(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 3 월 11 일 (11.03.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/045530 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *C07F 9/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *C07F 9/09* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/011861

(22) 국제출원일: 2020 년 9 월 3 일 (03.09.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0109724 2019 년 9 월 4 일 (04.09.2019) KR
10-2020-0017459 2020 년 2 월 13 일 (13.02.2020) KR

(71) 출원인: 동우 화인켐 주식회사 (**DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.**) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: **송관욱 (SONG, Kwan-Wook)**; 17870 경기도 평택시 용죽1로 33, 1108동 802호., Gyeonggi-do (KR). **정경문 (JUNG, Kyoung-Moon)**; 57027 전라남도 영광군 백수읍 백수로15길 43, Jeollanam-do (KR). **이상진 (LEE, Sang-Jin)**; 17937 경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-20, 104동 1302호., Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM)**; 06296 서울시 강남구 논현로38길 12, 한양빌딩, 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 2021/045530 A1

(54) **Title:** ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

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

(57) **Abstract:** The present invention pertains to: an electrolyte for a lithium secondary battery; and a lithium secondary battery including same. An electrolyte for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery including same according to the present invention exhibit flame retardancy, and thus have the advantage of being able to impart excellent reliability. The lithium secondary battery exhibits high output performance and has excellent lifespan characteristics, high-temperature stability, and high-temperature voltage protection stability, and thus has the advantage of high battery reliability.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 난연성을 나타내기 때문에, 우수한 신뢰성의 부여가 가능한 이점이 있으며, 고출력 성능이 발휘되고, 우수한 수명특성, 고온 안정성 및 고온 전압 보존 안정성을 가짐으로써, 전지의 신뢰성이 높은 이점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 이들의 전력원으로 고에너지 밀도를 갖는 이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[4] 상기 이차전지로는 니켈-카드뮴 전지, 니켈-메탈 하이드라이드 전지, 니켈-수소 전지, 리튬 이차전지 등을 들 수 있으며, 이 중에서 기존의 알칼리 수용액을 사용하는 전지보다 2 배 이상 높은 방전 전압을 나타낼 뿐만 아니라, 단위 중량 당 에너지 밀도가 높고 급속 충전이 가능한 리튬 이차전지에 대한 연구가 대두되고 있다.

[5] 일반적으로 리튬 이차전지는 리튬이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 양극과 음극 사이에 비수 전해질을 충전시켜 제조하며, 리튬이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응 및 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[6] 한편, 리튬 이차전지의 용량 향상을 위해서는 내부 저항이 작아야 하지만, 전지의 안전성 측면에서는 내부 저항이 클수록 유리하다. 리튬 이차전지의 용량 및 안전성은, 전해질 염 등의 용질과 비수계 유기용매의 조합으로 이루어지는 상기 비수 전해질의 성질과 밀접하게 관련되어 있다.

[7] 일반적으로, 리튬 이차전지용 전해질의 첨가제로서 $LiSO_2$, $LiPO_2F_2$와 같은 리튬계 첨가제를 통상적으로 사용하고 있는데, 종래의 리튬계 첨가제의 경우 용해성이 다소 낮아 전해질 제조시 과량을 사용할 경우, 전해질에서 첨가제가 석출되는 문제점이 있다.

[8] 이에, 일본 공개특허 제2004-031079호는 비수 전해액 2차 전지에 관한 것으로서, 양극, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 재료를 포함한 음극 및 비수용매와 리튬염을 포함한 비수전해액을 구비한 비수전해액 이차전지로서, 상기 비수 전해액이 식(1):$M(PO_2F_2)_x$(식 중, M는 절대온도 0도에서의 불소 원자와의 결합 해리 에너지가 560 $kJmol^{-1}$ 이하의 금속 원자이거나 또는 $N(R)_4$ (여기서 R는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 각각 탄소수 1~12의 유기기 또는 수소 원자이며 서로 직접 또는 질소 원자를 통해 결합해 고리를 형성할 수 있다)로서, M가 금속 원자의 경우, x는 금속 원자 M의 가수이며 1 이상의

정수이며 M가 $N(R)_4$의 경우, x는 1이다)로 표시되는 디플루오로인산염을 함유하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지를 제안하였다.

[9] 그러나, 상기 문헌의 경우 비수전해질의 신뢰성이 낮을 뿐 아니라, 이로 인하여 리튬 이차전지에 적용시 리튬 이차전지의 내구성 또한 낮아지는 문제가 다소 발생하고 있다.

[10] 그러므로, 신뢰성이 우수하면서 용해성이 좋은 화합물, 구체적으로 리튬 이차전지용 전해질로서 사용하는 경우 우수한 성능을 나타내는 화합물의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 신뢰성이 우수하고, 고출력 성능의 부여가 가능한 리튬 이차전지용 전해질을 제공하고자 한다.

[13] 또한, 본 발명은 상온 수명 특성, 고온 안정성, 고온 전압 보존 안정성 과 같은 신뢰성이 우수한 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

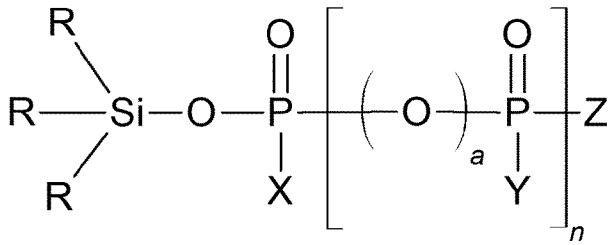
[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공한다.

[16] [화학식 1]

[17]



[18] 상기 화학식 1에서,

[19] X는 할로겐 또는 -OM이고,

[20] Y는 서로 독립적으로 할로겐, -OM 또는 $-OPOZ_2$이며,

[21] Z는 서로 독립적으로 할로겐, $-OSiR_3$ 또는 -OM이며,

[22] R은 서로 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기 또는 알릴기이고,

[23] M은 서로 독립적으로 리튬, 나트륨 또는 칼륨이며,

[24] a는 0 또는 1이며,

[25] n은 0 내지 6의 정수이다.

[26] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 난연성을 나타내기 때문에, 우수한 신뢰성의 부여가 가능한 이점이 있다.

[29] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 고출력 성능이 발휘되고, 우수한 수명특성, 고온 안정성 및 고온 전압 보존 안정성을 가짐으로써, 전지의 신뢰성이 높은 이점이 있다.

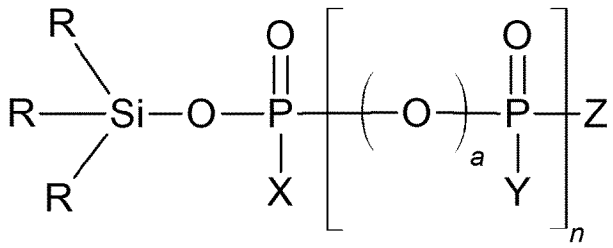
[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 및 상기 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[32] [화학식 1]

[33]



[34] 상기 화학식 1에서,

[35] X는 할로겐 또는 -OM이고,

[36] Y는 서로 독립적으로 할로겐, -OM 또는 -$OPOZ_2$이며,

[37] Z는 서로 독립적으로 할로겐, -$OSiR_3$ 또는 -OM이며,

[38] R은 서로 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기 또는 알릴기이고,

[39] M은 서로 독립적으로 리튬, 나트륨 또는 칼륨이며,

[40] a는 0 또는 1이며,

[41] n은 0 내지 6의 정수이다.

[42]

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[44] 본 발명에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

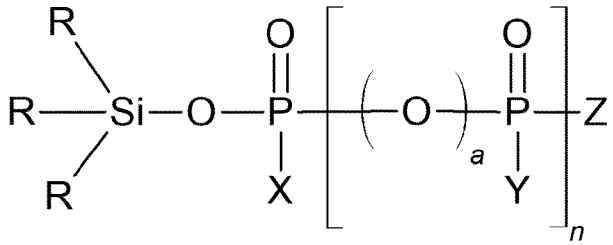
[45]

[46] **<리튬 이차전지용 전해질>**

[47] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공한다.

[48] [화학식 1]

[49]



[50] 상기 화학식 1에서,

[51] X는 할로겐 또는 -OM이고,

[52] Y는 서로 독립적으로 할로겐, -OM 또는 $-OPOZ_2$이며,

[53] Z는 서로 독립적으로 할로겐, $-OSiR_3$ 또는 -OM이며,

[54] R은 서로 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기 또는 알릴기이고,

[55] M은 서로 독립적으로 리튬, 나트륨 또는 칼륨이며,

[56] a는 0 또는 1이며,

[57] n은 0 내지 6의 정수이다.

[58]

[59] 본 발명에서 상기 할로겐은 F, Cl, Br 또는 I이다.

[60] 본 발명에서 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 이소헥실, 2-메틸펜틸 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[61] 본 발명에서 알릴(allyl)기란, 예컨대 비닐이나 페닐, 나프틸일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[62] 본 발명에서, $-OPOZ_2$는 $-OP(=O)Z_2$를 일컫는다.

[63] 본 발명에서, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우 [ ] 내의 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[64] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R은 C1 내지 C6의 알킬기일 수 있으며, 이 경우 전술한 효과가 극대화될 수 있어 바람직하다.

[65]

[66] 리튬 이차전지용 전해질로서 종래 널리 사용되었던 Li_2PO_2F, $LiPO_2F_2$와 같은 리튬계 첨가제는 용해도가 다소 낮고, 단독사용시 신뢰성을 저하시키는 문제가 있다.

[67] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물은 분자내 최소 1 이상의 $-OSiR_3$, 예컨대 트리알킬실릴옥사이드 부분을 포함하기 때문에 전해질 내에 존재하는 불산, 수분을 제거하여 신뢰성이 개선되는 이점이 있고 친유성이 높아져 용해도가 개선되는 이점이 있다.

[68] 또한, 상기 포스페이트계 화합물의 O=P-의 구조는 전자 주개의 특성을 갖고 있으며, 트리알킬실릴옥사이드와 같은 또다른 전자 주개가 같은 분자 내에

포함되는 경우, 상대적으로 전자 끌개에 전자가 집중되어 전자 주개의 특성을 갖는 관능기가 쉽게 탈리할 수 있다. 또한, O=P-X의 구조는 전자 끌개인 할로겐, 예를 들어 플루오르,과 결합하여 O=P-의 구조가 갖는 전자 주개의 특성이 약화되어 전자 주개가 쉽게 탈리되는 것을 막아주어 적절한 에너지 균형을 유지할 수 있다.

[69] 상기와 같은 특성이 있어서, 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물은 리튬 이차전지용 전해질로 포함되는 경우 전해질 내에서 부산물로 생성되는 H_2O, HF 및 PF5와 우선적으로 반응하여 해당 부산물의 활성을 낮추는 작용을 하여 리튬 이차전지의 수명을 증가시키는 장점이 있다.

[70] 또한, 상기 화학식 1에서 X가 -OM인 경우, 기존의 전자 주개의 성능보다 더 강력한 전자 주개가 도입되어 금속 이온(M^+)의 형태로 탈리되기 용이하여 전해질 내의 이온 전도도를 향상시키는 역할을 하고, 용해된 나머지 음이온은 용매 내에서 탈리/석출되지 않아서 전해질 내에서 저항으로 작용하지 않는다.

[71] 특히, 상기 화학식 1에서 X가 -OM인 경우, 포스페이트계 화합물이 염(salt) 형으로 존재할 수 있으며, 상기 성능과 더불어 대전방지제로서의 특성도 제공할 수 있는 이점이 있다. 구체적으로, 리튬 이차전지용 전해질 내에 포함되는 리튬염 화합물로서 널리 사용되는 첨가제들에 비하여 용해성이 좋고, 염, 특히 리튬염 물질인 경우 안정성이 우수하여 대전방지제와 같은 다른 용도에도 적용이 가능하다.

[72]

[73] 상기 화학식 1에서 X가 할로겐 또는 -OM이 아닌, 예를 들어 $-OSiR_3$인 경우, 전자 주개인 트리알킬실릴옥사이드가 과도하게 많아지게 되어, 전해질의 부산물인 H_2O와 HF와 반응하면 트리알킬실릴하이드록사이드 혹은 트리알킬실릴플루오라이드와 같은 기체 형태의 부산물이 생성될 수 있으며, 이러한 관능기가 다수인 경우 기체 발생의 빈도가 높아지게 되어 고온 저장 시 셀 전체의 두께를 상승시켜 전지의 성능을 악화시키는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 전극 내의 Ni의 함량이 증가될수록 부산물의 양이 증가하여 전지의 성능을 더욱 악화시키는 문제가 발생할 수 있다.

[74]

[75] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 고온 수명, 난연성이 우수한 이점이 있다. 리튬 이차전지 내의 셀이 파괴될 경우 전해질의 화학 반응에 의해 배터리 셀의 온도가 급격히 상승하여 화재로 이어질 수 있고, 종래 리튬 이차전지용으로 포함되었던 전해질은 발화온도가 낮기 때문에, 전해질이 세어나오게 되면 쉽게 발화되는 문제가 있었다.

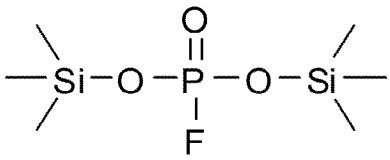
[76] 그러나, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 난연성이 우수하기 때문에 리튬 이차전지용 전해질로 포함되는 경우 난연제로 작용함으로써 셀의 안정성이 향상되는 이점이 있어 바람직하다. 상기 난연성은 불꽃 시험을 통하여 확인할 수 있다.

[77] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함함으로써 난연성이 우수하기 때문에, 리튬 이차전지로부터 기인하는 발화 및 에너지 저장장치(ESS) 폭발 등의 사고에 대하여 자기 소화가 가능하여 피해를 최소화할 수 있는 이점이 있다.

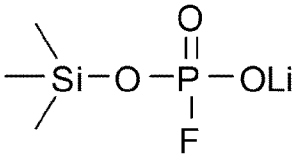
[78]

[79] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

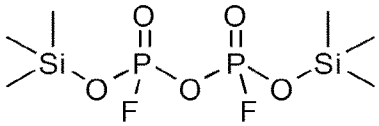
[80] [화학식 2]

[81] 

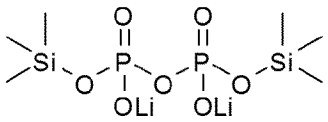
[82] [화학식 3]

[83] 

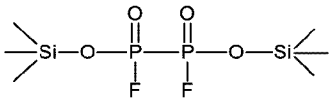
[84] [화학식 4]

[85] 

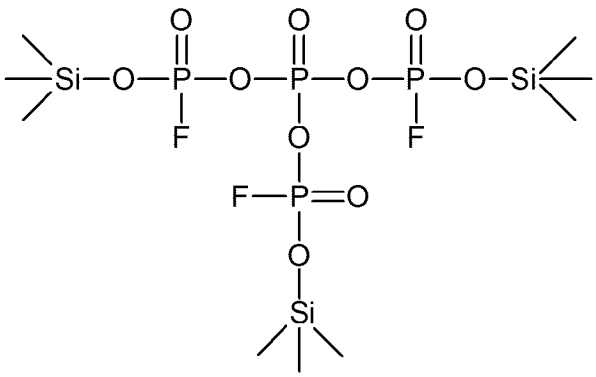
[86] [화학식 5]

[87] 

[88] [화학식 6]

[89] 

[90] [화학식 7]

[91] 

[92] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로

표시되는 포스페이트계 화합물을 포함함으로써, 전해질 내 불산을 제거하여 신뢰성을 개선하는 이점이 있다. 특히, 양극표면에 안정한 무기피막을 형성시켜 전지의 고출력이 가능하게 하며 종래의 리튬계 첨가제를 대체하면서도 우수한 내구성 및 난연성의 부여가 가능한 이점이 있다.

[93] 상기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 포스페이트계 화합물은 분자내 최소 1 이상의 -$OSiR_3$, 예컨대 트리알킬실릴옥사이드 부분을 포함하기 때문에 친유성이 높아 비수성 용매에 대한 용해도가 우수한 이점이 있으며, 또한, 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물은 상온 수명 특성, 고온 안정성 등과 같은 신뢰성이 우수한 이점이 있다.

[94] 또한, 상기 포스페이트계 화합물은 전자 끌개인 할로겐과 결합하는 O=P-X의 구조를 포함함으로써, O=P-의 구조가 갖는 전자 주개의 특성이 약화되어 전자 주개가 쉽게 탈리되는 것을 막아주어 적절한 에너지 균형을 유지할 수 있으며, 리튬 이차전지용 전해질 내에서 부산물로 생성되는 H_2O, HF 및 PF5 등과 우선적으로 반응하여 상기 부산물의 활성을 낮추는 작용을 하여 리튬 이차전지의 수명을 증가시키는 장점이 있다.

[95] 또한, 상기 화학식 2 내지 7에서 X가 -OM인 경우, 기존의 전자 주개의 성능보다 더 강력한 전자 주개가 도입되어 금속 이온(M^+)의 형태로 탈리되기 용이하여 전해질 내의 이온 전도도를 향상시키는 역할을 하고, 용해된 나머지 음이온은 용매 내에서 탈리/석출되지 않아서 전해질 내에서 저항으로 작용하지 않는다.

[96] 특히, 상기 화학식 2 내지 7에서 X가 -OM인 경우, 포스페이트계 화합물이 염(salt) 형으로 존재할 수 있으며, 상기 성능과 더불어 대전방지제로서의 특성도 제공할 수 있는 이점이 있다. 구체적으로 포스페이트 말단기가 이온화되어 대전방지 성능을 개선할 수 있는 첨가제로도 사용될 수 있다.

[97]

[98] 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물은 리튬 이차전지용 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[99] 상기 포스페이트계 화합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우 신뢰성 개선 효과, 특히 상온 수명 특성, 고온 안정성, 고온 수명 특성, 고온 전압 보존 안정성 등의 효과가 극대화되기 때문에 바람직하다.

[100]

[101] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 전해질은 리튬염; 및 유기용매;로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함할 수 있다.

[102]

[103] **<u>리튬염</u>**

[104] 상기 리튬염은 리튬 이차전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시켜 기본적인 리튬 전지의 작동을

가능하게 한다.

[105] 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0 M, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 M일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 다만, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 내일 경우 전해질의 전도도 및 점도가 적당하며, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 저하되는 현상을 억제할 수 있고, 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 현상을 억제할 수 있어 바람직하다. 요컨대, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우 전도도가 우수하여 전해질 성능이 우수하고, 전해질의 점도가 알맞아 리튬 이온의 이동성이 우수한 이점이 있으나, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 내로 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 적절히 가감하여 사용할 수 있다.

[106] 상기 리튬염으로는 예를 들면, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3S0_3)$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $LiN(SO_3CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlO_2$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiAlCl_4$, $Li(CH_3CO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$, $Li(CF_3SO_2)_3C$, LiCl, LiBr 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 다만, 이 경우 리튬 이온성의 이동성이 매우 우수하고, 전도도가 우수하여 전해질 성능이 우수해지는 이점이 있어 바람직하다.

[107]

[108] 유기용매

[109] 상기 유기용매는 비수용매일 수 있으며, 상기 비수용매는 리튬 이차전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 수행할 수 있다.

[110] 상기 비수용매로는 특별한 제한 없이 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 비수용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 또는 그 밖의 비양성자성 용매 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[111] 상기 카보네이트계 용매로는 사슬형 카보네이트계 용매, 환상 카보네이트계 용매, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[112] 상기 사슬형 카보네이트계 용매는 예를 들어, 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 상기 환상 카보네이트계 용매는 예를 들어 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[113] 상기 에스테르계 용매로는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트,

n-프로필아세테이트, 펜틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 부틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 메틸 포메이트(methyl formate), 에틸 포메이트(ethyl formate), 프로필 포메이트(propyl formate) 등이 사용될 수 있다.

[114] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다.

[115] 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[116] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.

[117] 상기 그 밖의 비양성자성 용매로는 디메틸술폭시드, 1,2-디옥솔란, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리디논, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 니트로메탄, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리옥틸 등이 사용될 수 있다.

[118] 또는, 상기 유기용매는 고유전율 용매 및 저비점 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 용매를 포함할 수 있다.

[119] 구체적으로, 상기 고유전율 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 예컨대 불화에틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 1-불화에틸렌카보네이트와같은 환상형 카보네이트, 감마-부티로락톤 및/또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[120] 상기 저비점 용매는 예컨대 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트. 디에틸카보네이트, 디프로필 카보네이트와 같은 사슬형 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 지방산 에스테르 유도체 및/또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[121] 상기 유기용매는 상기 리튬 이차전지용 전해질 전체 100 중량부를 만족하도록 잔부로 포함될 수 있으며, 이 경우 전술한 리튬염 및 화합물이 목적하는 효과가 우수해지므로 바람직하다.

[122]

[123] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물 외의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[124] 상기 첨가제가 더 포함되는 경우 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 효과가 더욱 극대화되는 이점이 있다.

[125] 상기 첨가제는, 예를 들어, 플루오로카보네이트, 비닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 옥살릴테트라플루오로포스페이트 리튬설트, 비스(옥살릴)다이플루오로포스페이트 리튬설트, 트리스옥살릴포스페이트 리튬설트 및 $LiPO_2F_2$로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상일 수 있다.

[126] 상기 첨가제는 상기 리튬 이차전지용 전해질 첨가제 전체 100 중량부에 대하여

0.5 내지 10 중량부, 구체적으로 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있으며, 이 경우 리튬 이차전지의 신뢰성을 더 높일 수 있는 이점이 있어 바람직하다.

[127]

[128] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 구체적으로 비수용 전해질일 수 있으며, 본 발명의 화합물은 구체적으로 비수계 전해질용 첨가제로서 활용할 수 있다.

[129] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 용해성이 우수하고 양극표면에 피막을 형성하는 효과가 우수하며, 이로 인하여 수명 특성, 고온 안정성 등의 신뢰성을 개선하는 효과가 우수하다.

[130]

[131] **<리튬 이차전지>**

[132] 본 발명의 또 다른 양태는 전술한 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[133] 본 발명의 따른 리튬 이차전지는 상기 리튬 이차전지용 전해질을 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 구조체에 주입하여 제조할 수 있다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[134] 상기 양극 및 음극은 양극 활물질 슬러리와 음극 활물질 슬러리를 각 전극 집전체에 도포하여 제조된다.

[135] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성되는 음극 활물질층을 포함한다.

[136] 상기 양극 집전체로는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 양극 집전체로는 알루미늄, 구리, 스테인레스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있으며, 특히 알루미늄이 사용될 수 있다.

[137] 상기 양극 집전체는 호일, 네트, 다공질체 등의 다양한 형태를 가질 수 잇으며, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[138] 상기 양극 집전체의 두께는 3 내지 500㎛일 수 있다.

[139] 상기 양극 활물질로는 당분야에 알려진 리튬이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질이 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질로는 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 하나 이상을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 또는 리튬 철 인산화물 등을 사용할 수 있다. 그 대표적인 예로는 하기에 기재된 리튬 함유

화합물이 사용될 수 있다.

[140] $Li_xMn_{1-y}M_yA_2$ (1)

[141] $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$ (2)

[142] $Li_xMn_2O_{4-z}X_z$ (3)

[143] $Li_xMn_{2-y}M_yM'_zA_4$ (4)

[144] $Li_xCo_{1-y}M_yA_2$ (5)

[145] $Li_xCo_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$ (6)

[146] $Li_xNi_{1-y}M_yA_2$ (7)

[147] $Li_xNi_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$ (8)

[148] $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{2-z}X_z$ (9)

[149] $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zA_\alpha$ (10)

[150] $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_{2-\alpha}X_\alpha$(11)

[151] $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zA_\alpha$ (12)

[152] $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zO_{2-\alpha}X_\alpha$(13)

[153] 상기 식 중에서, $0.9\leq x\leq 1.1$, $0\leq y\leq 0.5$, $0\leq z\leq 0.5$, $0\leq\alpha\leq 2$이고, M과 M'은 동일하거나 서로 다르며, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, X는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.

[154]

[155] 바람직하게는, 상기 양극 활물질은, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 또는 리튬 철 인산화물 등을 사용할 수 있으며, 하기에 기재된 리튬 함유 화합물을 사용할 수 있다.

[156] $Li_xCo_{1-y}M_yA_2$ (1)

[157] $Li_xCo_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$ (2)

[158] $Li_xNi_{1-y}M_yA_2$ (3)

[159] $Li_xNi_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$ (4)

[160] $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{2-z}X_z$ (5)

[161] $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zA_\alpha$ (6)

[162] $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_{2-\alpha}X_\alpha$(7)

[163] $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zA_\alpha$ (8)

[164] $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zO_{2-\alpha}X_\alpha$(9)

[165] 상기 식 중에서, $0.9\leq x\leq 1.1$, $0\leq y\leq 0.5$, $0\leq z\leq 0.5$, $0\leq\alpha\leq 2$이고, M과 M'은 동일하거나 서로 다르며, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, X는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.

[166]

[167] 더욱 바람직하게는, 상기 양극 활물질은 리튬 및 니켈을 포함하는

양극활물질일 수 있으며, 상기 리튬 및 니켈을 포함하는 양극 활물질로서는, 예를 들어, 리튬 니켈 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물 또는 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 등을 사용할 수 있으며, 하기 식으로 표시되는 리튬 니켈계 금속 산화물일 수 있다.

[168] $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ (1)

[169] 상기 식(1)에서, M은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V, 희토류 원소로 이루어진 군 또는 이들의 조합이고, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y < 0.7$의 범위를 가질 수 있다.

[170]

[171] 상기 범위로 니켈을 포함하는 리튬 니켈계 금속 산화물인 경우 고용량의 특성을 유지하면서도 수명 특성이 향상된 전지를 제공할 수 있으며, 고온 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[172] 구체적으로, 과니켈(high Ni)계 리튬 금속 산화물은 Ni의 산화수 변화로 인해 소성 과정 중 결정성 저하가 발생하여, 초기 효율 감소, 수명 특성 저하 및 표면 잔류 리튬의 증가, 전해질과 부반응으로 인한 열안정성 저하, 고온 가스 발생 등의 단점을 갖고 있다. 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물은 리튬 이차전지용 전해질로 포함되는 경우 부산물의 활성을 낮추는 작용을 하여 리튬 이차전지의 수명을 증가시키며, 난연성을 나타내기 때문에 고출력 성능이 발휘되고, 우수한 수명특성, 고온 안정성 및 고온 전압 보존 안정성을 가짐으로써, 전지의 신뢰성이 높은 이점이 있다.

[173]

[174] 상기 음극 집전체로는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 음극 집전체로는 구리, 알루미늄, 스테인레스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있으며, 특히 구리가 사용될 수 있다.

[175] 상기 음극 집전체는 호일, 네트, 다공질체 등의 다양한 형태를 가질 수 있으며, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으나 이에 한정되지 않는다.

[176] 상기 음극 집전체의 두께는 3 내지 500㎛일 수 있다.

[177] 상기 음극 활물질로는 당분야에 알려진 리튬이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극 활물질이 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 이러한 상기 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소재 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프(dope) 및 탈도프 가능한 물질, 전이 금속 산화물 등이 사용될 수 있다.

[178] 상기 비정질 탄소로는 소프트 카본, 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 메조카본마이크로비드(mesocarbonmicrobead: MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-basedcarbon fiber: MPCF) 등이 있다. 결정질 탄소로는

흑연계 재료가 있으며, 무정형, 판상, 플레이크상(flake), 구형 또는 섬유형의 흑연을 들 수 있고, 구체적으로는 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등이 있다.

[179] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[180] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, SiOx($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si는 아님), Sn, SnO_2, Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[181] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.

[182] 상기 탄소재 물질은 d002 층간거리(interplanar distance)가 3.35 내지 3.38Å, X-선 회절(X-ray diffraction)에 의한 Lc(crystallite size)가 적어도 20 ㎚ 이상인 물질이 바람직하다. 리튬 합금으로는 리튬과 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐과의 합금이 사용될 수 있다.

[183] 상기 양극 활물질 및 상기 음극 활물질은 각각 바인더 및 용매와 혼합되어 양극 활물질 슬러리 및 음극 활물질 슬러리로 제조될 수 있다.

[184] 상기 바인더로는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 접착, 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충효과 등의 역할을 하는 물질로서, 예를 들면 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(P(VdF/HFP)), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등이 있다. 상기 바인더의 함량은 전극 활물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30

중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다. 상기 바인더의 함량이 너무 적으면 전극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분하고, 바인더의 함량이 너무 많으면 접착력은 좋아지지만 전극 활물질의 함량이 그만큼 감소하여 전지용량을 고용량화 하는데 불리하다.

[185] 상기 활물질 슬러리의 용매로는 통상적으로 비수계 용매 또는 수계 용매가 사용될 수 있다. 비수계 용매로는 예를 들면, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라히드로퓨란 등을 사용할 수 있으며, 수계 용매로는 물, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[186] 상기 전극 활물질 슬러리에는 필요에 따라, 도전재, 증점제 등이 추가적으로 더 포함될 수 있다.

[187] 상기 도전재는 전자 전도성을 향상시키는 물질로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이라면 제한없이 사용 가능하다. 구체적으로 흑연계 도전재, 카본 블랙계 도전재, 금속 또는 금속 화합물계 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 흑연계 도전재의 예로는 인조흑연, 천연흑연 등이 있으며, 카본 블랙계 도전재의 예로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 써멀 블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black), 탄소 섬유 등이 있으며, 금속계 또는 금속 화합물계 도전재의 예로는 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 주석, 산화주석, 인산주석($SnPO_4$), 산화티타늄, 티탄산칼륨, $LaSrCoO_3$, $LaSrMnO_3$와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질이 있고, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 등을 사용할 수 있으나, 상기 열거된 도전재에 한정되는 것은 아니다.

[188] 상기 도전재의 함량은 전극 활물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 도전재의 함량이 0.1 중량부보다 적은 경우에는 전기화학적 특성이 저하될 수 있고, 10 중량부을 초과하는 경우에는 중량당 에너지 밀도가 감소할 수 있다.

[189] 상기 증점제는 활물질 슬러리의 점도조절 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 등이 사용될 수있다.

[190]

[191] 이와 같이 제조된 양극 및 음극 활물질 슬러리는 전극 집전체에 도포되어 양극 및 음극으로 제조된다.

[192] 음극 집전체로는 구리 또는 구리 합금 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 집전체 및 음극 집전체의 형태로는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등을 들 수 있다.

[193] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있다. 구체적으로 제조된 양극과 음극은 그 사이에 세퍼레이터를 개재시킨 전극 구조체로 제조된

후 전지 케이스에 수납하고, 여기에 전해질을 주입하여 리튬 이차전지로 제조된다. 세퍼레이터로는 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 특히 전해질 내 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질의 함습 능력이 우수한 것이 적합하다. 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 또는 다공성 부직포일 수 있으며, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체, 폴리에스테르, 테프론, 폴리테트라플로오로에틸렌,고융점의 유리 섬유 및 폴리에틸렌테레프탈레이트에서 선택되는 재질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[194] 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 내지 10㎛이고, 두께가 3 내지 100 ㎛일 수 있으나 이에 한정되지는 않고, 단일막 또는 다층막일 수 있다.

[195] 상기 리튬 이차전지는 당업계에서 통상적으로 알려져 있는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재하여 적층체를 얻은 다음, 상기 적층체를 와인딩하거나 접어서 리튬 이차전지 용기에 수용시키고, 상기 리튬 이차전지 용기 내에 전해질을 주입하고 봉입 부재로 밀봉하여 제조할 수 있다.

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

[197]

[198] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함하기 때문에 수명 특성, 고온 안정성, 고온수명특성, 고온 전압 보존 안정성 등의 신뢰성이 우수한 이점이 있다.

[199]

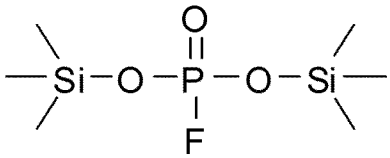
[200] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 이하에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[201]

[202] **<u>합성예 1</u>**

[203] 다이메틸포름아마이드 용제에 소듐모노플루오로포스페이트 1 당량을 녹인후 0 ℃ 조건에서 트리메틸실릴클로라이드 2 당량을 적하하고 상온에서 2 시간 반응을 진행하였다. 반응 후 다이에틸에테르를 넣어 추출과정을 진행하고 다이에틸에테르층의 용제를 제거 및 진공건조를 통해 잔존 휘발성 물질을 제거하여 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[204] [화학식 2]

[205] 

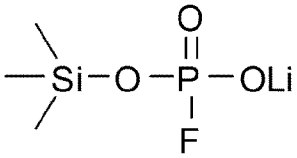
[206] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -26ppm, F-NMR $CDCl_3$ δ-72ppm을 나타냈다.

[207]

[208] **합성예 2**

[209] 화학식 2로 표시되는 화합물 1 당량을 다이메틸 카보네이트에 녹인후 리튬하이드록사이드를 1 당량 넣은 후 24 시간 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[210] [화학식 3]

[211] 

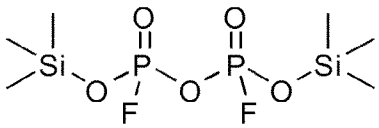
[212] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -26ppm, F-NMR $CDCl_3$ δ-72ppm, ICP-MS Li:P:Si의 비율이 1:0.9:0.9(계산치 1:1:1)을 나타냈다.

[213]

[214] **합성예 3**

[215] 포스포로스 펜타클로라이드 0.6 당량에 화학식 2로 표시되는 화합물 1 당량을 적하한후 PCl_5가 모두 녹았을 때 휘발성 물질을 진공펌프로 제거한 후 증류정제로 화학식 4로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[216] [화학식 4]

[217] 

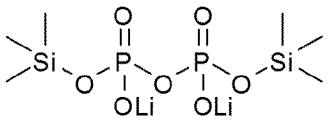
[218] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -32ppm, F-NMR $CDCl_3$ δ-71ppm을 나타냈다.

[219]

[220] **합성예 4**

[221] 화학식 4로 표시되는 화합물 1당량을 다이메틸 카본네이트에 녹인후 리튬하이드록사이드를 1 당량 넣은 후 24 시간 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[222] [화학식 5]

[223] 

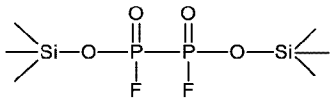
[224] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -27pm, F-NMR $CDCl_3$ δ-71ppm, ICP-MS Li:P:Si의 비율이 1:1.9:1.9(계산치 1:2:2)을 나타냈다.

[225]

[226] **합성예 5**

[227] 다이메틸포름아마이드 용제에 소듐다이플루오로하이퍼포스페이트 1 당량을 녹인후 0 ℃ 조건에서 트리메틸실릴클로라이드 2 당량을 적하하고 상온에서 2 시간 반응을 진행하였다. 반응후 다이에틸에테르를 넣어 추출과정을 진행하고 다이에틸에테르층의 용제를 제거 및 진공건조를 통해 잔존 휘발성 물질을 제거하여 화학식 6으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[228] [화학식 6]

[229] 

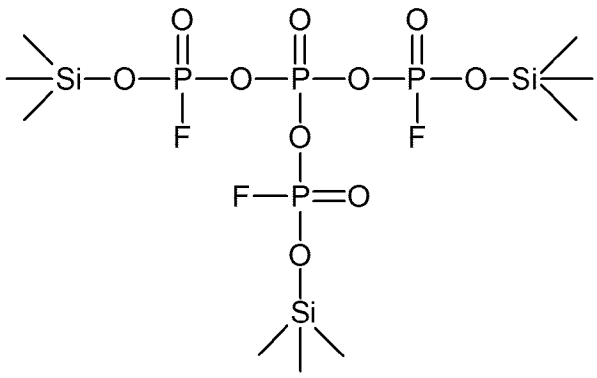
[230] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -28ppm, F-NMR $CDCl_3$ δ-69ppm을 나타냈다.

[231]

[232] **합성예 6**

[233] 염화포스포닐 1 당량에 화학식 2로 표시되는 화합물 3 당량을 적하하여 4 시간 반응 후 휘발성 물질을 진공펌프로 제거 및 증류정제로 화학식 7로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[234] [화학식 7]

[235] 

[236] 합성된 화합물은 ^{1}H NMR $CDCl_3$ δ0.3ppm, P-NMR $CDCl_3$ δ -28ppm, F-NMR $CDCl_3$ δ-72ppm을 나타냈다

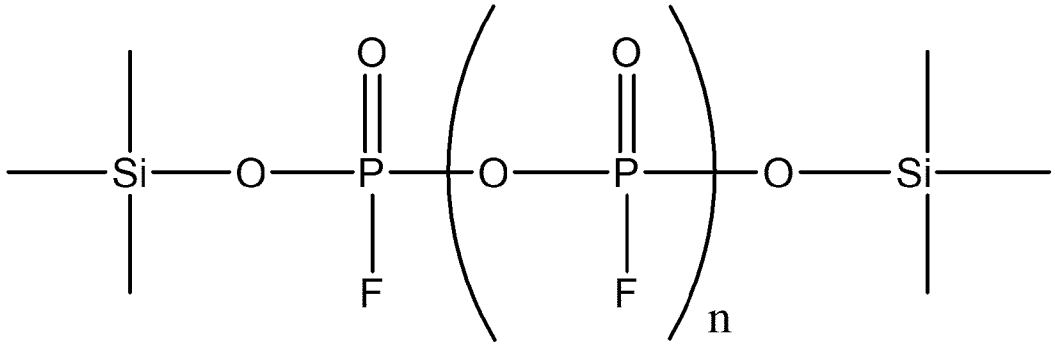
[237]

[238] **합성예 7**

[239] 포스포로스 펜타클로라이드 0.6 당량에 화학식 4로 표시되는 화합물 1 당량을 적하한후 PCl_5가 모두 녹았을 때 휘발성 물질을 진공펌프로 제거한 후 증류정제로 화합물을 합성하였다. 이와 같은 방법으로 화합물 1의 당량을 조절하면 모노플루오르포스페이트의 길이를 조절할 수 있다.

[240] [화학식 8]

[241]



[242]

[243] **실시예 1**

[244] (1) 양극 및 음극의 제조

[245] 양극 활물질로 $LiCoO_2$ 97.3 중량부, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 1.4 중량부, 도전재로 케첸 블랙 1.3 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 양극을 제조하였다.

[246] 또한, 음극 활물질 그라파이트 98 중량부, 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드 1 중량부, 도전재로 카본블랙 1 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 층 조성물을 제조하여 구리 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 음극을 제조하였다.

[247]

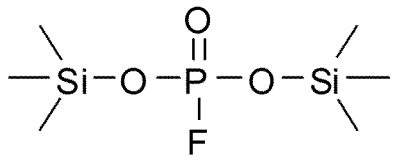
[248] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[249] 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸 카보네이트(DEC):에틸프로피오네이트(EP)의 부피비가 40:40:20인 혼합 용액에 0.95M의 $LiPF_6$를 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[250] 상기 혼합 용액을 기준으로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 3.0 중량부 첨가하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[251] [화학식 2]

[252]



[253]

[254] (3) 리튬 이차전지의 제조

[255] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

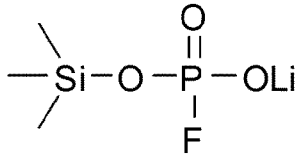
[256]

[257] **실시예 2**

[258] 리튬 이차전지용 전해질 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식

3으로 표시되는 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[259] [화학식 3]

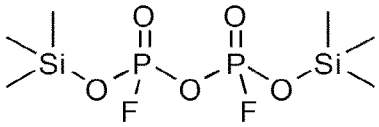
[260] 

[261]

[262] **실시예 3**

[263] 리튬 이차전지용 전해질 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[264] [화학식 4]

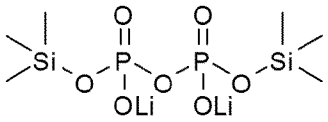
[265] 

[266]

[267] **실시예 4**

[268] 리튬 이차전지용 전해질 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 5로 표시되는 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[269] [화학식 5]

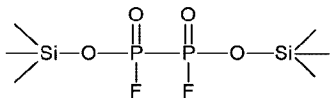
[270] 

[271]

[272] **실시예 5**

[273] 리튬 이차전지용 전해질 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 6으로 표시되는 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[274] [화학식 6]

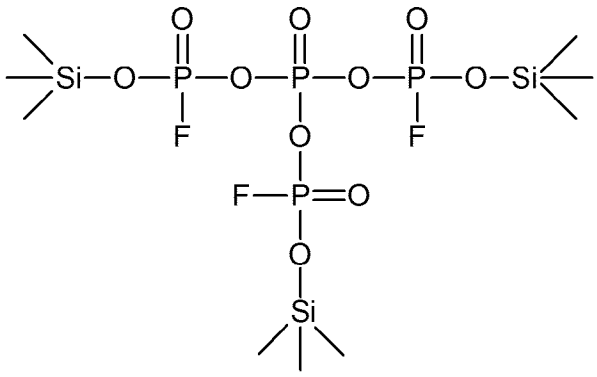
[275] 

[276]

[277] **실시예 6**

[278] 리튬 이차전지용 전해질 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 7로 표시되는 화합물을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[279] [화학식 7]

[280] 

[281]

[282] **비교예 1**

[283] (1) 양극 및 음극의 제조

[284] 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다.

[285]

[286] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[287] 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸 카보네이트(DEC):에틸프로피오네이트(EP)의 부피비가 40:40:20인 혼합 용액에 0.95M의 $LiPF_6$를 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[288]

[289] (3) 리튬 이차전지의 제조

[290] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[291]

[292] **비교예 2**

[293] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 리튬 트리옥살릴포스페이트(WCA3($LiP(C_2O_4)_3$))를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[294]

[295] **비교예 3**

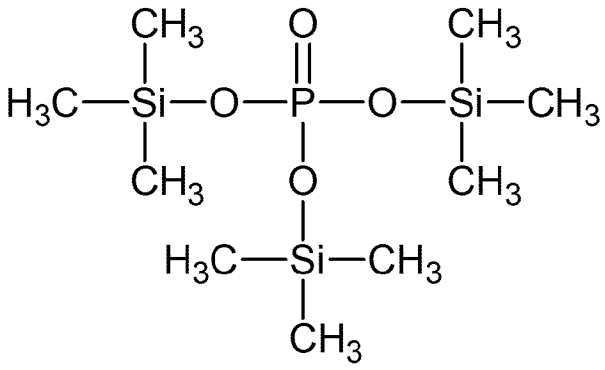
[296] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 비스(옥살릴)다이플루오로포스페이트 리튬설트(LiFOB($LiB(C_2O_4)_2$))를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[297]

[298] **비교예 4**

[299] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 A로 표시되는 트리메틸실릴포스페이트를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[300] [화학식 A]

[301] 

[302]

[303] **실험예 (1) 내지 (3)**

[304] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 이차전지를 25 ℃에서 0.2 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류로 충전하고, 이어서 전압이 2.5 V에 이를 때까지 0.2 C의 정전류로 방전하였다. 이어서, 0.5 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.5 V에 이를 때까지 0.5C 의 정전류로 방전하였다(화성 단계).

[305]

[306] (1) 상온수명특성

[307] 상기 화성 단계를 거친 이차전지를 25 ℃에서 1.0 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.5 V에 이를 때까지 1.0 C의 정전류로 방전하는 사이클을 300 회 반복하였다.

[308] 각각의 이차전지의 300 번째 사이클에서의 용량 유지율(capacity retention ratio, %)을 하기 수학식 1로 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[309] [수학식 1]

[310] 용량유지율[%]=[300번째 사이클에서의 방전용량/1번째 사이클에서의 방전용량]×100

[311]

[312] (2) 고온 전압 보존 안정성

[313] 상기 화성 단계를 거친 이차전지를 25 ℃에서 1.0 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 충전된 이차전지를 60 ℃에서 보관하면서 24 시간마다 멀티-미터(multi-meter)를 이용하여 전압을 측정하여 충전상태 셀의 고온에서 잔류 전압을 측정하여 고온 전압 보존 안정성을 측정하였다.

[314] 각각의 이차전지의 15 일째 측정 시 전압 유지율(Voltage retention, %)을 하기 수학식 2로 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[315] [수학식 2]

[316] 전압유지율[%]=[15일째 개방전압/초기 개방전압]×100

[317]

[318] (3) 내부저항 증가율

[319] 실시예 및 비교예에 대해서 전지의 내부저항을 측정하였다. 내부저항 측정은 전지용량의 50 %(SOC=50 %)로 조정한 뒤에 0.5A, 1A, 2A, 3A, 5A의 전류를 흐르게 하고, 10 초 후의 전지전압을 측정했다. 측정한 전류와 전압을 직선근사하여 그 기울기로 내부저항을 구하였다. 위와 같은 방법으로 되풀이한 충방전에 있어서 내부저항이 증가한 비율을 나타내는 저항 증가율을 평가했다.

[320] 저항 증가율은, 충방전 사이클 시험에 1 사이클째의 내부저항을 초기 내부저항 R1 (Ω)로 하고 300 cycle의 내부저항을 사이클 후 내부저항 R300 (Ω)이라고 하여 하기 수학식 3으로 산출하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[321] [수학식 3]

[322] 저항 증가율 $R_{ma}(\%) = (R300-R1)/R1\times100$

[323]

[324] [표1]

	양극/음극	전해질	상온 수명 특성(%)	고온 전압 보존 안정성(%)	내부저항 증가율(%)
실시예 1	LCO/Gr	화학식 2	81.80	83.10	35
실시예 2	LCO/Gr	화학식 3	86.10	83.80	38
실시예 3	LCO/Gr	화학식 4	87.50	83.90	42
실시예 4	LCO/Gr	화학식 5	86.20	84.60	25
실시예 5	LCO/Gr	화학식 6	87.40	83.30	46
실시예 6	LCO/Gr	화학식 7	87.40	82.40	45
비교예 1	LCO/Gr	-	76.30	70.30	279
비교예 2	LCO/Gr	WCA3	86.30	83.60	72
비교예 3	LCO/Gr	LiFOB	86.30	78.60	68
비교예 4	LCO/Gr	트리메틸실릴포스페이트	77.43	72.71	178

[325] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 실시예의 경우, 상온 수명특성, 고온 전압 보존 안정성 및 내부 저항 증가율이 적어 리튬 이차전지가 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[326] 그러나, 비교예 1 내지 4와 같이 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하지 않는 경우, 상온 수명특성, 고온 전압 보존 안정성 및 내부 저항 증가율이 전체적으로 실시예에 비하여 좋지 않은 것을 확인 할 수 있다.

[327]

[328] **실시예 7**

[329] (1) 양극 및 음극의 제조

[330] 양극 활물질로 NCM622 97.3 중량부, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 1.4

중량부, 도전재로 케첸 블랙 1.3 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 양극을 제조하였다.

[331] 또한, 음극 활물질 그라파이트 98 중량부, 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드 1 중량부, 도전재로 카본블랙 1 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 층 조성물을 제조하여 구리 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 음극을 제조하였다.

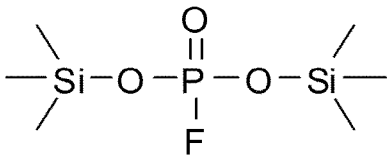
[332]

[333] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[334] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디메틸 카보네이트(DMC)를 2:4:4 부피비로 혼합한 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1.0M이 되도록 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[335] 상기 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 0.5 중량부의 양으로 첨가하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[336] [화학식 2]

[337] 

[338]

[339] (3) 리튬 이차전지의 제조

[340] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[341]

[342] **실시예 8**

[343] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.0 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[344]

[345] **실시예 9**

[346] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.5 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[347]

[348] **실시예 10**

[349] 혼합 용액을 기준으로, 플루오로에틸렌 카보네이트 3 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 0.5 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과

동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[350]

[351] **실시예 11**

[352] 혼합 용액을 기준으로, 플루오로에틸렌 카보네이트 3 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.0 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[353]

[354] **실시예 12**

[355] 혼합 용액을 기준으로, 플루오로에틸렌 카보네이트 3 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.5 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[356]

[357] **실시예 13**

[358] (1) 양극 및 음극의 제조

[359] 양극 활물질로 NCM811 97.3 중량부, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 1.4 중량부, 도전재로 케첸 블랙 1.3 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 양극을 제조하였다.

[360] 또한, 음극 활물질 그라파이트 98 중량부, 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드 1 중량부, 도전재로 카본블랙 1 중량부를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 층 조성물을 제조하여 구리 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 음극을 제조하였다.

[361]

[362] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[363] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디메틸 카보네이트(DMC)를 2:4:4 부피비로 혼합한 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1.0M이 되도록 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[364] 상기 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 0.5 중량부의 양으로 첨가하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[365]

[366] (3) 리튬 이차전지의 제조

[367] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[368]

[369] **실시예 14**

[370] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.0 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한

방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[371]

[372] **실시예 15**

[373] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 화학식 2로 표시되는 화합물을 1.5 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[374]

[375] **비교예 5**

[376] (1) 양극 및 음극의 제조

[377] 실시예 7과 동일한 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다.

[378]

[379] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[380] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디메틸 카보네이트(DMC)를 2:4:4 부피비로 혼합한 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1.0M이 되도록 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[381]

[382] (3) 리튬 이차전지의 제조

[383] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[384]

[385] **비교예 6**

[386] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[387]

[388] **비교예 7**

[389] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 $LiPO_2F_2$ 1 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[390]

[391] **비교예 8**

[392] 혼합 용액을 기준으로, 플루오로에틸렌 카보네이트 3 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[393]

[394] **비교예 9**

[395] 혼합 용액을 기준으로, 플루오로에틸렌 카보네이트 3 중량부와 $LiPO_2F_2$ 1 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[396]

[397] **비교예 10**

[398] (1) 양극 및 음극의 제조

[399] 실시예 13과 동일한 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다.

[400]

[401] (2) 리튬 이차전지용 전해질의 제조

[402] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디메틸 카보네이트(DMC)를 2:4:4 부피비로 혼합한 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1.0M이 되도록 첨가하여 비수성 혼합 용액을 제조하였다.

[403]

[404] (3) 리튬 이차전지의 제조

[405] 상기 (1)에 따라 제조된 양극 및 음극, (2)에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전해질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[406]

[407] **비교예 11**

[408] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부의 양으로 첨가한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[409]

[410] **비교예 12**

[411] 혼합 용액을 기준으로, 비닐렌카보네이트 1 중량부와 $LiPO_2F_2$ 1 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[412]

[413] **실험예 (4) 내지 (7)**

[414] 실시예 7 내지 15 및 비교예 5 내지 12에 따라 제조된 이차전지를 25 ℃에서 0.2 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류로 충전하고, 이어서 전압이 2.5 V에 이를 때까지 0.2 C의 정전류로 방전하였다. 이어서, 0.5 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.5 V에 이를 때까지 0.5 C의 정전류로 방전하였다(화성 단계).

[415]

[416] (4) 고온 수명 특성

[417] 상기 화성 단계를 거친 이차전지를 45 ℃에서 1.0 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.5 V에 이를 때까지 1.0 C의 정전류로 방전하는 사이클을 300 회 반복하였다.

[418] 각각의 이차전지의 300 번째 사이클에서의 용량 유지율(capacity retention ratio, %)을 하기 수학식 4로 계산하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[419] [수학식4]

[420] 용량유지율[%]=[300번째 사이클에서의 방전용량/1번째 사이클에서의 방전용량]×100

[421]

[422] (5) 고온 전압 보존 안정성

[423] 상기 화성 단계를 거친 이차전지를 25 ℃에서 1.0 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 충전된 이차전지를 60 ℃에서 보관하면서 24 시간마다 멀티-미터를 이용하여 전압을 측정하여 충전상태 셀의 고온에서 잔류 전압을 측정하여 고온 전압 보존 안정성을 측정하였다.

[424] 각각의 이차전지의 30 일째 측정 시 전압 유지율(Voltage retention, %)을 하기 수학식 5로 계산하였다.

[425] [수학식 5]

[426] 전압 유지율[%]=[30일째 개방전압/초기 개방전압]×100

[427]

[428] (6) 상온수명특성

[429] 상기 화성 단계를 거친 이차전지를 25 ℃에서 1.0 C의 전류밀도로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2 V를 유지하면서 전류밀도가 0.05 C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.5 V에 이를 때까지 1.0 C의 정전류로 방전하는 사이클을 300 회 반복하였다.

[430] 각각의 이차전지의 300 번째 사이클에서의 용량 유지율(capacity retention ratio, %)을 하기 수학식 6으로 계산하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[431] [수학식 6]

[432] 용량유지율[%]=[300번째 사이클에서의 방전용량/1번째 사이클에서의 방전용량]×100

[433]

[434] (7) 연소시험평가

[435] 실시예 및 비교예에서 제조된 전해질을 대기중에서 시험 불꽃에 노출한 후에 시험 불꽃을 멀리 떼어놓고, 인화 불꽃의 모습을 목시에 의해 관찰하고, 소화될 때까지의 시간을 측정 하였다. 소화 시간이 10 초 미만인 경우를 난연성으로 하고, 10 초 이상인 경우를 연소성으로 하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[436] <평가기준>

[437] 난연성 : 10초 미만 소화

[438] 연소성 : 10초 이상 소화

[439]

[440] [표2]

	고온 수명 특성(%)	고온 전압 보존 안정성(%)	상온 수명 특성(%)	연소 시험 평가
실시예 7	73.78	94.68	86.29	난연성
실시예 8	76.39	94.74	88.43	난연성
실시예 9	81.00	94.45	89.31	난연성
실시예 10	81.63	93.33	82.32	난연성
실시예 11	84.48	93.46	83.41	난연성
실시예 12	87.84	93.58	85.14	난연성
실시예 13	81.43	95.97	92.37	난연성
실시예 14	82.00	96.02	92.89	난연성
실시예 15	82.15	95.51	93.04	난연성
비교예 5	70.44	94.61	79.71	연소성
비교예 6	83.10	94.94	81.65	연소성
비교예 7	72.21	94.03	82.11	연소성
비교예 8	78.02	94.47	80.14	연소성
비교예 9	69.35	93.45	80.49	연소성
비교예 10	63.28	95.07	85.49	연소성
비교예 11	75.40	95.31	86.62	연소성
비교예 12	64.60	93.44	85.83	난연성

[441] 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 실시예의 경우, 상온 및 고온 수명 특성, 고온 전압 보존 안정성이 높고, 연소 시험 평가 결과 난연성을 보여 고온 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 리튬 및 니켈을 포함하는 양극을 포함하는

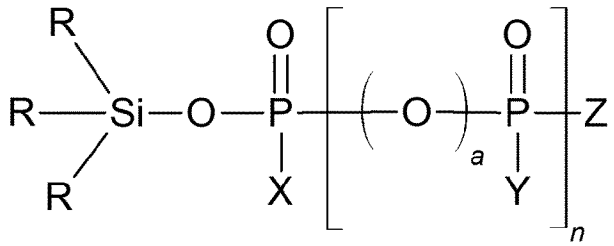
실시예의 경우, 상온 및 고온 수명 특성, 고온 전압 보존 안정성 특성이 더욱 우수한 것을 확인할 수 있다.

[442] 그러나, 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 포함하지 않는 비교예의 경우, 상온 및 고온 수명 특성, 고온 전압 보존 안정성, 또는 연소 시험 평가 결과 하나 이상 특성이 매우 불량한 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 할로겐 또는 -OM이고,

Y는 서로 독립적으로 할로겐, -OM 또는 $-OPOZ_2$이며,

Z는 서로 독립적으로 할로겐, $-OSiR_3$ 또는 -OM이며,

R은 서로 독립적으로 C1 내지 C6의 알킬기 또는 알릴기이고,

M은 서로 독립적으로 리튬, 나트륨 또는 칼륨이며,

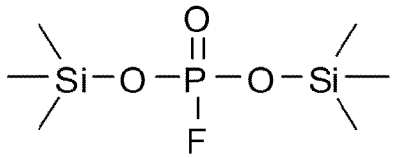
a는 0 또는 1이며,

n은 0 내지 6의 정수이다.

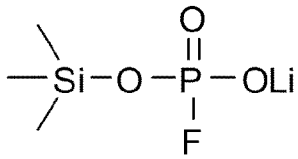
[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 화합물은, 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 전해질.

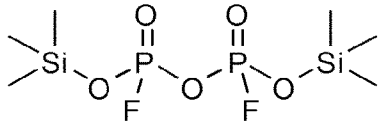
[화학식 2]



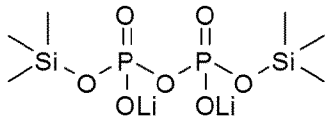
[화학식 3]



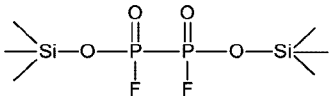
[화학식 4]



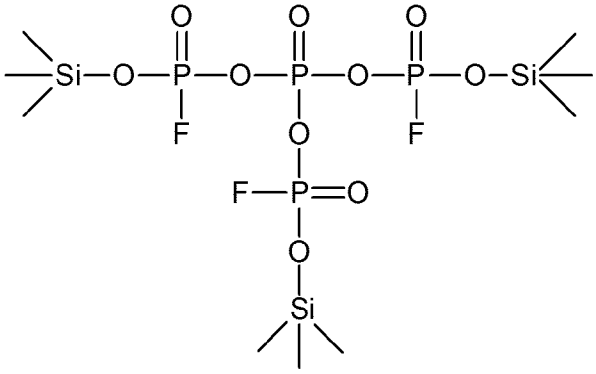
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 포스페이트계 화합물은, 상기 리튬 이차전지용 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 전해질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 포스페이트계 화합물은, 상기 리튬 이차전지용 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 전해질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
리튬염; 및 유기용매;로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전해질.

[청구항 6] 양극; 음극; 및 제1항에 따른 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 양극은,
코발트, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 양극은,
리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 또는 리튬 철 인산화물로 이루어진

군에서 선택되는 1 종 이상의 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/011861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **C07F 9/14**(2006.01)i; **C07F 9/09**(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; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 4/505; C07F 9/14; C07F 9/09

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 전해질(electrolyte), 포스페이트(phosphate), 트리알킬실릴(trialkylsilyl)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1297174 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 August 2013. See claims 1, 3 and 10; and paragraph [0139].	1-8
Y	ROVNANIK, P. et al. Synthesis and characterisation of trimethylsilyl phosphor ohalidates: Me3SiOP (O) FX (X= Cl, Br) and (Me3SiO)2P2O3F2. Journal of fluorine chemistry. 2004, vol. 125, no. 1, pp. 83-90. See abstract; and formula 3.	1-8
A	KR 10-1548851 B1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 01 September 2015. See claims 1 and 2.	1-8
A	KR 10-1345052 B1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 26 December 2013. See claim 1.	1-8
A	KR 10-2010-0137415 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 30 December 2010. See claims 1-6.	1-8

☐ 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
10 December 2020	**11 December 2020**

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, Republic of Korea** **35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/011861

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-1297174 B1	21 August 2013	US 2012-0202122 A1	09 August 2012
		US 8936881 B2	20 January 2015
KR 10-1548851 B1	01 September 2015	CN 101292389 A	22 October 2008
		CN 101292389 B	22 September 2010
		CN 101894974 A	24 November 2010
		CN 102324567 A	18 January 2012
		CN 102931434 A	13 February 2013
		CN 102931434 B	16 September 2015
		CN 104659414 A	27 May 2015
		CN 104659414 B	12 April 2019
		CN 104752642 A	01 July 2015
		CN 104752642 B	20 April 2018
		CN 105186038 A	23 December 2015
		CN 105186038 B	28 July 2017
		CN 105375064 A	02 March 2016
		CN 107069091 A	18 August 2017
		CN 110010850 A	12 July 2019
		CN 110061283 A	26 July 2019
		EP 1939971 A1	02 July 2008
		EP 2560229 A2	20 February 2013
		EP 2560229 A3	17 August 2016
		EP 2560229 B1	05 June 2019
		EP 3217463 A1	13 September 2017
		EP 1939971 A4	10 August 2016
		EP 3217463 B1	05 June 2019
		EP 3557684 A2	23 October 2019
		EP 3557684 A3	11 March 2020
		JP 4952186 B2	13 June 2012
		JP 5003095 B2	15 August 2012
		JP 5402974 B2	29 January 2014
		JP 5503098 B2	28 May 2014
		JP 5514394 B2	04 June 2014
		JP 5636622 B2	10 December 2014
		JP 5636623 B2	10 December 2014
		JP 5671770 B2	18 February 2015
		JP 5671771 B2	18 February 2015
		JP 5671772 B2	18 February 2015
		JP 5671773 B2	18 February 2015
		JP 5671774 B2	18 February 2015
		JP 5671775 B2	18 February 2015
		JP 5740802 B2	01 July 2015
		JP 5741599 B2	01 July 2015
		JP 5916268 B2	11 May 2016
		JP 6107926 B2	05 April 2017
		JP 6627904 B2	08 January 2020
		JP 6738721 B2	12 August 2020
		JP 2007-141830 A	07 June 2007
		JP 2007-141831 A	07 June 2007
		JP 2007-149654 A	14 June 2007
		JP 2007-149656 A	14 June 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/011861

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		JP 2007-165292 A	28 June 2007
		JP 2007-165294 A	28 June 2007
		JP 2007-165296 A	28 June 2007
		JP 2007-165297 A	28 June 2007
		JP 2007-165298 A	28 June 2007
		JP 2007-165299 A	28 June 2007
		JP 2007-165301 A	28 June 2007
		JP 2007-173222 A	05 July 2007
		JP 2007-180015 A	12 July 2007
		JP 2007-180016 A	12 July 2007
		JP 2007-180025 A	12 July 2007
		JP 2007-184257 A	19 July 2007
		JP 2007-188871 A	26 July 2007
		JP 2007-194207 A	02 August 2007
		JP 2007-194208 A	02 August 2007
		JP 2007-194209 A	02 August 2007
		JP 2007-200871 A	09 August 2007
		JP 2007-214120 A	23 August 2007
		JP 2007-220670 A	30 August 2007
		JP 2007-227367 A	06 September 2007
		JP 2007-227368 A	06 September 2007
		JP 2010-062164 A	18 March 2010
		JP 2011-142112 A	21 July 2011
		JP 2013-138012 A	11 July 2013
		JP 2013-145762 A	25 July 2013
		JP 2014-082220 A	08 May 2014
		JP 2016-035933 A	17 March 2016
		JP 2017-054833 A	16 March 2017
		JP 2018-092957 A	14 June 2018
		JP 2019-117811 A	18 July 2019
		JP 2020-064873 A	23 April 2020
		KR 10-1345052 B1	26 December 2013
		KR 10-1930127 B1	17 December 2018
		KR 10-2008-0056226 A	20 June 2008
		KR 10-2013-0090913 A	14 August 2013
		KR 10-2015-0038605 A	08 April 2015
		KR 10-2016-0092063 A	03 August 2016
		KR 10-2017-0094002 A	16 August 2017
		KR 10-2018-0135098 A	19 December 2018
		KR 10-2020-0040930 A	20 April 2020
		KR 10-2062521 B1	06 January 2020
		KR 10-2102105 B1	20 April 2020
		US 2010-0015514 A1	21 January 2010
		US 2013-0022861 A1	24 January 2013
		US 2015-0243936 A1	27 August 2015
		US 2017-0040593 A1	09 February 2017
		US 2019-0252672 A1	15 August 2019
		US 9029022 B2	12 May 2015
		US 9112236 B2	18 August 2015
		WO 2007-055087 A1	18 May 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/011861

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-1345052 B1	26 December 2013	CN 101292389 A	22 October 2008
		CN 101292389 B	22 September 2010
		CN 101894974 A	24 November 2010
		CN 102324567 A	18 January 2012
		CN 102931434 A	13 February 2013
		CN 102931434 B	16 September 2015
		CN 104659414 A	27 May 2015
		CN 104659414 B	12 April 2019
		CN 104752642 A	01 July 2015
		CN 104752642 B	20 April 2018
		CN 105186038 A	23 December 2015
		CN 105186038 B	28 July 2017
		CN 105375064 A	02 March 2016
		CN 107069091 A	18 August 2017
		CN 110010850 A	12 July 2019
		CN 110061283 A	26 July 2019
		EP 1939971 A1	02 July 2008
		EP 2560229 A2	20 February 2013
		EP 1939971 A4	10 August 2016
		EP 2560229 A3	17 August 2016
		EP 2560229 B1	05 June 2019
		EP 3217463 A1	13 September 2017
		EP 3217463 B1	05 June 2019
		EP 3557684 A2	23 October 2019
		EP 3557684 A3	11 March 2020
		JP 4952186 B2	13 June 2012
		JP 5003095 B2	15 August 2012
		JP 5402974 B2	29 January 2014
		JP 5503098 B2	28 May 2014
		JP 5514394 B2	04 June 2014
		JP 5636622 B2	10 December 2014
		JP 5636623 B2	10 December 2014
		JP 5671770 B2	18 February 2015
		JP 5671771 B2	18 February 2015
		JP 5671772 B2	18 February 2015
		JP 5671773 B2	18 February 2015
		JP 5671774 B2	18 February 2015
		JP 5671775 B2	18 February 2015
		JP 5740802 B2	01 July 2015
		JP 5741599 B2	01 July 2015
		JP 5916268 B2	11 May 2016
		JP 6107926 B2	05 April 2017
		JP 6627904 B2	08 January 2020
		JP 6738721 B2	12 August 2020
		JP 2007-141830 A	07 June 2007
		JP 2007-141831 A	07 June 2007
		JP 2007-149654 A	14 June 2007
		JP 2007-149656 A	14 June 2007
		JP 2007-165292 A	28 June 2007
		JP 2007-165294 A	28 June 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/011861

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		JP	2007-165296	A	28 June 2007
		JP	2007-165297	A	28 June 2007
		JP	2007-165298	A	28 June 2007
		JP	2007-165299	A	28 June 2007
		JP	2007-165301	A	28 June 2007
		JP	2007-173222	A	05 July 2007
		JP	2007-180015	A	12 July 2007
		JP	2007-180016	A	12 July 2007
		JP	2007-180025	A	12 July 2007
		JP	2007-184257	A	19 July 2007
		JP	2007-188871	A	26 July 2007
		JP	2007-194207	A	02 August 2007
		JP	2007-194208	A	02 August 2007
		JP	2007-194209	A	02 August 2007
		JP	2007-200871	A	09 August 2007
		JP	2007-214120	A	23 August 2007
		JP	2007-220670	A	30 August 2007
		JP	2007-227367	A	06 September 2007
		JP	2007-227368	A	06 September 2007
		JP	2010-062164	A	18 March 2010
		JP	2011-142112	A	21 July 2011
		JP	2013-138012	A	11 July 2013
		JP	2013-145762	A	25 July 2013
		JP	2014-082220	A	08 May 2014
		JP	2016-035933	A	17 March 2016
		JP	2017-054833	A	16 March 2017
		JP	2018-092957	A	14 June 2018
		JP	2019-117811	A	18 July 2019
		JP	2020-064873	A	23 April 2020
		KR	10-1548851	B1	01 September 2015
		KR	10-1930127	B1	17 December 2018
		KR	10-2013-0090913	A	14 August 2013
		KR	10-2014-0005341	A	14 January 2014
		KR	10-2015-0038605	A	08 April 2015
		KR	10-2016-0092063	A	03 August 2016
		KR	10-2017-0094002	A	16 August 2017
		KR	10-2018-0135098	A	19 December 2018
		KR	10-2020-0040930	A	20 April 2020
		KR	10-2062521	B1	06 January 2020
		KR	10-2102105	B1	20 April 2020
		US	2010-0015514	A1	21 January 2010
		US	2013-0022861	A1	24 January 2013
		US	2015-0243936	A1	27 August 2015
		US	2017-0040593	A1	09 February 2017
		US	2019-0252672	A1	15 August 2019
		US	9029022	B2	12 May 2015
		US	9112236	B2	18 August 2015
		WO	2007-055087	A1	18 May 2007
KR 10-2010-0137415 A	30 December 2010	CN	101939874	A	05 January 2011
		CN	101939874	B	13 March 2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/011861

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		EP	2262047	A1	15 December 2010
		EP	2262047	A4	23 May 2012
		EP	2262047	B1	29 April 2015
		JP	5429631	B2	26 February 2014
		US	2011-0027663	A1	03 February 2011
		US	8501356	B2	06 August 2013
		WO	2009-110490	A1	11 September 2009

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C07F 9/14(2006.01)i, C07F 9/09(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 4/505; C07F 9/14; C07F 9/09

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 전해질(electrolyte), 포스페이트(phosphate), 트리알킬실릴(trialkylsilyl)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1297174 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2013.08.21 청구항 1, 3, 10; 단락 [0139]	1-8
Y	ROVNANIK, P. 등, "Synthesis and characterisation of trimethylsilyl phosphorohalidates: Me3SiOP (O) FX (X= Cl, Br) and (Me3SiO)2P2O3F2", Journal of fluorine chemistry, 2004, 125권, 1호, 페이지 83-90 초록; 도식 3	1-8
A	KR 10-1548851 B1 (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2015.09.01 청구항 1, 2	1-8
A	KR 10-1345052 B1 (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2013.12.26 청구항 1	1-8
A	KR 10-2010-0137415 A (가부시키가이샤 지에스 유아사) 2010.12.30 청구항 1-6	1-8

☐ 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
2020년 12월 10일 (10.12.2020)	2020년 12월 11일 (11.12.2020)

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1297174 B1	2013/08/21	US 2012-0202122 A1	2012/08/09
		US 8936881 B2	2015/01/20
KR 10-1548851 B1	2015/09/01	CN 101292389 A	2008/10/22
		CN 101292389 B	2010/09/22
		CN 101894974 A	2010/11/24
		CN 102324567 A	2012/01/18
		CN 102931434 A	2013/02/13
		CN 102931434 B	2015/09/16
		CN 104659414 A	2015/05/27
		CN 104659414 B	2019/04/12
		CN 104752642 A	2015/07/01
		CN 104752642 B	2018/04/20
		CN 105186038 A	2015/12/23
		CN 105186038 B	2017/07/28
		CN 105375064 A	2016/03/02
		CN 107069091 A	2017/08/18
		CN 110010850 A	2019/07/12
		CN 110061283 A	2019/07/26
		EP 1939971 A1	2008/07/02
		EP 1939971 A4	2016/08/10
		EP 2560229 A2	2013/02/20
		EP 2560229 A3	2016/08/17
		EP 2560229 B1	2019/06/05
		EP 3217463 A1	2017/09/13
		EP 3217463 B1	2019/06/05
		EP 3557684 A2	2019/10/23
		EP 3557684 A3	2020/03/11
		JP 2007-141830 A	2007/06/07
		JP 2007-141831 A	2007/06/07
		JP 2007-149654 A	2007/06/14
		JP 2007-149656 A	2007/06/14
		JP 2007-165292 A	2007/06/28
		JP 2007-165294 A	2007/06/28
		JP 2007-165296 A	2007/06/28
		JP 2007-165297 A	2007/06/28
		JP 2007-165298 A	2007/06/28
		JP 2007-165299 A	2007/06/28
		JP 2007-165301 A	2007/06/28
		JP 2007-173222 A	2007/07/05
		JP 2007-180015 A	2007/07/12
		JP 2007-180016 A	2007/07/12
		JP 2007-180025 A	2007/07/12
		JP 2007-184257 A	2007/07/19
		JP 2007-188871 A	2007/07/26
		JP 2007-194207 A	2007/08/02
		JP 2007-194208 A	2007/08/02
		JP 2007-194209 A	2007/08/02
		JP 2007-200871 A	2007/08/09

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2007-214120 A	2007/08/23
		JP 2007-220670 A	2007/08/30
		JP 2007-227367 A	2007/09/06
		JP 2007-227368 A	2007/09/06
		JP 2010-062164 A	2010/03/18
		JP 2011-142112 A	2011/07/21
		JP 2013-138012 A	2013/07/11
		JP 2013-145762 A	2013/07/25
		JP 2014-082220 A	2014/05/08
		JP 2016-035933 A	2016/03/17
		JP 2017-054833 A	2017/03/16
		JP 2018-092957 A	2018/06/14
		JP 2019-117811 A	2019/07/18
		JP 2020-064873 A	2020/04/23
		JP 4952186 B2	2012/06/13
		JP 5003095 B2	2012/08/15
		JP 5402974 B2	2014/01/29
		JP 5503098 B2	2014/05/28
		JP 5514394 B2	2014/06/04
		JP 5636622 B2	2014/12/10
		JP 5636623 B2	2014/12/10
		JP 5671770 B2	2015/02/18
		JP 5671771 B2	2015/02/18
		JP 5671772 B2	2015/02/18
		JP 5671773 B2	2015/02/18
		JP 5671774 B2	2015/02/18
		JP 5671775 B2	2015/02/18
		JP 5740802 B2	2015/07/01
		JP 5741599 B2	2015/07/01
		JP 5916268 B2	2016/05/11
		JP 6107926 B2	2017/04/05
		JP 6627904 B2	2020/01/08
		JP 6738721 B2	2020/08/12
		KR 10-1345052 B1	2013/12/26
		KR 10-1930127 B1	2018/12/17
		KR 10-2008-0056226 A	2008/06/20
		KR 10-2013-0090913 A	2013/08/14
		KR 10-2015-0038605 A	2015/04/08
		KR 10-2016-0092063 A	2016/08/03
		KR 10-2017-0094002 A	2017/08/16
		KR 10-2018-0135098 A	2018/12/19
		KR 10-2020-0040930 A	2020/04/20
		KR 10-2062521 B1	2020/01/06
		KR 10-2102105 B1	2020/04/20
		US 2010-0015514 A1	2010/01/21
		US 2013-0022861 A1	2013/01/24
		US 2015-0243936 A1	2015/08/27
		US 2017-0040593 A1	2017/02/09
		US 2019-0252672 A1	2019/08/15
		US 9029022 B2	2015/05/12

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 9112236 B2	2015/08/18
		WO 2007-055087 A1	2007/05/18
KR 10-1345052 B1	2013/12/26	CN 101292389 A	2008/10/22
		CN 101292389 B	2010/09/22
		CN 101894974 A	2010/11/24
		CN 102324567 A	2012/01/18
		CN 102931434 A	2013/02/13
		CN 102931434 B	2015/09/16
		CN 104659414 A	2015/05/27
		CN 104659414 B	2019/04/12
		CN 104752642 A	2015/07/01
		CN 104752642 B	2018/04/20
		CN 105186038 A	2015/12/23
		CN 105186038 B	2017/07/28
		CN 105375064 A	2016/03/02
		CN 107069091 A	2017/08/18
		CN 110010850 A	2019/07/12
		CN 110061283 A	2019/07/26
		EP 1939971 A1	2008/07/02
		EP 1939971 A4	2016/08/10
		EP 2560229 A2	2013/02/20
		EP 2560229 A3	2016/08/17
		EP 2560229 B1	2019/06/05
		EP 3217463 A1	2017/09/13
		EP 3217463 B1	2019/06/05
		EP 3557684 A2	2019/10/23
		EP 3557684 A3	2020/03/11
		JP 2007-141830 A	2007/06/07
		JP 2007-141831 A	2007/06/07
		JP 2007-149654 A	2007/06/14
		JP 2007-149656 A	2007/06/14
		JP 2007-165292 A	2007/06/28
		JP 2007-165294 A	2007/06/28
		JP 2007-165296 A	2007/06/28
		JP 2007-165297 A	2007/06/28
		JP 2007-165298 A	2007/06/28
		JP 2007-165299 A	2007/06/28
		JP 2007-165301 A	2007/06/28
		JP 2007-173222 A	2007/07/05
		JP 2007-180015 A	2007/07/12
		JP 2007-180016 A	2007/07/12
		JP 2007-180025 A	2007/07/12
		JP 2007-184257 A	2007/07/19
		JP 2007-188871 A	2007/07/26
		JP 2007-194207 A	2007/08/02
		JP 2007-194208 A	2007/08/02
		JP 2007-194209 A	2007/08/02
		JP 2007-200871 A	2007/08/09
		JP 2007-214120 A	2007/08/23

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2007-220670 A	2007/08/30
		JP 2007-227367 A	2007/09/06
		JP 2007-227368 A	2007/09/06
		JP 2010-062164 A	2010/03/18
		JP 2011-142112 A	2011/07/21
		JP 2013-138012 A	2013/07/11
		JP 2013-145762 A	2013/07/25
		JP 2014-082220 A	2014/05/08
		JP 2016-035933 A	2016/03/17
		JP 2017-054833 A	2017/03/16
		JP 2018-092957 A	2018/06/14
		JP 2019-117811 A	2019/07/18
		JP 2020-064873 A	2020/04/23
		JP 4952186 B2	2012/06/13
		JP 5003095 B2	2012/08/15
		JP 5402974 B2	2014/01/29
		JP 5503098 B2	2014/05/28
		JP 5514394 B2	2014/06/04
		JP 5636622 B2	2014/12/10
		JP 5636623 B2	2014/12/10
		JP 5671770 B2	2015/02/18
		JP 5671771 B2	2015/02/18
		JP 5671772 B2	2015/02/18
		JP 5671773 B2	2015/02/18
		JP 5671774 B2	2015/02/18
		JP 5671775 B2	2015/02/18
		JP 5740802 B2	2015/07/01
		JP 5741599 B2	2015/07/01
		JP 5916268 B2	2016/05/11
		JP 6107926 B2	2017/04/05
		JP 6627904 B2	2020/01/08
		JP 6738721 B2	2020/08/12
		KR 10-1548851 B1	2015/09/01
		KR 10-1930127 B1	2018/12/17
		KR 10-2013-0090913 A	2013/08/14
		KR 10-2014-0005341 A	2014/01/14
		KR 10-2015-0038605 A	2015/04/08
		KR 10-2016-0092063 A	2016/08/03
		KR 10-2017-0094002 A	2017/08/16
		KR 10-2018-0135098 A	2018/12/19
		KR 10-2020-0040930 A	2020/04/20
		KR 10-2062521 B1	2020/01/06
		KR 10-2102105 B1	2020/04/20
		US 2010-0015514 A1	2010/01/21
		US 2013-0022861 A1	2013/01/24
		US 2015-0243936 A1	2015/08/27
		US 2017-0040593 A1	2017/02/09
		US 2019-0252672 A1	2019/08/15
		US 9029022 B2	2015/05/12
		US 9112236 B2	2015/08/18

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/011861

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2007-055087 A1	2007/05/18
KR 10-2010-0137415 A	2010/12/30	CN 101939874 A	2011/01/05
		CN 101939874 B	2013/03/13
		EP 2262047 A1	2010/12/15
		EP 2262047 A4	2012/05/23
		EP 2262047 B1	2015/04/29
		JP 5429631 B2	2014/02/26
		US 2011-0027663 A1	2011/02/03
		US 8501356 B2	2013/08/06
		WO 2009-110490 A1	2009/09/11