

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2020년 1월 9일 (09.01.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/009505 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008238

공개:

(22) 국제출원일: 2019년 7월 4일 (04.07.2019)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0077764 2018년 7월 4일 (04.07.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 신원경 (SHIN, Won Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김민정 (KIM, Min Jung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김광연 (KIM, Gwang Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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,



WO 2020/009505 A1

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same, the electrolyte comprising: lithium salt at a concentration of 1.6 M to 5 M; an oligomer comprising a unit represented by formula A; and an organic solvent including a cyclic carbonate-based compound and an acetate-based compound, wherein the cyclic carbonate-based compound is included in 6-9 vol.% with respect to the total volume of the organic solvent.

(57) 요약서: 본 발명은, 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염, 화학식 A 로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머 및 환형 카보네이트계 화합물 및 아세테이트계 화합물을 포함하는 유기용매를 포함하고, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 6 부피% 내지 19 부피% 로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

#### 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 07월 04일자 한국특허출원 제10-2018-0077764호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고농도의 리튬염을 사용하여 전지의 출력 특성, 저온 특성, 상온 및 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 전해질 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

[5] 리튬 이차 전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털카메라 및 캠코더 등의 휴대용 전원으로서뿐만 아니라 전동공구(power tool), 전기자전거, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 중대형 전원으로 그 응용이 급속히 확대되고 있다. 이와 같은 응용분야의 확대 및 수요의 증가에 따라 전지의 외형적인 모양과 크기도 다양하게 변하고 있으며, 기존의 소형전지에서 요구되는 특성보다 더욱 우수한 성능과 안정성이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는 전지 구성 성분들은 대전류가 흐르는 조건에서 전지의 성능구현이 안정적으로 이루어져야 한다.

[6] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 두 전극 사이에 선택적으로 분리막을 포함하고, 전해질을 양 전극 사이에 게재시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.

[7] 한편, 최근 응용분야의 확대에 따라 리튬 이차 전지의 활용도와 중요성이 점차 증가되고 있으며, 특히 HEV/PHEV와 같은 고출력이 요구되는 환경에서는 전지의 출력 특성의 향상이 요구된다. 전지의 출력 특성이란 주어진 전압에서 얼마나 큰 전류를 흘려줄 수 있는가에 대한 척도로서, 일반적으로 전류가 증가할 때 전지로부터 얻을 수 있는 출력은 초기에는 증가하다가 최고 값에 도달한 후 감소하는 경향을 보인다. 이는 분극 현상과 관련된 것으로서 전류가 특정 값 이상으로 증가하면 전지 전압이 감소하기 때문이며, 주어진 전압 범위에서 얻을 수 있는 용량도 감소하게 된다. 이러한 분극 현상은 리튬 이온의 확산 속도 및 전지 내부 저항과 관련되어 있기 때문에 전지의 출력 특성을 향상시키기

위해서는 리튬 이온의 확산 속도 및 전기 전도도 특성을 향상시키는 것이 필요하다.

[8] 최근에는, 전지의 출력 특성을 향상시키기 위한 하나의 방법으로서, 고농도의 리튬염을 포함하는 전해질을 사용하여 리튬 이온 수율(Li+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도를 상승시켜 전지의 출력 특성을 향상시키는 방안이 고안되고 있다. 이때, 고농도의 리튬염을 사용하는 경우, 리튬 이온의 농도가 높아짐에 따라 전해질의 어는 점(melting point) 또한 낮아지게 되어 저온 조건 하에서도 전해질의 상(phase)이 변화하지 않고 일정하게 유지되어 리튬 이차 전지의 저온 특성이 향상될 수 있다.

[9] 또한, 고농도 리튬염을 사용하는 경우, 리튬 이온과 결합하지 않는 자유 용매(free solvent)의 양을 감소시켜 고온 안전성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 전지가 충전되는 경우, 양극 활물질에서 리튬은 탈리될 수 있어 구조적으로 불안정한 상태인데, 고온 조건에 노출되는 경우, 그 구조가 붕괴되면서 산소 라디칼이 발생할 수 있다. 이때 발생하는 산소 라디칼은 반응성이 매우 높아, 리튬 이온과 결합하지 않은 자유 용매와 반응하여 발열 반응을 야기할 수 있다. 이러한 경우에 전해질에 고농도의 리튬염을 사용하게 되면, 자유 용매의 양을 감소시켜 발열 반응을 억제하여 전지의 고온 안전성이 높아질 수 있다.

[10] 다만, 고농도의 리튬염을 사용하게 되는 경우, 전해질의 점도가 상승하게 된다. 이때, 전해질 내에서의 이온의 이동도는 Stokes의 법칙에 의거하여 전해질의 점도에 반비례하므로, 전해질의 이온 전도성이 되려 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[11] 따라서, 고농도의 리튬염을 사용하여 전지의 출력 특성, 저온 특성 등을 향상시킬 수 있으면서도, 전지의 이온 전도성을 일정 수준 이상으로 유지시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질이 필요한 시점이다.

[12] (특허문헌 1) 한국 특허공개공보 제10-2011-0010516호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

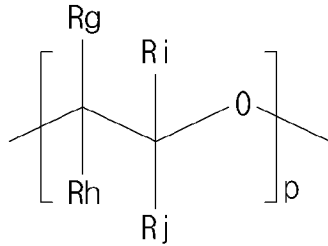
[13] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고농도의 리튬염을 사용하여 출력 특성, 저온 특성, 상온 및 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

### 과제 해결 수단

[14] 일 측면에서, 본 발명은, 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염; 하기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머; 및 환형 카보네이트계 화합물 및 아세테이트계 화합물을 포함하는 유기용매;를 포함하고, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 6 부피% 내지 19 부피%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[15] [화학식 A]

[16]

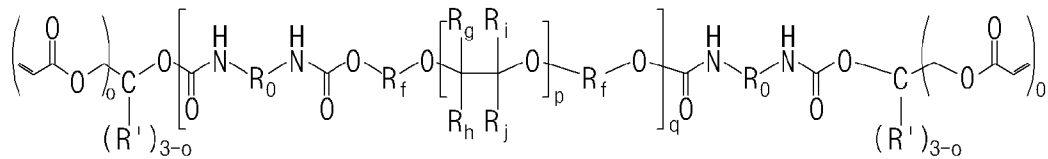


[17] 상기 화학식 A에서,  $R_g$ ,  $R_h$ ,  $R_i$  및  $R_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  $p$ 는 1 내지 10인 정수이다.

[18] 이때, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[19] [화학식 1]

[20]



[21] 상기 화학식 1에서,  $R_f$ 는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,  $R_g$ ,  $R_h$ ,  $R_i$  및  $R_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  $R_0$ 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,  $R'$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,  $o$ 는 1 내지 3인 정수,  $p$ 는 1 내지 10인 정수,  $q$ 는 1 내지 15인 정수이다.

[22] 상기 아세테이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 81 부피% 내지 94 부피%로 포함될 수 있다.

[23] 상기 환형 카보네이트계 화합물은, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오르 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[24] 상기 아세테이트계 화합물은, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[25] 다른 측면에서, 본 발명은  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1})\text{O}_2$  ( $0.45 \leq x1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y1 \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq z1 \leq 0.5$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[26]

### 발명의 효과

[27] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 고농도의 리튬염을 사용하여 리튬 이온의 해리도가 높아 전지의 출력 특성을 개선시킬 수 있고, 전지의 저온 특성 및 상온 및 고온에서의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[28]

**발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[29]

이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.

[30]

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

[31]

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

[32]

본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[33]

[34]

**리튬 이차 전지용 전해질**

[35]

본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염, 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머 및 환형 카보네이트계 화합물 및 아세테이트계 화합물을 포함하는 유기용매를 포함하고, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 6 부피% 내지 19 부피%로 포함된다.

[36]

상기 리튬염은, 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 1.6 M 내지 5 M, 바람직하게는 1.6 M 내지 4 M, 보다 바람직하게는 1.6 M 내지 3 M 농도로 포함될 수 있다. 리튬염이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 리튬 이온이 충분히 공급되어, 리튬 이온 수율(Li<sup>+</sup> transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있으며, 전해질의 어는 점(melting point)을 낮추어 저온 조건 하에서도 전해질의 상(phase)이 변화하는 것을 방지할 수 있어 리튬 이차 전지의 저온 안전성도 향상될 수 있다.

[37]

또한, 고농도 리튬염을 사용하는 경우, 리튬 이온과 결합하지 않는 자유 용매(free solvent)의 양을 감소시켜 고온 안전성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 전지가 충전되는 경우, 양극 활물질에서 리튬은 탈리될 수 있어 구조적으로 불안정한 상태인데, 고온 조건에 노출되는 경우, 그 구조가 붕괴되면서 산소 라디칼이 발생할 수 있다. 이때 발생하는 산소 라디칼은 반응성이 매우 높아, 리튬 이온과 결합하지 않는 자유 용매와 반응하여 발열 반응을 야기할 수 있다. 이러한 경우에 전해질에 고농도의 리튬염을 사용하게 되면, 자유 용매의 양을

감소시켜 발열 반응을 억제하여 전지의 고온 안전성 및 고온 수명 특성이 향상될 수 있다.

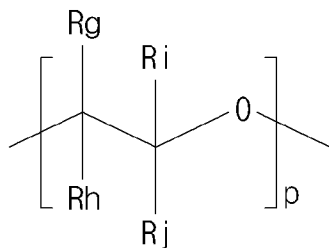
- [38] 구체적으로, 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬염은 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[39]

- [40] 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 하기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머를 포함한다.

[41] [화학식 A]

[42]



- [43] 상기 화학식 A에서,  $\text{R}_g$ ,  $\text{R}_h$ ,  $\text{R}_i$  및  $\text{R}_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  $p$ 는 1 내지 10인 정수이다.

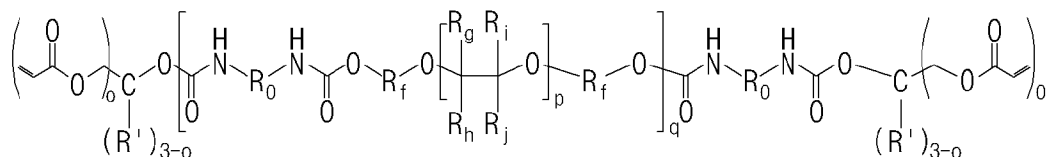
- [44] 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 리튬 이온과의 반응성이 낮은 불소 치환 에틸렌기를 포함하고 있기 때문에, 리튬 이온의 부반응 및 리튬염(salt)의 분해 반응 등을 제어할 수 있어, 고농도의 리튬염을 사용하는 경우에도 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 상기 올리고머는 난연성이 우수한 불소 원소를 포함하고 있으므로, 상기 올리고머를 포함하는 전해질을 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 열 안전성이 향상될 수 있다.

[45]

- [46] 구체적으로, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[47] [화학식 1]

[48]



- [49] 상기 화학식 1에서,  $\text{R}_f$ 는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의

알킬렌기이고,  $R_g$ ,  $R_h$ ,  $R_i$  및  $R_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  $R_0$ 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,  $R'$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,  $o$ 는 1 내지 3인 정수,  $p$ 는 1 내지 10인 정수,  $q$ 는 1 내지 15인 정수이다.

[50] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 지방족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함할 수 있다.

[51] 상기 지방족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

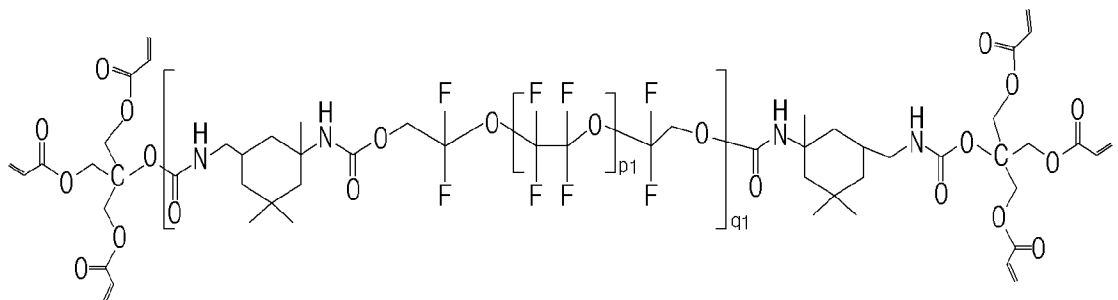
[52] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[53] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[54] 한편, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는, 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[55] [화학식 1a]

[56]



[57] 상기 화학식 1a에 있어서,  $p_1$ 은 1 내지 10인 정수,  $q_1$ 은 1 내지 15인 정수이다.

[58] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 상기 화학식 1a로 표시되는 올리고머는 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하여, 이에 따른 특성을 유지함과 동시에, 양 말단에 자체적으로 가교 결합을 형성할 수 있는 친수성 부분인 아크릴레이트계 작용기를 함유하고, 소수성 부분인 불소 치환 에틸렌기를 포함하고 있다. 따라서, 전지 내에서 계면활성제 역할이 더 부여되어 전극 계면과의 표면 저항을 낮출 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 1a로 표시되는 올리고머를 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 젖음성 효과가 향상될 수

있다.

[59] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 1a로 표시되는 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 약 1,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 구체적으로 1,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 더욱 구체적으로 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 일 수 있다. 상기 올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 유기용매와의 친화성이 높아 분산이 잘 이루어질 수 있고, 표면 장력을 일정 수준 이하로 낮추어 전해질의 젖음성을 개선할 수 있으며, 리튬염의 분해 반응을 억제하고, 리튬 이온이 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있다.

[60] 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있고, 특별하게 달리 규정하지 않는 한, 분자량은 중량평균분자량을 의미할 수 있다. 예컨대, 본 발명에서는 GPC 조건으로 Agilent社 1200시리즈를 이용하여 측정하며, 이때 사용된 컬럼은 Agilent社 PL mixed B 컬럼을 이용할 수 있고, 용매는 THF를 사용할 수 있다.

[61]

[62] 한편, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머의 함량은 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질의 종류에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

[63] 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 액체 전해질 또는 젤 폴리머 전해질 중 어느 하나 일 수 있다.

[64] 예를 들어, 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 중량부 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 2 중량부 내지 15 중량부로 포함될 수 있다. 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 상기 올리고머가 가교되면서 안정적으로 폴리머 네트워크 구조를 형성할 수 있고, 전해질의 젖음성(wetting)을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다. 한편, 리튬 이온의 이동성이 개선되어 고농도의 리튬염을 사용하여 점도가 다소 상승하더라도 리튬 이온의 이온 전도성을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다.

[65] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 중합 개시제를 더 포함한다. 상기 중합 개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 중합 개시제가 사용될 수 있으며, 아조계 화합물, 퍼옥사이드계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[66] 예를 들어, 상기 중합 개시제는, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate), 큐밀 하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 및 하이드로젠 퍼옥사이드(hydrogen peroxide) 등의 유기과산화물류나

히드로과산화물류와 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN; 2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 2,2'-아조비스디메틸-발레로니트릴(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 아조 화합물류 등이 있으나, 이에 한정하지 않는다.

- [67] 상기 중합 개시제는 상기 올리고머 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 중합 개시제가 상기 범위 내로 포함되면, 미반응 중합 개시제가 잔류하는 것을 최소화할 수 있고, 젤화가 일정 수준 이상으로 이루어질 수 있다.
- [68] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우에는, 상기 젤 폴리머 전해질은 경화하는 공정을 거쳐 형성될 수 있다. 이때, 젤 폴리머 전해질로 경화하기 위해서는 전자빔(E-BEAM), 감마선, 상온/고온 에이징 공정 또는 열 경화를 통해 진행될 수 있다. 이때, 경화 시간은 대략 2분 내지 48시간 정도 소요되며, 열 경화 온도는 40°C 내지 100°C, 구체적으로 40°C 내지 80°C일 수 있다.
- [69]
- [70] 또 다른 구현 예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 액체 전해질일 수 있으며, 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.025 중량부 내지 0.75 중량부, 보다 바람직하게는 0.05 중량부 내지 0.75 중량부로 포함될 수 있다. 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 전해질의 젖음성(wetting)이 개선되고, 리튬염의 해리도가 상승할 수 있다.
- [71] 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물 및 아세테이트계 화합물을 포함한다. 상기 환형 카보네이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 6 부피% 내지 19 부피%로 포함될 수 있고, 바람직하게는, 6 부피% 내지 18 부피%, 보다 바람직하게는 6 부피% 내지 17 부피%로 포함될 수 있다.
- [72] 환형 카보네이트계 화합물은 높은 유전율을 가져 리튬염을 높은 수준으로 해리시킬 수 있지만, 분자 내 전하편향도가 크므로 상대적으로 높은 점성을 가진다. 이때, 상기 환형 카보네이트계 화합물이 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 6 부피% 미만으로 포함되어 있는 경우, 고농도 리튬염을 사용하여도, 리튬염이 잘 해리되지 않아 리튬염의 해리도가 저하될 수 있다. 한편, 상기 환형 카보네이트계 화합물이 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 19 부피%를 초과하여 포함되어 있는 경우에는, 전해질의 점도가 지나치게 상승하게 되어, 해리된 리튬 이온의 이동성이 저하될 수 있다. 따라서, 환형 카보네이트계 화합물이 유기 용매 내에 상기 범위 내로 포함되는 경우 전해질의 점도 및 리튬염의 해리도를 우수하게 유지할 수 있다.

- [73] 예를 들어, 상기 환형 카보네이트계 화합물은, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 및 다이플루오르 에틸렌 카보네이트(difluoroethylene carbonate, DFEC)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [74] 상기 아세테이트계 화합물은, 상대적으로 점성이 낮아 리튬 이온의 이동성을 향상시킬 수 있는 화합물로서, 상기 환형 카보네이트계 화합물과 함께 사용하여 유기용매의 이온전도성을 일정 수준 이상으로 향상시킬 수 있다. 상기 아세테이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 81 부피% 내지 94 부피%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 82 부피% 내지 94 부피%, 보다 바람직하게는 83 부피% 내지 94 부피%로 포함될 수 있다.
- [75] 상기 아세테이트계 화합물이 상기 범위 내로 포함되면, 상기 환형 카보네이트계 화합물과 함께 사용하여, 높은 수준의 유전율을 가지면서도 일정 수준 이상의 이온 전도도를 가지는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공할 수 있다.
- [76] 예를 들어, 상기 아세테이트계 화합물은, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [77]
- [78] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로는, 프로판설톤(PS), 폴리페닐렌설펜이드, 숙신나이트릴(SN), 프로펜설톤(PRS), 리튬다이플루오로(옥살라토)보레이트(LiODFB), 에틸렌 설펜이드, 아디포나이트릴 및 리튬비스(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가제로 사용할 수 있다. 첨가제로서, 상기 나열된 화합물들을 함께 사용하는 경우에는 양극 및 음극 상에 동시에 안정적인 피막을 형성할 수 있다. 이때, 음극 상에 형성된 피막에 의하여, 고온, 고압 조건 하에서도 전해질이 분해되는 것을 억제할 수 있음은 물론, 양극 상에 형성된 피막에 의하여 양극에 포함된 전이 금속이 용출되는 것을 억제하여 전지의 고온, 고압 특성 및 안정성이 개선될 수 있다.
- [79]
- [80] 리튬 이차 전지
- [81] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 설명한다. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는,  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1})\text{O}_2$  ( $0.45 \leq x1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y1 \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq z1 \leq 0.5$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 양극 활물질, 분리막 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함한다. 한편, 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 대해서는 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.
- [82]
- [83] 상기 양극은, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

- [84] 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.
- [85] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 리튬 복합금속 산화물을 포함하는데, 구체적으로는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물로서  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1})\text{O}_2$  ( $0.45 \leq x_1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y_1 \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq z_1 \leq 0.5$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물은,  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1})\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x_1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y_1 \leq 0.45$ ,  $0.05 \leq z_1 \leq 0.45$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1})\text{O}_2$  ( $0.55 \leq x_1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y_1 \leq 0.4$ ,  $0.05 \leq z_1 \leq 0.4$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 것일 수 있다. 이때, a의 범위 또한, 바람직하게는,  $0.9 \leq a \leq 1.1$ , 보다 바람직하게는  $0.95 \leq a \leq 1.05$ 로 표시될 수 있다.
- [86] 상기와 같은 리튬 복합금속 산화물을 사용할 경우, 전지의 용량을 증가시키고, 에너지 밀도를 향상될 수 있다.
- [87] 상기 양극 활물질은 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [88] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [89] 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [90] 상기 도전제는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [91] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수

있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[92] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 55 중량% 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[93]

[94] 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

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

[96] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물( $\text{MeO}_x$ ); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[97] 이 중에서도 상기 음극활물질로서,  $\text{SiO}_{x2}$  ( $0 \leq x2 \leq 2$ ) 및 SiC로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 음극활물질로서, 상기 화합물들을 포함하는 경우, 용량이 높아 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다는 장점이 있으나, 충방전 도중 전지가 팽창하는 문제점이 있다. 이때, 본 발명에 따른 농도 범위의 리튬염을 사용하는 경우, 보다 안정적인 SEI 피막(Solid Electrolyte Interface layer)이 음극 표면 상에 형성되어 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서, Si를 포함하는 경우에도 음극의 부피가 팽창하는 것을 억제시켜 전지의 수명이 퇴화하는 것을 방지할 수 있다.

[98] 상기 음극 활물질은 음극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

- [99] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [100] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [101] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [102] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 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.
- [103] 상기 용매는 물(증류수) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 55 중량% 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 60 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [104]
- [105] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [106]
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [107] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기

실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[108]

[109] **[리튬 이차 전지용 액체 전해질, 젤 폴리머 전해질용 조성물 제조]**

[110] **1. 실시예 1**

[111] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 아세테이트(EA)를 1:9 부피비로 포함하는 유기용매에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw): 5,000 g/mol,  $p_1=5$ ,  $q_1=10$ )를 리튬 이차 전지용 액체 전해질 100 중량부에 대하여 0.5 중량부가 되도록 첨가한 뒤,  $\text{LiPF}_6$ 의 농도가 2 M이 되도록 첨가하여 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[112]

[113] **2. 실시예 2**

[114] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 리튬염의 농도가 3 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[115]

[116] **3. 실시예 3**

[117] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 아세테이트(EA)를 1:9 부피비로 포함하는 유기용매에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw): 5,000 g/mol,  $p_1=5$ ,  $q_1=10$ )를 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물 100 중량부에 대하여 5 중량부가 되도록 첨가하고, 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴(AIBN))을 상기 올리고머 100 중량부 대비 0.4 중량부 첨가한 뒤,  $\text{LiPF}_6$ 의 농도가 2 M이 되도록 첨가하여 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[118]

[119] **4. 실시예 4**

[120] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 화학식 1a로 표시되는 올리고머를 10 중량부 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[121]

[122] **5. 실시예 5**

[123] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 리튬염의 농도가 3 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[124]

[125] **6. 비교예 1**

[126] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:7 부피비로 포함하는 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 의 농도가 1 M이 되도록 첨가하여 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[127]

[128] **7. 비교예 2**

[129] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시,  $\text{LiPF}_6$ 의 농도가 1 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[130]

[131] **8. 비교예 3**

[132] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시,  $\text{LiPF}_6$ 의 농도가 5.5 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[133]

[134] **9. 비교예 4**

[135] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 화학식 1a로 표시되는 올리고머를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[136]

[137] **10. 비교예 5**

[138] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 에틸 아세테이트(EA)를 단독으로 유기용매로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[139]

[140] **11. 비교예 6**

[141] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 아세테이트(EA)를 3:7 부피비로 포함하는 유기용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[142]

[143] **12. 비교예 7**

[144] 리튬 이차 전지용 전해질 제조시, 에틸 아세테이트(EA)를 단독으로 유기용매로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로, 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[145]

[146] 상기 실시예 1 내지 5와 비교예 1 내지 7에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질, 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물의 조성을 하기 표 1로 나타내었다.

[147] [표1]

	리튬염 농도 (M)	EC (부피%)	EA (부피%)	올리고머 (중량부)	개시제 (AIBN) (올리고머 대비 중량부)
실시예 1	2	10	90	0.5	
실시예 2	3	10	90	0.5	
실시예 3	2	10	90	5	0.4
실시예 4	2	10	90	10	0.4
실시예 5	3	10	90	5	0.4
비교예 1	1	EC:EMC=3:7 (부피비)		-	
비교예 2	1	10	90	0.5	
비교예 3	5.5	10	90	0.5	
비교예 4	2	10	90	-	
비교예 5	2	-	100	0.5	
비교예 6	2	30	70	0.5	
비교예 7	2	-	100	5	0.4

[148]

[149] [리튬 이차 전지 제조]

[150] **1. 실시예 6**

[151] (1) 양극 제조

[152] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 양극 활물질 ( $Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ ), NCM811): 도전재 (번들형 탄소 나노튜브): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97.7:0.3:2 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 $\mu$ m인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[153] (2) 음극 제조

[154] 용제인 증류수에 음극 활물질 (흑연(AGP8)): 도전재 (카본 블랙): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97:0.5:2.5 중량비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 $\mu$ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[155] (3) 리튬 이차 전지 제조

[156] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름을 분리막으로 하여, 양극/분리막/음극 순서대로 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 후, 이를 파우치형 이차전지 케이스에 수납한 다음, 상기 파우치형 이차전지 케이스 내부에 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[157]

[158] **2. 실시예 7**

[159] 리튬 이차 전지용 전해질로서 실시예 2에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[160]

[161] **3. 실시예 8**

[162] 양극과 음극을 실시예 6과 동일한 방법으로 제조한 뒤, 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 후, 이를 파우치형 이차전지 케이스에 수납한 다음, 상기 파우치형 이차전지 케이스 내부에 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 주입하고, 65°C에서 5시간 동안 열경화시켜 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[163]

[164] **4. 실시예 9**

[165] 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물로서 실시예 4에 따른 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[166]

[167] **5. 실시예 10**

[168] 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물로서 실시예 5에 따른 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[169]

[170] **6. 비교예 8**

[171] 리튬 이차 전지용 전해질로서 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[172]

[173] **7. 비교예 9**

[174] 리튬 이차 전지용 전해질로서 비교예 4에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[175]

[176] **8. 비교예 10**

[177] 리튬 이차 전지용 전해질로서 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[178]

[179] **9. 비교예 11**

[180] 리튬 이차 전지용 전해질로서 비교예 7에 따른 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[181]

[182] [실험예]

[183] **1. 실험예 1: 이온 전도도 평가**

[184] 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차 전지용 액체 전해질의 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도는 Probe 형태의 이온전도도 측정 장비(Probe: InLab 731, model: S470, 제조사: Mettler Torodo)를 이용하여 상온(25°C)과 저온(-10°C)에서의 이온전도도를 측정하였다.

[185] 실시예 3 내지 5, 비교예 7에서 제조된 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 밴드형의 전도성 유리 기판 상에 코팅한 후, 65°C에서 5시간 동안 열경화시킨 뒤, 충분히 건조시켰다. 이어서, 아르곤 분위기 하에서 스퍼터(sputter)법을 사용하여 각각의 막 상부에 백금(Pt) 전극을 1 mm 지름의 원형으로 코팅한 후, 18°C에서 교류 임피던스 측정법을 사용하여 상온(25°C)과 저온(-10°C)에서의 이온전도도를 측정하였다. 이온전도도는 VMP3 측정 장비와 4294A를 사용하여 주파수 대역 100MHz~0.1Hz에서 측정하였다. 측정된 이온전도도는 하기 표 2에 나타내었다.

[186] [표2]

	이온 전도도 (25°C, mS/cm)	이온 전도도 (-10°C, mS/cm)
실시예 1	9.8	3.9
실시예 2	11.1	4.3
실시예 3	8.5	3.5
실시예 4	8.1	3.2
실시예 5	9.0	4.0
비교예 1	9.3	2.7
비교예 2	3.5	측정 불가
비교예 3	측정 불가	측정 불가
비교예 5	8.5	2.8
비교예 6	4.5	측정 불가
비교예 7	7.5	2.2

[187] 실시예 1 및 2의 경우 에틸 아세테이트(EA)의 낮은 점도로 인해 리튬 이온의 이동이 원활하게 일어나 상온과 저온에서의 이온 전도도가 비교예 1 보다 더 크게 개선 됨을 확인할 수 있다.

[188] 실시예 3 내지 5의 경우 젤 폴리머 전해질 내 고분자 매트릭스(matrix)에 의하여 리튬 이온이 이동 특성이 감소하여 상온에서의 이온전도도가 비교예 1보다 낮지만 저온에서는 오히려 높은 것을 알 수 있다. 이는 고분자 매트릭스가 전해질의 어는점을 낮춰 리튬 이온 해리도를 향상시키기 때문이다.

- [189] 비교예 2의 경우 리튬염 농도가 낮아 인해 상온에서의 이온 전도도가 실시예들보다 현저하게 낮다. 또한, 리튬염 농도가 낮은 경우, 전해질의 어느점이 낮춰지지 않아, 전해질이 얼게 되어 리튬 이온의 이동이 일어나지 못하여 이온전도도가 측정이 되지 않음을 확인할 수 있다.
- [190] 비교예 3의 경우 리튬염의 해리도가 낮아 이온 전도도를 측정할 수 없었으며, 비교예 6의 경우 높은 에틸카보네이트(EC) 함량으로 인해 전해질의 점도가 높아 상온에서 실시예들에 비하여 이온 전도도가 현저히 낮고, 저온에서는 전해질이 얼게 되어 이온 전도도를 측정할 수 없었다.
- [191] 한편, 비교예 5, 7의 경우, 유기용매가 에틸카보네이트(EC)를 포함하지 않아, 리튬염의 해리도가 감소하기 때문에 실시예들 보다 이온 전도도가 감소함을 확인할 수 있다.

[192]

[193] **2. 실험예 2: 초기 용량 및 저항 측정**

- [194] 실시예 6 내지 9와 비교예 8 내지 11에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지에 대하여 14 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행 한 이후로 4.2 V, 47mA (0.33 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 3 V, 47 mA (0.33 C) CC 방전을 3회 반복한다. 이때 3번째 방전 용량을 초기 용량으로 정의하였다.

- [195] 초기 용량 측정 이후 만충전된 리튬 이차 전지를 상온(25°C)과 저온(-10°C)에서 각각 350mA (2.5 C)의 전류로 10초 방전을 진행할 때 발생하는 전압 강하를 기록하고,  $R=V/I$  (옴의 법칙)을 이용하여 산출한 DC저항 값을 초기 저항으로 정의하고 하기 표 3에 나타내었다.

[196] [표3]

	초기 용량 (mAh)	상온 초기 저항 (Ohm)	저온 초기 저항 (Ohm)
실시예 6	142	0.08	0.32
실시예 7	143	0.06	0.24
실시예 8	141	0.09	0.55
실시예 9	140	0.1	0.65
비교예 8	139	0.12	0.75
비교예 9	128	0.25	1>
비교예 10	100	0.33	1>
비교예 11	110	0.36	1>

- [197] 실시예 6 내지 9의 경우, 높은 이온 전달 특성으로 인해 초기 용량 및 상온 / 저온 저항이 비교예들에 비하여 개선됨을 알 수 있다.

[198]

[199] **3. 실험예 3: 상온 및 고온에서의 전지 사이클 특성 평가**

- [200] 실시예 6 내지 9 및 비교예 8 내지 11에서 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 14mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 이때의 방전 용량을

초기 용량으로 설정하였다. 이후, 4.2 V, 47mA (0.33 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 3 V, 47 mA (0.33 C) CC 방전을 상온(25°C)과 고온(45°C)에서 각각 50회 진행하였다. 이후 상온과 고온에서의 50번째 방전 용량과 초기 용량을 각각 비교하여 각각의 용량 유지율을 계산하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[201] [표4]

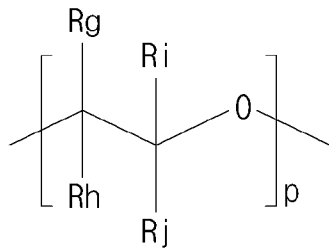
	상온 용량 유지율 (%)	고온 용량 유지율 (%)
실시예 6	98	96
실시예 7	99	97
실시예 8	98	94
실시예 9	98	95
비교예 8	95	88
비교예 9	70	10<
비교예 10	50	10<
비교예 11	60	10<

[202] 실시예들의 경우, 리튬염의 농도가 높아 전해질 내 비해리 용매(자유 용매, free solvent)의 함량이 감소하여 상온에서의 용량 유지율이 높다. 또한 실시예들의 경우, 유기용매로서 유전율 상수가 낮은 에틸 아세테이트(EA)를 포함하여, 전이 금속의 해리 및 용출을 억제시켜(특히 Ni의 용출이 억제됨) 전지 용량 유지율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[203] 비교예 9의 경우, 리튬 이차 전지용 전해질이 올리고머를 포함하지 않아, 전해질의 젖음성(wetting)이 낮아져, 실시예들에 비하여 용량 유지율이 낮고, 비교예 10과 11의 경우 유기용매에 에틸 카보네이트(EC)를 포함하지 않아 리튬염이 해리되는 정도가 낮아 실시예들에 비하여 용량 유지율이 낮음을 확인할 수 있다.

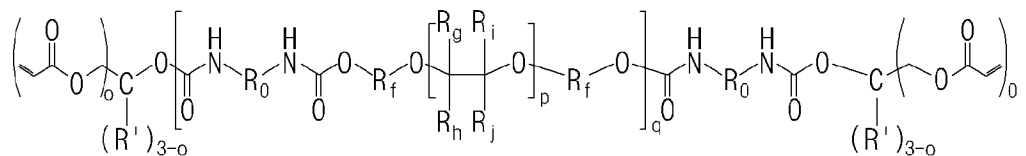
## 청구범위

- [청구항 1] 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염;  
 하기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머; 및  
 환형 카보네이트계 화합물 및 아세테이트계 화합물을 포함하는  
 유기용매;를 포함하고,  
 상기 환형 카보네이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로  
 6 부피% 내지 19 부피%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:  
 [화학식 A]



상기 화학식 A에서,  
 $R_g$ ,  $R_h$ ,  $R_i$  및  $R_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는  
 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  
 $p$ 는 1 내지 10인 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 하기 화학식 1로  
 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:  
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
 $R_f$ 는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,  
 $R_g$ ,  $R_h$ ,  $R_i$  및  $R_j$ 는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는  
 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,  
 $R_0$ 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,  
 $R'$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,  
 $o$ 는 1 내지 3인 정수,  $p$ 는 1 내지 10인 정수,  $q$ 는 1 내지 15인 정수이다.

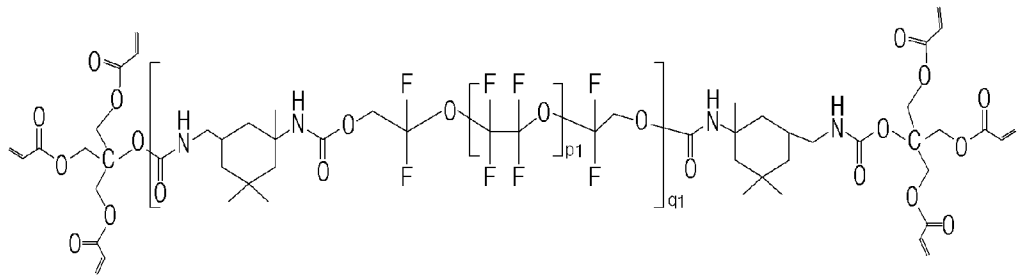
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 젤 폴리머 전해질인 것인 리튬 이차  
 전지용 전해질.  
 [청구항 4] 제3항에 있어서,

상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 이차 전지용 전해질은 액체 전해질인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 화학식 A로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머는, 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:  
[화학식 1a]



상기 화학식 1a에 있어서,  
p1은 1 내지 10인 정수, q1은 1 내지 15인 정수이다.

[청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 아세테이트계 화합물은 상기 유기 용매 전체 부피를 기준으로 81 부피% 내지 94 부피%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 환형 카보네이트계 화합물은, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오르 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 아세테이트계 화합물은, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[청구항 11]  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{x_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1})\text{O}_2$  ( $0.45 \leq x_1 \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq y_1 \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq z_1 \leq 0.5$ ,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ )로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극;  
분리막; 및  
제1항에 따른 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0568; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 4/505

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: lithium secondary battery, non-aqueous electrolyte, high concentration, oligomer, lithium salt, cyclic carbonate, acetate

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0066724 A (LG CHEM, LTD.) 19 June 2018 See claims 1, 2, 6, 8, 12, 13; and paragraphs [0014], [0036], [0038], [0039], [0041], [0050], [0054], [0077], [0109].	1-11
Y	KR 10-1679719 B1 (LG CHEM, LTD.) 25 November 2016 See claims 1, 3, 4, 7, 15; and paragraphs [0015], [0018], [0019], [0021], [0022].	1-11
Y	KR 10-2018-0026358 A (LG CHEM, LTD.) 12 March 2018 See claims 1, 3; and paragraph [0186].	2,7
A	KR 10-2013-0081577 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 July 2013 See claims 1-5, 9, 11; and paragraphs [0026], [0027].	1-11
A	US 9806379 B2 (LG CHEM, LTD.) 31 October 2017 See the entire document.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

“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

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

Date of mailing of the international search report

10 OCTOBER 2019 (10.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea  
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/008238**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0066724 A	19/06/2018	CN 108886169 A	23/11/2018
		EP 3419100 A1	26/12/2018
		US 2019-0074545 A1	07/03/2019
		WO 2018-105970 A1	14/06/2018
KR 10-1679719 B1	25/11/2016	KR 10-2015-0019259 A	25/02/2015
KR 10-2018-0026358 A	12/03/2018	CN 108352569 A	31/07/2018
		EP 3361546 A1	15/08/2018
		US 2018-0342767 A1	29/11/2018
		WO 2018-044129 A1	08/03/2018
KR 10-2013-0081577 A	17/07/2013	US 2013-0177819 A1	11/07/2013
US 9806379 B2	31/10/2017	CN 104604014 A	06/05/2015
		CN 104604014 B	06/03/2018
		EP 2846393 A1	11/03/2015
		EP 2846393 B1	17/10/2018
		JP 2015-522924 A	06/08/2015
		JP 6037486 B2	07/12/2016
		KR 10-1605957 B1	23/03/2016
		KR 10-2014-0139442 A	05/12/2014
		TW 201523967 A	16/06/2015
		TW 1548133 B	01/09/2016
US 2014-0349198 A1	27/11/2014		
WO 2014-193148 A1	04/12/2014		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 10/0568; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 4/505

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), 비수전해액(non-aqueous electrolyte), 고농도(high concentration), 올리고머(oligomer), 리튬염(lithium salt), 환형 카보네이트(cyclic carbonate), 아세테이트(acetate)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0066724 A (주식회사 엘지화학) 2018.06.19 청구항 1, 2, 6, 8, 12, 13; 및 단락 [0014], [0036], [0038], [0039], [0041], [0050], [0054], [0077], [0109] 참조.	1-11
Y	KR 10-1679719 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.11.25 청구항 1, 3, 4, 7, 15; 및 단락 [0015], [0018], [0019], [0021], [0022] 참조.	1-11
Y	KR 10-2018-0026358 A (주식회사 엘지화학) 2018.03.12 청구항 1, 3; 및 단락 [0186] 참조.	2,7
A	KR 10-2013-0081577 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.07.17 청구항 1-5, 9, 11; 및 단락 [0026], [0027] 참조.	1-11
A	US 9806379 B2 (LG CHEM, LTD.) 2017.10.31 전문 참조.	1-11

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 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “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 2019년 10월 10일 (10.10.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 10월 10일 (10.10.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0066724 A	2018/06/19	CN 108886169 A EP 3419100 A1 US 2019-0074545 A1 WO 2018-105970 A1	2018/11/23 2018/12/26 2019/03/07 2018/06/14
KR 10-1679719 B1	2016/11/25	KR 10-2015-0019259 A	2015/02/25
KR 10-2018-0026358 A	2018/03/12	CN 108352569 A EP 3361546 A1 US 2018-0342767 A1 WO 2018-044129 A1	2018/07/31 2018/08/15 2018/11/29 2018/03/08
KR 10-2013-0081577 A	2013/07/17	US 2013-0177819 A1	2013/07/11
US 9806379 B2	2017/10/31	CN 104604014 A CN 104604014 B EP 2846393 A1 EP 2846393 B1 JP 2015-522924 A JP 6037486 B2 KR 10-1605957 B1 KR 10-2014-0139442 A TW 201523967 A TW I548133 B US 2014-0349198 A1 WO 2014-193148 A1	2015/05/06 2018/03/06 2015/03/11 2018/10/17 2015/08/06 2016/12/07 2016/03/23 2014/12/05 2015/06/16 2016/09/01 2014/11/27 2014/12/04