 용제를 제거하여, 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol, 수율 90%)를 얻었다.

[190] 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol)를 테트라히드로퓨란 (100mL)에 녹이고, 3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로헥산-1-올 (24.6g, 0.1mol)과 K₂CO₃ (13.8g, 0.1mol)를 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 이 후, 반응 혼합물을 필터하여 고체를 제거하고, 잔존 용액을 증류 건조하여 용제를 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 50g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고 증류 건조하여 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로헥실)옥시)에틸)설판 (24.3, 0.076mol)을 얻었다.

[191] 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로헥실)옥시)에틸)설판 (24.3, 0.076mol)을 아세트산 100g에 녹인 후, 1N 황산 수용액 10mL를 첨가하고, 과산화수소 (30% 수용액, 20g)를 첨가하여 상온에서 12시간 교반하였다. 가스 크로마토그래피법을 이용하여 반응물이 모두 사라졌음을 확인한 후, 물 100g과 메틸렌클로라이드 100g을 투입하여 추출한 다음, 얻어진 유기층을 NaHCO₃ 포화 수용액으로 2회 수세하였다. 얻어진 유기층의 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (21.1g, 0.06mol)을 얻었다.

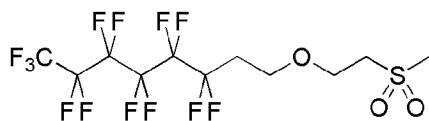
[192] ¹H NMR (CDCl₃): 6.46 (1H, multiplet), 3.93 (2H, triplet), 3.58 (2H, triplet), 3.35 (2H, triplet), 2.80 (3H, singlet), 1.76 (2H, multiplet).

[193]

[194] 합성예 4: 화학식 1-4로 표시되는 화합물의 합성

[195] [화학식 1-4]

[196]



[197] 2-(메틸티오)에탄-1-올 (9.2g, 0.1mol)과 트리에틸아민 (20.2g, 0.2mol)을 메틸렌클로라이드 100mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 A를 준비하였다. 메탄설포닐클로라이드 (12.6g, 0.11mol)를 메틸렌클로라이드 50mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 B를 준비하였다. 준비된 용액 B를 적하 펀넬을 이

용하여 1시간 동안 상온에서 적가하였다. 적가 완료 후, 상온에서 추가적으로 2시간 교반 후, 증류수 200g을 반응 혼합물에 투입하고, 교반한 뒤, 메틸렌클로라이드 층을 분리하고, 증류하여 용제를 제거하여, 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol, 수율 90%)를 얻었다.

[198] 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol)를 테트라히드로퓨란 (100mL)에 녹이고, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥탄-1-올 (36.4g, 0.1mol)과 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 이 후, 반응 혼합물을 필터하여 고체를 제거하고, 잔존 용액을 증류 건조하여 용제를 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 50g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고 증류 건조하여 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)옥시)설판 (33.3, 0.076mol)을 얻었다.

[199] 메틸(2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)옥시)설판 (33.3, 0.076mol)을 아세트산 100g에 녹인 후, 1N 황산 수용액 10mL를 첨가하고, 과산화수소 (30% 수용액, 20g)를 첨가하여 상온에서 12시간 교반하였다. 가스크로마토그래피법을 이용하여 반응물이 모두 사라졌음을 확인한 후, 물 100g과 메틸렌클로라이드 100g을 투입하여 추출한 다음, 얻어진 유기층을 $NaHCO_3$ 포화 수용액으로 2회 수세하였다. 얻어진 유기층의 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (28.2g, 0.06mol)을 얻었다.

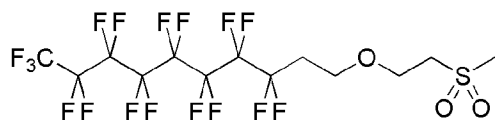
[200] 1H NMR ($CDCl_3$): 3.93 (2H, triplet), 3.58 (2H, triplet), 3.35 (2H, triplet), 2.80 (3H, singlet), 1.76 (2H, multiplet).

[201]

[202] 합성예 5: 화학식 1-5로 표시되는 화합물의 합성

[203] [화학식 1-5]

[204]



[205] 2-(메틸티오)에탄-1-올 (9.2g, 0.1mol)과 트리에틸아민 (20.2g, 0.2mol)을 메틸렌클로라이드 100mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 A를 준비하였다. 메탄설포닐클로라이드 (12.6g, 0.11mol)를 메틸렌클로라이드 50mL에 투입하고, 상온에서 30분 교반하여 용액 B를 준비하였다. 준비된 용액 B를 적하 편셀을 이용하여 1시간 동안 상온에서 적가하였다. 적가 완료 후, 상온에서 추가적으로 2시간 교반 후, 증류수 200g을 반응 혼합물에 투입하고, 교반한 뒤, 메틸렌클로라이드 층을 분리하고, 증류하여 용제를 제거하여, 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol, 수율 90%)를 얻었다.

[206] 2-(메틸티오)에틸 메탄설포네이트 (15.3g, 0.09mol)를 테트라히드로퓨란 (100mL)에 녹이고, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데칸-1-올 (46.4g, 0.1mol)과 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 이 후, 반응 혼합물을 필터하여 고체를 제거하고, 잔존 용액

을 증류 건조하여 용제를 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 50g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고 증류 건조하여 (2-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실)옥시)에틸)(메틸)설펜 (40.9, 0.076mol)을 얻었다.

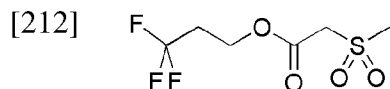
[207] (2-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실)옥시)에틸)(메틸)설펜 (40.9, 0.076mol)을 아세트산 100g에 녹인 후, 1N 황산 수용액 10mL를 첨가하고, 과산화수소 (30% 수용액, 20g)를 첨가하여 상온에서 12시간 교반하였다. 가스크로마토그래피법을 이용하여 반응물이 모두 사라졌음을 확인한 후, 물 100g과 메틸렌클로라이드 100g을 투입하여 추출한 다음, 얻어진 유기층을 NaHCO_3 포화 수용액으로 2회 수세하였다. 얻어진 유기층의 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (34.2g, 0.06mol)을 얻었다.

[208] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.74 (2H, triplet), 3.35 (2H, triplet), 2.54 (2H, singlet), 2.07 (3H, singlet), 1.76 (2H, multiplet).

[209]

[210] **합성예 6: 화학식 1-6로 표시되는 화합물의 합성**

[211] [화학식 1-6]



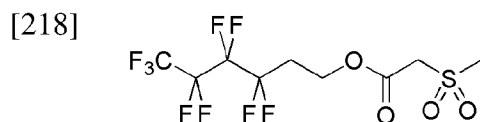
[213] 메틸 2-(메틸설펜)아세테이트 (15.2g, 0.1mol), 3,3,3-트리플루오로프로판-1-올 (12.5g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세토니트릴 100mL에 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(메틸설펜)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (21.7g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

[214] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.91 (3H, singlet), 2.09 (2H, multiplet).

[215]

[216] **합성예 7: 화학식 1-7로 표시되는 화합물의 합성**

[217] [화학식 1-7]



[219] 메틸 2-(메틸설펜)아세테이트 (15.2g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6-노나플루오로헥산-1-올 (29.0g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세토니트릴 100mL에 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(메틸설펜)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다

음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (35.7g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

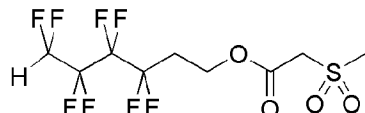
[220] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.91 (3H, singlet), 1.87 (2H, multiplet).

[221]

[222] **합성예 8: 화학식 1-8로 표시되는 화합물의 합성**

[223] [화학식 1-8]

[224]



[225] 메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트 (15.2g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6-옥타플루오로헥산-1-올 (27.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세토니트릴 100mL에 투입하고, 40°C 에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (34.1g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

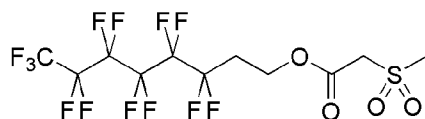
[226] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6.46(1H, multiplet), 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.91 (3H, singlet), 1.87 (2H, multiplet).

[227]

[228] **합성예 9: 화학식 1-9로 표시되는 화합물의 합성**

[229] [화학식 1-9]

[230]



[231] 메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트 (15.2g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-트리데카플루오로옥탄-1-올 (40.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세토니트릴 100mL에 투입하고, 40°C 에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (45.0g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

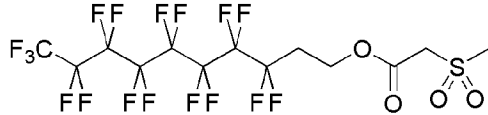
[232] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.91 (3H, singlet), 1.87 (2H, multiplet).

[233]

[234] **합성예 10: 화학식 1-10로 표시되는 화합물의 합성**

[235] [화학식 1-10]

[236]



[237]

메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트 (15.2g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데칸-1-올 (51.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol) 를 아세트니트릴 100mL에 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(메틸설포닐)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (54.3g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

[238]

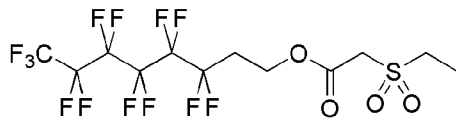
1H NMR ($CDCl_3$): 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.91 (3H, singlet), 1.87 (2H, multiplet).

[239]

[240] 합성예 11: 화학식 1-11로 표시되는 화합물의 합성

[241] [화학식 1-11]

[242]



[243]

메틸 2-(에틸설포닐)아세테이트 (16.6g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥탄-1-올 (40.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세트니트릴 100mL에 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(에틸설포닐)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (46.3g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

[244]

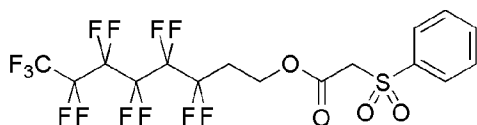
1H NMR ($CDCl_3$): 4.56 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 2.94 (2H, multiplet), 1.87 (2H, multiplet), 1.22 (3H, triplet).

[245]

[246] 합성예 12: 화학식 1-12로 표시되는 화합물의 합성

[247] [화학식 1-12]

[248]



[249]

메틸 2-(페닐설포닐)아세테이트 (21.4g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥탄-1-올 (40.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세트니트릴 100mL에 투입하고, 40°C에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 2-(페닐설포닐)아세테이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로

로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (50.8g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

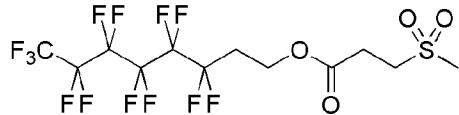
[250] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.92 (1H, doublet), 7.78 (1H, triplet), 7.63 (1H, triplet), 4.46 (2H, singlet), 4.13 (2H, triplet), 1.87 (2H, multiplet).

[251]

[252] **합성예 13: 화학식 1-13으로 표시되는 화합물의 합성**

[253] [화학식 1-13]

[254]



[255] 메틸 3-(메틸설포닐)프로파노에이트 (16.6g, 0.1mol), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥탄-1-올 (40.1g, 0.11mol) 및 K_2CO_3 (13.8g, 0.1mol)를 아세트니트릴 100mL에 투입하고, 40°C 에서 24시간 교반하였다. 이후, 가스크로마토그래피법으로 원료인 메틸 3-(메틸설포닐)프로파노에이트가 모두 사라짐을 확인한 후, 상온으로 냉각한 다음, 필터하여 고체를 제거하고, 용제를 증류 제거하였다. 그 다음, 잔류물을 메틸렌클로라이드 100g과 증류수 100g을 이용하여 추출하고, 유기용매를 증류 제거하여 표제 화합물 (46.3g, 0.093mol, 수율 93%)을 얻었다.

[256] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 4.13 (2H, triplet), 3.80 (2H, triplet), 2.80 (3H, singlet), 2.63 (2H, triplet), 1.87 (2H, multiplet).

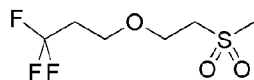
[257]

[258] **실시예 1: 비수 전해액의 제조**

[259] 에틸렌카보네이트(EC)와 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 부피비 3:7의 비율로 혼합하였다. 상기 혼합액에 리튬염으로서 LiPF_6 을 1.0mol/L의 농도로 혼합하여 1M LiPF_6/EC :화학식 1-1 비수 전해액을 제조하였다.

[260] [화학식 1-1]

[261]



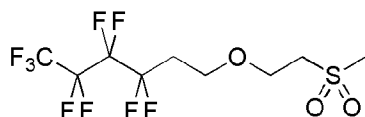
[262]

[263] **실시예 2: 비수 전해액의 제조**

[264] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF_6/EC :화학식 1-2 비수 전해액을 제조하였다.

[265] [화학식 1-2]

[266]



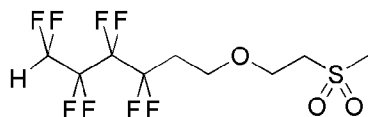
[267]

[268] 실시예 3: 비수 전해액의 제조

[269] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-3 비수 전해액을 제조하였다.

[270] [화학식 1-3]

[271]



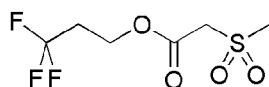
[272]

[273] 실시예 4: 비수 전해액의 제조

[274] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-6으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-6 비수 전해액을 제조하였다.

[275] [화학식 1-6]

[276]



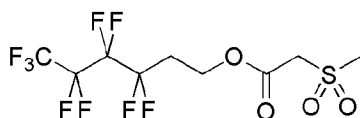
[277]

[278] 실시예 5: 비수 전해액의 제조

[279] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-7로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-7 비수 전해액을 제조하였다.

[280] [화학식 1-7]

[281]



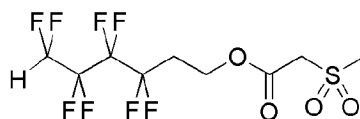
[282]

[283] 실시예 6: 비수 전해액의 제조

[284] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-8로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-8 비수 전해액을 제조하였다.

[285] [화학식 1-8]

[286]



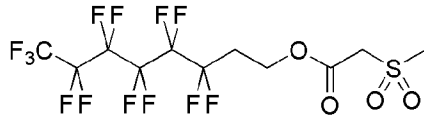
[287]

[288] 실시예 7: 비수 전해액의 제조

[289] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-9로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-9 비수 전해액을 제조하였다.

[290] [화학식 1-9]

[291]



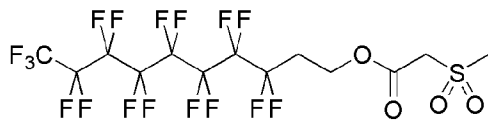
[292]

[293] **실시예 8: 비수 전해액의 제조**

[294] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 1-10으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 1-10 비수 전해액을 제조하였다.

[295] [화학식 1-10]

[296]



[297]

[298] **비교예 1: 비수 전해액의 제조**

[299] 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 부피비로 3:7의 비율로 혼합하였다. 상기 혼합액에 리튬염으로서 LiPF₆을 1.0mol/L의 농도로 혼합하고, 첨가제로서 1wt% 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 혼합하여 1M LiPF₆/EC:EMC + 1wt% FEC 비수 전해액을 제조하였다.

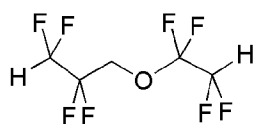
[300]

[301] **비교예 2: 비수 전해액의 제조**

[302] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신에 하기 화학식 a로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 1M LiPF₆/EC:화학식 a 비수 전해액을 제조하였다.

[303] [화학식 a]

[304]



[305]

[306] **비교예 3: 비수 전해액의 제조**

[307] 리튬염으로서 LiPF₆을 1.0mol/L의 농도로 혼합하는 대신 1.5 mol/L의 농도로 혼합하는 것을 제외하고, 상기 비교예 2와 동일하게 수행하였다.

[308]

[309] **실험예 1:**

- [310] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 비수 전해액 중의 리튬염 용해도 평가를 다음과 같이 수행하였다. 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 비수 전해액을 이용하여 다음과 같이 이차전지를 제조하였으며, 이때의 초기직류저항, 용량유지율 및 발화특성을 하기와 같은 방법으로 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [311]
- [312] <이차전지의 제조>
- [313] 양극 활성 물질로서 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.463}\text{Ni}_{0.203}\text{Co}_{0.203}\text{O}_2$ ($0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.7\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), 음극 활성 물질로서 흑연(graphite) 및 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 비수 전해액을 포함한 리튬 이차전지(코인셀)를 제작한 후, 0.2C로 충전전압을 4.5V으로 하는 3.0-4.5V 전압구간에서 충전과 방전을 실시하여 화성공정을 진행하였다.
- [314]
- [315] **(1) 리튬염 용해도**
- [316] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 비수 전해액을 상온(25°C)에서 24시간 동안 방치한 후 용해되지 않은 석출물의 발생 유무를 육안으로 관찰하여 하기 평가 기준에 따라 용해도를 평가하였다.
- [317] <평가 기준>
- [318] ○: 석출물이 발생하지 않음
- [319] △: 석출물 침전이 발생하지 않으나, 헤이즈(haze)가 관찰됨
- [320] x: 석출물 침전이 발생함
- [321]
- [322] **(2) 초기직류저항 (direct current-internal resistance, DC-IR)**
- [323] 이차전지를 만충전상태에서 0.2C의 정전류로 SOC 50%까지 방전하고, 1시간 휴지시간을 준 후에, 10초간 1.5C 정전류로 방전하였다. 다음 과정으로 40초간 휴지시간을 준 후에, 1.125C 정전류로 충전하였다. 초기 직류 저항 (DC-IR, R_{dis})은 방전 데이터로부터 하기 수학적 식 1로 계산하였다.
- [324] [수학적 식 1]
- [325] $R_{\text{dis}} = \Delta V / I$
- [326] 상기 식에서, ΔV 는 OCV_{dis} (10초 방전이 시작되기 직전의 전압)- V_{dis} (10초 방전 종료 전압)을 나타내며, I 는 방전시 전류값이다.
- [327]
- [328] **(3) 용량유지율**
- [329] 상기 이차전지를 상온(25°C)에서 4.5V까지 1C 충전, 2.75V 1C 방전 후, 4.2V까지 1C 충전, 2.75V 1C 방전을 500 사이클 진행하여 첫번째 사이클에서의 방전용량과 500번째 사이클에서의 방전용량을 비교하여 하기 수학적 식 2에 따라 용량유지율(%)을 평가하였다.
- [330] [수학적 식 2]

[331] 용량유지율[%]=[500번째 사이클에서의 방전용량/1번째 사이클에서의 방전용량]×100

[332]

[333] **(4) 발화특성**

[334] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 비수 전해액에 토치를 이용하여 불을 붙인 후 토치를 제거한 후부터 소화될 때까지 시간을 측정하여 비수 전해액의 무게당 초 단위 자기소화시간 (self-extinguishing time (SET), sg⁻¹)을 측정하였고, 동일한 테스트를 4회 이상 반복하여 평균 SET 값을 얻었다. 하기 평가 기준에 따라 비수 전해액의 발화특성을 평가하였다.

[335] <평가 기준>

[336] 불연성: SET 값이 6 sg⁻¹ 미만임

[337] 난연성: SET 값이 6 내지 20 sg⁻¹ 임

[338] 가연성: SET 값이 20 sg⁻¹ 초과임

[339]

[340] [표1]

	리튬염 용해도	초기직류저항 (DC-IR) (mΩ)	용량유지율(%)	발화특성
실시예 1	○	30.22	70.4	난연성
실시예 2	○	28.28	71.2	난연성
실시예 3	○	29.23	68.4	난연성
실시예 4	○	28.13	69.2	난연성
실시예 5	○	29.48	68.9	난연성
실시예 6	○	27.50	72.5	난연성
실시예 7	○	30.63	71.6	난연성
실시예 8	○	32.49	65.4	난연성
비교예 1	○	45.23	62.2	가연성
비교예 2	△	33.06	49.5	난연성
비교예 3	×	31.05	48.4	난연성

[341] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 용제로서 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 8의 비수 전해액은 리튬염에 대한 용해도가 부족하지 않으면서도 난연성이 뛰어나고 전지 특성도 우수한 것을 확인할 수 있다.

[342] 반면, 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하지 않은 비교예 1 내지 3의 비수 전해액은 1.5 mol/L 수준 이상으로 리튬염을 용해시키지 못하거나 가연성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[343]

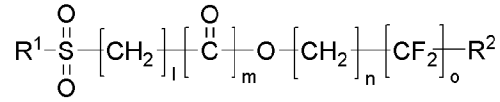
[344] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[345] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

R¹은 C₁-C₄의 알킬기 또는 아릴기이고,

R²는 수소 원자 또는 불소 원자이며,

l 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고,

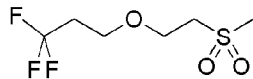
m은 0 내지 1의 정수이며,

o는 1 내지 10의 정수이다.

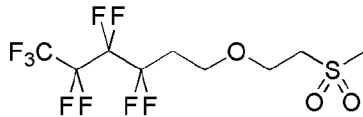
[청구항 2] 제1항에 있어서, R¹은 C₁-C₂의 알킬기 또는 페닐기인 화합물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-13 중 어느 하나로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것인 화합물:

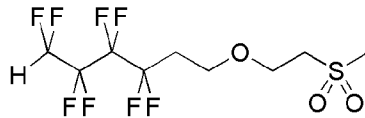
[화학식 1-1]



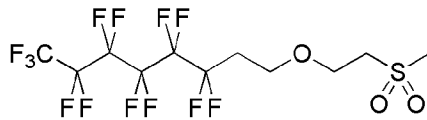
[화학식 1-2]



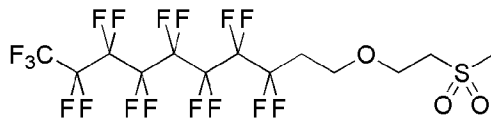
[화학식 1-3]



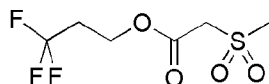
[화학식 1-4]



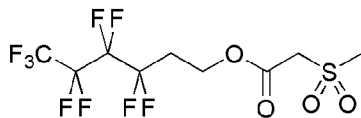
[화학식 1-5]



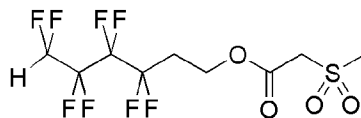
[화학식 1-6]



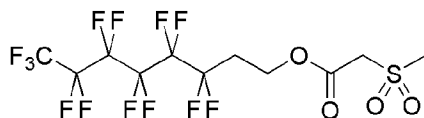
[화학식 1-7]



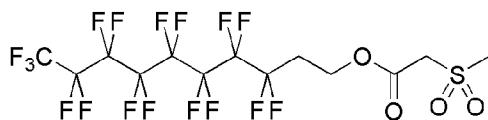
[화학식 1-8]



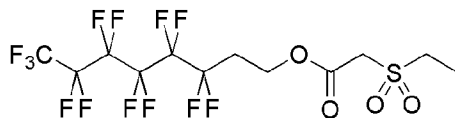
[화학식 1-9]



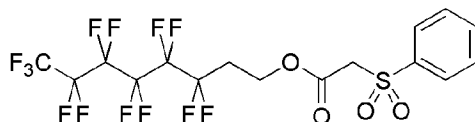
[화학식 1-10]



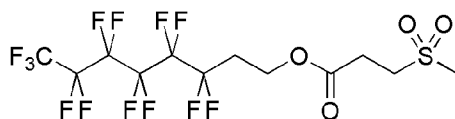
[화학식 1-11]



[화학식 1-12]



[화학식 1-13]



- [청구항 4] 리튬염 및 용제로서 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 카보네이트계 용제를 더 포함하는 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 카보네이트계 용제의 혼합비는 부피 기준으로 5:95 내지 80:20인 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 7] 제4항에 따른 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 317/18(2006.01)i; C07C 317/24(2006.01)i; C07C 317/14(2006.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C 317/18(2006.01); C07C 315/04(2006.01); C07C 67/14(2006.01); C07C 69/63(2006.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(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: 불소화알킬 설펜(fluorinated alkyl sulfone), 용제(solvent), 비수전해액(non-aqueous electrolyte), 이차전지(secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUE, Z. et al. Synthesis and physical properties of new fluoroether sulfones. Journal of fluorine chemistry. 2018, vol. 216, pp. 118-123. See abstract; pages 118 and 122, right column; figure 2; and tables 1-2.	1-7
X	Chemical Abstract compound. STN Next. RN 1878044-76-8 (Entered STN: 02 March 2016). See the structures.	1-2
X	Chemical Abstract compound. STN Next. RN 1864391-36-5 (Entered STN: 11 February 2016). See the structures.	1-2
X	CN 103755604 A (HUNAN NONFERROUS CHENZHOU FLUORIDE CHEMICAL CO., LTD.) 30 April 2014 (2014-04-30) See claims 1-4 and 6-10; and paragraphs [0081]-[0083].	1-7
A	JP 2019-169305 A (TOMIYAMA PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) See entire document.	1-7
<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 07 August 2023		Date of mailing of the international search report 07 August 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005572

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0141870 A1 (CHEN, X. et al.) 07 June 2012 (2012-06-07) See entire document.	1-7
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/005572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103755604	A	30 April 2014	CN	103755604	B	06 April 2016
JP	2019-169305	A	03 October 2019	None			
US	2012-0141870	A1	07 June 2012	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07C 317/18(2006.01)i; C07C 317/24(2006.01)i; C07C 317/14(2006.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07C 317/18(2006.01); C07C 315/04(2006.01); C07C 67/14(2006.01); C07C 69/63(2006.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(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: 불소화알킬 설펜(fluorinated alkyl sulfone), 용제(solvent), 비수전해액(non-aqueous electrolyte), 이차전지(secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YUE, Z. 등, "Synthesis and physical properties of new fluoroether sulfones", Journal of fluorine chemistry, 2018, 216권, 페이지 118-123 초록; 페이지 118, 122, 오른쪽 컬럼; 도면 2; 표 1-2	1-7
X	Chemical Abstract 화합물, STN Next RN 1878044-76-8 (Entered STN: 2016.03.02) 구조 참조	1-2
X	Chemical Abstract 화합물, STN Next RN 1864391-36-5 (Entered STN: 2016.02.11) 구조 참조	1-2
X	CN 103755604 A (HUNAN NONFERROUS CHENZHOU FLUORIDE CHEMICAL CO., LTD.) 2014.04.30 청구항 1-4, 6-10; 단락 [0081]-[0083]	1-7
A	JP 2019-169305 A (TOMIYAMA PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 2019.10.03 전문	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년08월07일(07.08.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년08월07일(07.08.2023)
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

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2012-0141870 A1 (CHEN, X. 등) 2012.06.07 전문	1-7

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 103755604 A	2014/04/30	CN 103755604 B	2016/04/06
JP 2019-169305 A	2019/10/03	없음	
US 2012-0141870 A1	2012/06/07	없음	