

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 1월 21일 (21.01.2021) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2021/010650 A1

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

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/008916

(22) 국제출원일: 2020년 7월 8일 (08.07.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0085824 2019년 7월 16일 (16.07.2019) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 채이올가 (TSAY, Olga); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박혜진 (PARK, Hye Jin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 우명희 (WOO, Myung Heui); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 최현봉 (CHOI, Hyun Bong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 샤투

노프파벨 (SHATUNOV, Pavel); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 리애크특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

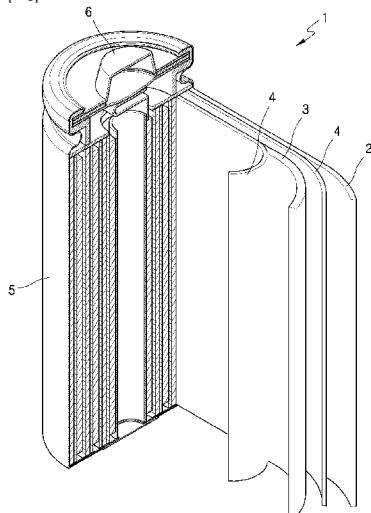
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, 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 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, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: ELECTROLYTE ADDITIVE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY, WHICH COMPRISE SAME

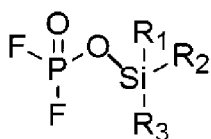
(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 및 리튬 이차전지

[도 1]



(57) Abstract: Disclosed are: an electrolyte additive for a lithium secondary battery, comprising a compound represented by the following chemical formula 1; and an electrolyte for a lithium secondary battery, comprising same; and a lithium secondary battery comprising same. <Chemical formula 1> (I) In chemical formula 1, R₁ and R₃ are the same as those defined in the detailed description.

(57) 요약서: 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 리튬이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지가 제시된다: < 화학식 1 > (I) 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃은 상세한 설명에서 정의된 바와 같다.



WO 2021/010650 A1

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 및 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 리튬 이차전지용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 높고 고속 충전이 가능하다.
- [3] 리튬 이차전지는 높은 구동 전압에서 작동되므로 리튬과 반응성이 높은 수계 전해질이 사용될 수 없다. 리튬 이차전지용 전해질로는 일반적으로 유기 전해질이 사용된다. 유기 전해질은 리튬염이 유기용매에 용해되어 제조된다. 유기용매는 고전압에서 안정적이며, 이온전도도와 유전율이 높고 점도가 낮은 것이 바람직하다.
- [4] 그러나, 리튬 이차전지용 전해질로 리튬염을 포함하는 유기 전해질이 사용되면 음극/양극과 전해질 사이의 부반응에 의해 리튬 이차전지의 수명 특성 및 고온 안정성이 저하될 수 있다. 그러므로 향상된 수명 특성 및 고온 안정성을 가지는 리튬 이차전지를 제공할 수 있는 리튬 이차전지용 전해질이 요구된다.

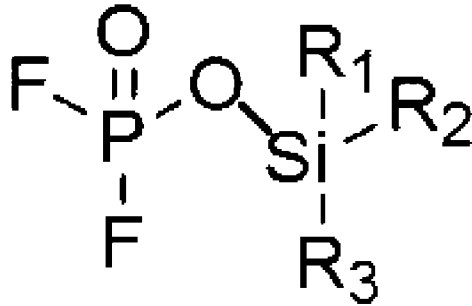
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 한 측면은 신규한 리튬 이차전지용 전해질 첨가제를 제공하는 것이다.
- [6] 다른 한 측면은 상기 전해질 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공하는 것이다.
- [7] 또 다른 한 측면은 상기 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 한 측면에 따라,
- [9] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지 전해질첨가제가 제공된다.
- [10] <화학식 1>
- [11]



- [12] 상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알콕시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C_4 - C_{30} 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기이다.
- [13] 다른 한 측면에 따라,
- [14] 리튬염;
- [15] 유기 용매;
- [16] 상기 첨가제를 포함하는, 리튬 이차전지용 전해질이 제공된다.
- [17] 또 다른 한 측면에 따라,
- [18] 양극활물질을 포함하는 양극;
- [19] 음극활물질을 포함하는 음극; 및
- [20] 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하며,
- [21] 상기 전해질이 상술한 첨가제를 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [22] 일구현예에 따른 리튬이차전지용 전해질 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 이용하면 고온 보관시 전지 저항이 증가되는 것이 억제되고 고온에서 사이클 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

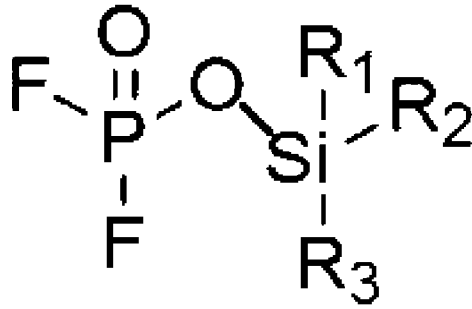
- [23] 도 1은 일구현예에 따른 리튬 이차전지의 모식도이다.
- [24] <부호의 설명>
- [25] 1: 리튬 이차전지 2: 음극
- [26] 3: 양극 4: 세퍼레이터
- [27] 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하, 일구현예에 따른 리튬이차전지용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 리튬이차전지용 전해질 및 상기 전해질을 채용한 리튬 이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [29] 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 전해질 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[30] <화학식 1>

[31]



[32] 상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알콕시알킬기, 치환된 또는 비치환된 C_4 - C_{30} 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기이다.

[33] 상기 화학식 1 중, 상기 R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{30} 알킬기; C_1 - C_{30} 알콕시알킬기; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, C_1 - C_{30} 알킬기; 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, C_2 - C_{30} 알콕시알킬기이다.

[34] 상기 화학식 1에서 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{30} 알콕시알킬기, 치환된 C_4 - C_{30} 탄소고리기, 치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 또는 치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기의 치환기는, 예를 들어 C_1 - C_{20} 알킬기, C_2 - C_{20} 알케닐기, C_2 - C_{20} 알키닐기, C_1 - C_{20} 알콕시기, 할로젠, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[35] 화학식 1에서, 상기 R_1 내지 R_3 은 예를 들어 C_1 - C_5 알킬기, C_1 - C_5 알콕시알킬기, 시아노기 또는 할로젠 원자로 치환된 C_1 - C_5 알킬기, 또는 시아노기 또는 할로젠 원자로 치환된 C_1 - C_5 알콕시알킬기이다.

[36] 양극 활물질로서 니켈 및 하나 이상의 다른 전이금속을 함유하며, 니켈의 함량이 전이금속의 전체 몰 수에 대하여 80mol% 이상인 리튬전이금속산화물을 이용하면, 고출력 및 고용량을 갖는 리튬이차전지를 제작할 수 있다.

[37] 니켈의 함량이 높은 리튬전이금속산화물은 표면 구조가 불안정하여 전지의 충방전 과정에서 부반응에 의한 가스 발생이 증가하고 니켈과 같은 전이금속의 용출이 더 심화된다. 따라서, 니켈의 함량이 높은 리튬전이금속산화물을 양극 활물질로서 이용한 리튬이차전지는 수명 특성이 저하될 수 있고, 고온에서 저항이 증가되어 고온에서의 안정성 개선이 필요하다.

[38] 본 발명에서는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 전해질 첨가제를 이용하여

상술한 문제점을 해결하여 고온에서 저항 억제 효과가 우수하여 수명 및 고온 안정성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

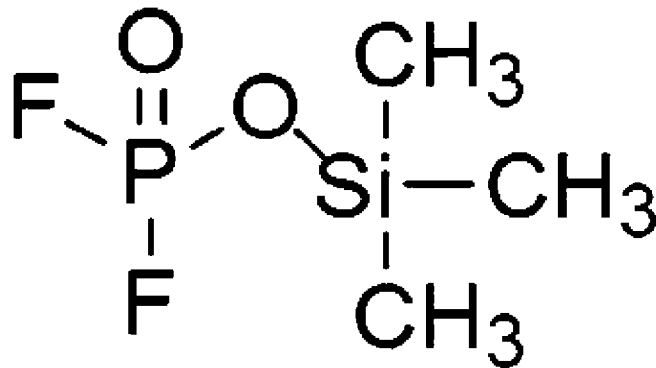
- [39] 상기 화학식 1의 화합물이 전해질에 첨가되어 리튬 이차전지의 성능을 향상시키는 이유에 대하여 이하에서 보다 구체적으로 설명하나 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 범위가 이하 설명의 범위로 한정되는 것은 아니다.
- [40] 전해질에 포함되는 리튬염으로서 LiPF_6 가 일반적으로 사용되지만, 열안정성이 부족하고 수분으로도 가수분해되기 쉽다는 문제점을 가지고 있다. 이와 같이 LiPF_6 함유 전해질은 습기 및 고온에 노출 될 때 불안정성을 나타낸다. LiPF_6 의 분해 생성물은 음극 계면의 조성 및 안정성의 변화에 기여하는 주된 인자 중 하나이다. 잔여 수분 및/또는 표면 하이드록기는 용액 중 PF_6^- 음이온과 반응하여 HF 를 생성하고 PF_5 를 방출 할 수 있다. 이와 같이 방출된 HF 는 양극 및 경우에 따라 양극을 부식시켜 전기 화학적 성능을 점진적으로 저하시킨다. 화학식 1의 화합물의 Si-O 결합은 HF 에 의해 쉽게 분해 될 수 있다. 따라서 본 발명의 화학식 1의 화합물을 전해질 첨가제로 이용하면 벌크 전해질에서 HF 를 제거하는 역할을 수행할 수 있다. 이와 같이 화학식 1의 화합물은 PF_5 제거제(scavenger)로 사용될 수 있어 수분에 의한 LiPF_6 의 가수분해반응을 억제할 수 있다. 그 결과, 리튬 이차전지 내부에서의 가스 발생이 억제되어 사이클 수명 특성이 향상된다. 또한, 가스 발생 억제로 인한 전지의 스웰링 현상이 방지될 수 있다.
- [41] 또한 화학식 1의 화합물은 양극의 전이금속 이온과 강하게 상호 작용하여 양극 표면의 반응센터를 완전하게 캡핑하고 비활성화시킴으로써 전이금속의 용해(dissolution) 및 용매의 산화를 방지한다.
- [42] 또한 화학식 1의 화합물은 양극의 전이금속이온과 강하게 상호작용을 수행하고 영구적으로 캡핑 역할을 해서 양극 표면에서의 대한 반응중심을 비활성화함으로써 금속 용해 및 용매 산화를 막는다.
- [43] 즉 양극 표면에 저임피던스 특성을 갖는 CEI (cathode electrolyte interphase) 막을 형성한다. 이 CEI막은 전해질 산화를 막아 가스 및 HF 와 같은 부산물이 생성되는 것을 막고, 전극의 구조가 파괴되는 것을 막아 사이클 안정성 및 율속 성능을 개선한다. 또한 상기 CEI막이 형성됨에 따라, 전해질과 양극의 계면에서의 저항을 낮추어 리튬 이온전도도가 향상되고, 이로 인해 저온 방전 전압 상승 효과를 갖는다.
- [44] 리튬 이차전지의 초기 충전시 음극의 표면에서는 전해질의 분해반응이 일어나게 되는데, 이는 전해질의 환원 전위가 상대적으로 리튬의 전위에 비해 높기 때문이다. 이러한 전해질 분해반응은 전극 표면에 SEI(solid electrolyte interphase)를 형성시켜 음극과 전해질의 반응에 요구되는 전자의 이동을 억제시켜 줌으로서 추가적인 전해질의 분해를 방지할 수 있다. 이에 따라 전지의 성능은 음극 표면에 형성된 피막의 특성에 따라 크게 좌우되며, 이를 고려하여

충전 반응시 전해질보다 먼저 분해될 수 있는 전해질 첨가제의 도입을 통해, 보다 견고하고 우수한 전기적 특성을 갖는 SEI층의 형성이 요구된다.

- [45] 또한 초기 충전 중, 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 전해질 첨가제를 전해질에 부가하면, 상기 화학식 1의 화합물은 실릴기 $-\text{Si}(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ 를 말단에 포함함으로써, 실릴 그룹의 농도가 높은 SEI 피막이 형성되어 화학적으로 안정한 높은 극성의 막이 형성될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 8로 표시되는 화합물중에서 선택된다.

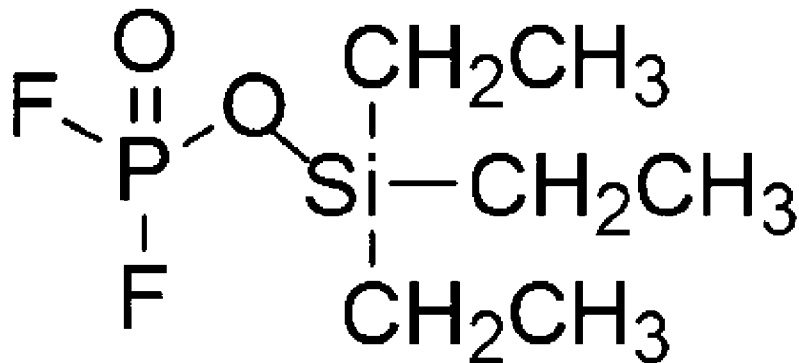
[46] <화학식 2>

[47]



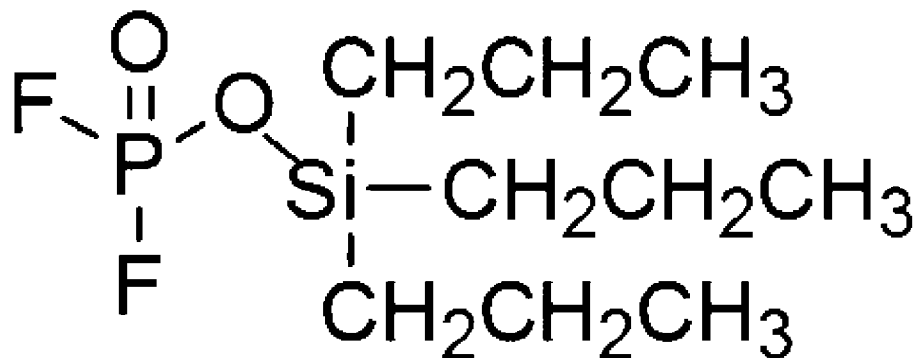
[48] <화학식 3>

[49]



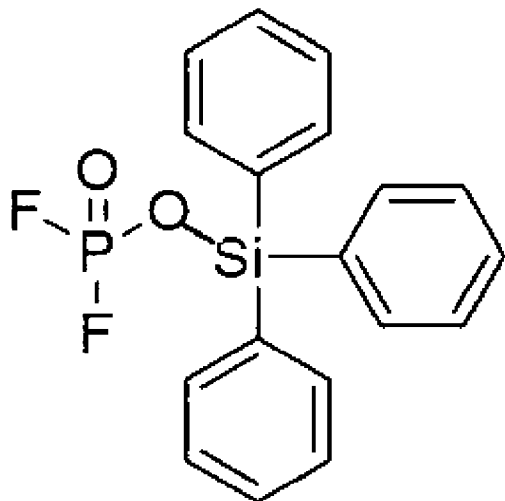
[50] <화학식 4>

[51]



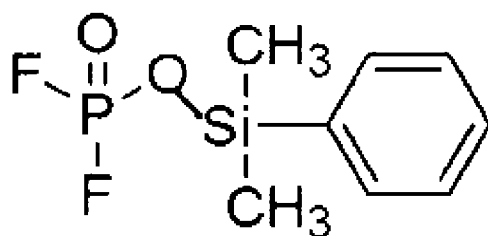
[52] <화학식 5>

[53]



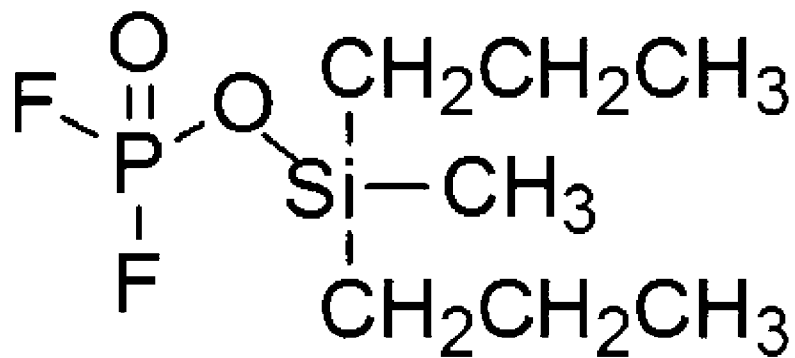
[54] <화학식 6>

[55]



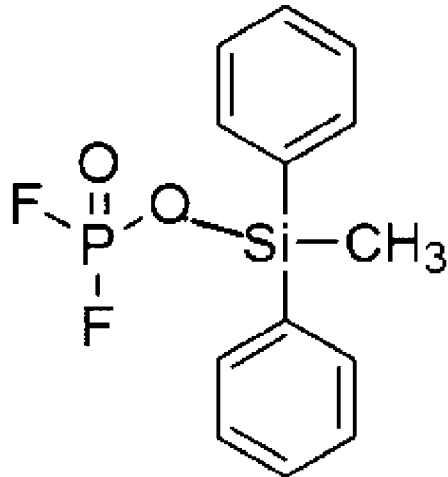
[56] <화학식 7>

[57]



[58] <화학식 8>

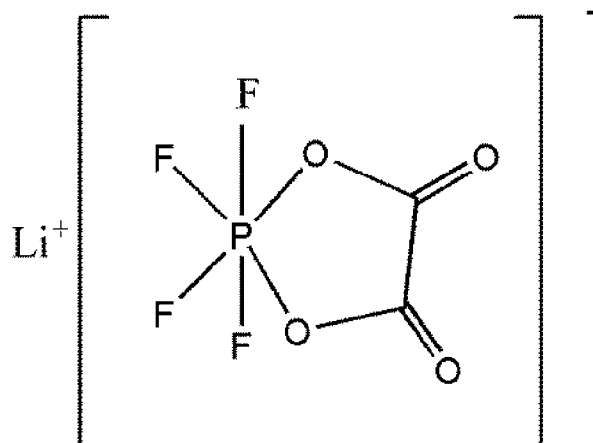
[59]



- [60] 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 리튬염; 유기용매; 및 상기 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량% 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 전지 특성을 저해하지 않는 범위의 함량이 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 범위, 예를 들어 0.1 내지 2 중량% 범위, 예를 들어 0.1 중량%, 0.5 중량% 또는 2 중량%일 수 있다. 첨가제의 함량이 상기 함량 범위일 때 전지 수명이 저하됨이 없이 고온 특성 및 저항 특성이 개선된 리튬이차전지를 제작할 수 있다.
- [61] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, 및 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

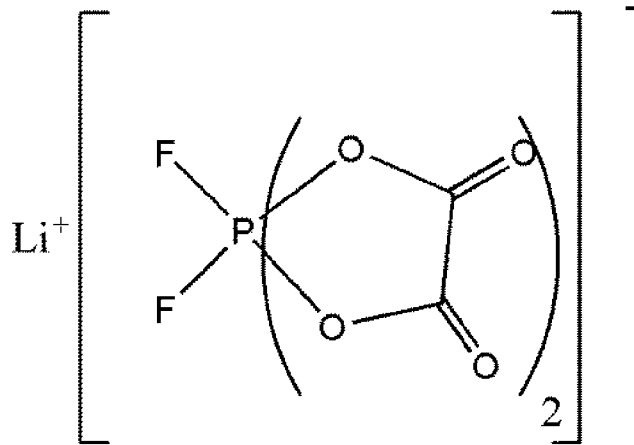
[62] [화학식 9]

[63]



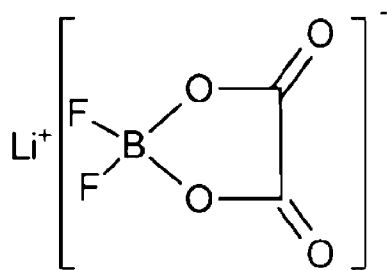
[64] [화학식 10]

[65]



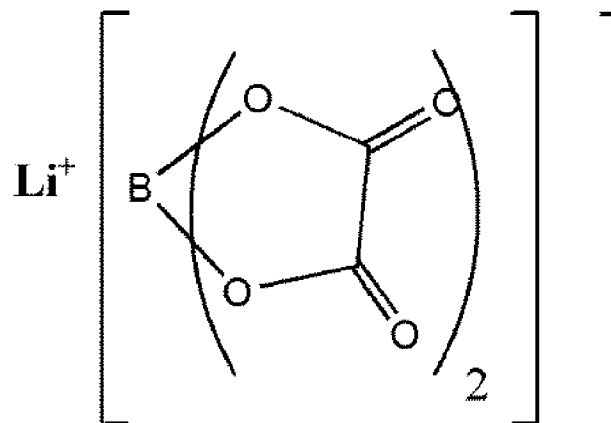
[66] [화학식 11]

[67]



[68] [화학식 12]

[69]



[70] 상기 전해질에서 상기 리튬염의 농도는 0.01 내지 5.0 M, 예를 들어 0.05 내지 5.0 M, 예를 들어 0.1 내지 5.0 M, 예를 들어 0.1 내지 2.0 M 이다. 리튬염의 농도가 상기 범위일 때 더욱 향상된 리튬이차전지 특성이 얻어질 수 있다.

[71] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 및 케톤계 용매, 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[72] 카보네이트계 용매로서 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트(BC) 등이

사용될 수 있으며, 에스테르계 용매로서 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 감마부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 감마발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로서 디부틸 에테르, 테트라글라이ம், 디글라이ம், 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있으며, 니트릴계 용매로서 아세토니트릴(AN), 석시노니트릴(SN), 아디포니트릴 등이 사용될 수 있다. 기타 용매로서 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 유기용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 유기용매는 사슬형 카보네이트 50 내지 95vol% 및 고리형 카보네이트 5 내지 50vol%의 혼합용매, 예를 들어 사슬형 카보네이트 70 내지 95vol% 및 고리형 카보네이트 5 내지 30vol%의 혼합용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유기용매는 3가지 이상의 유기용매의 혼합용매일 수 있다.

- [73] 일 구현예에 따르면, 상기 유기용매는 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [74] 일 구현예에 따른 전해질은 상술한 화학식 2 내지 8의 화합물 중에서 선택된 하나 이상 0.1 내지 10 중량%를 포함하며, 상기 유기용매가 사슬형 카보네이트 50 내지 95vol% 및 고리형 카보네이트 5 내지 50vol%의 혼합용매를 포함한다.
- [75] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 전해질은 지방족 니트릴 화합물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 지방족 니트릴 화합물은 아세토니트릴(AN) 또는 석시노니트릴(SN)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 탄화수소의 말단에 니트릴기가 포함된다면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 지방족 니트릴 화합물의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량% 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 금속 용출 억제 효과를 저해하지 않는 범위의 함량이 적절히 선택될 수 있다.
- [76] 상기 전해질은 액체 또는 겔 상태일 수 있다.

- [77] 다른 일구현예에 따른 리튬이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 및 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하며, 전해질이 상술한 첨가제를 포함한다.
- [78] 상기 리튬이차전지는 상술한 리튬이차전지용 전해질 첨가제를 포함함에 의하여, 리튬이차전지의 초기 저항 증가가 억제되고, 부반응에 의한 가스 발생이 억제되고, 수명 특성이 향상된다.
- [79] 양극활물질은 니켈 및 다른 전이금속을 포함하는 리튬전이금속산화물을 포함한다. 니켈 및 다른 전이금속을 포함하는 리튬전이금속산화물에서 니켈의 함량은 전이금속의 전체 몰 수에 대하여 60mol% 이상, 예를 들어 75mol% 이상, 예를 들어 80mol% 이상, 예를 들어 85mol% 이상, 예를 들어 90mol% 이상일 수 있다.
- [80] 예를 들어, 리튬전이금속산화물은 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [81] <화학식 13>
- [82] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{A}_b$
- [83] 화학식 13 중, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, $x+y+z=1$, M은 망간(Mn), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다. 예를 들어, $0.7 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$; $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$; $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$; $0.83 \leq x < 0.97$, $0 < y \leq 0.15$, $0 < z \leq 0.15$; 또는 $0.85 \leq x < 0.95$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$; 일 수 있다.
- [84] 예를 들어, 리튬전이금속산화물이 하기 화학식 14 및 15로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [85] <화학식 14>
- [86] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [87] 상기 화학식 14 중, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.1$ 이다. 예를 들어, $0.7 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$ 이다.
- [88] <화학식 15>
- [89] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
- [90] 상기 화학식 15 중, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.1$ 이다. 예를 들어, $0.7 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$ 이다. 예를 들어, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$ 이다. 예를 들어, $0.82 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.15$, $0 < z \leq 0.15$ 이다. 예를 들어, $0.85 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$ 이다.
- [91] 예를 들어, 리튬전이금속산화물은 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [92] 다른 일구현예에 의하면, 상기 양극 활물질은 Li-Ni-Co-Al (NCA), Li-Ni-Co-Mn

(NCM), 리튬 코발트 산화물 (LiCoO_2), 리튬 망간 산화물 (LiMnO_2), 리튬 니켈 산화물 (LiNiO_2) 및 리튬 철 인산화물 (LiFePO_4)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 활물질을 포함한다.

- [93] 음극 활물질은 실리콘계 화합물, 탄소계 재료, 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체 및 실리콘 산화물(SiO_x , $0 < x < 2$) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 실리콘계 화합물은 실리콘 입자, 실리콘 합금 입자 등일 수 있다.
- [94] 실리콘계 화합물의 사이즈는 200nm 미만, 예를 들어 10 내지 150 nm이다. 용어 “사이즈”는 실리콘계 화합물이 구형인 경우에는 평균입경을 나타내고 실리콘 입자가 비구형인 경우에는 평균 장축 길이를 나타낼 수 있다.
- [95] 실리콘계 화합물의 사이즈가 상기 범위일 때 수명 특성이 우수하여 일구현예에 따른 전해질을 사용한 경우 리튬이차전지의 수명이 더욱 더 개선된다.
- [96] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [97] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 실리콘 나노입자가 탄소계 화합물 상부에 배치된 구조를 갖는 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물 표면과 내부에 포함된 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물로 코팅되어 탄소계 화합물 내부에 포함된 복합체일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체에서 탄소계 화합물은 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드 또는 그 조합물일 수 있다.
- [98] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 탄소계 화합물 입자 상에 평균입경이 약 200nm 이하의 실리콘 나노입자를 분산한 후 카본 코팅하여 얻어지는 활물질, 실리콘(Si) 입자가 그래파이트 상부 및 내부에 존재하는 활물질 등일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 2차 입자 평균 입경은 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 실리콘 나노입자의 평균 입경은 5nm 이상, 예를 들어 10nm 이상, 예를 들어 20nm 이상, 예를 들어 50nm 이상, 예를 들어 70nm 이상일 수 있다. 실리콘 나노입자의 평균 입경은 200nm 이하, 150nm 이하, 100nm 이하, 50nm 이하, 20nm 이하, 10nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 나노입자의 평균 입경은 100nm 내지 150nm일 수 있다.
- [99] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 2차 입자 평균 입경은 5 μm 내지 18 μm , 예를 들어 7 μm 내지 15 μm , 예를 들어 10 μm 내지 13 μm 일 수 있다.
- [100] 상기 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 다른 예로서 대한민국 특허공개 10-2018-0031585의 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 대한민국 특허공개 10-2018-0056395에 개시된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 이용될 수 있다. 대한민국 특허공개 10-2018-0031586 및 대한민국 특허공개 10-2018-0056395이 본 명세서에 참조로서 통합된다.

- [101] 일구현예에 따른 실리콘-탄소계 화합물 복합체는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 다공성 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2그래핀을 포함하는 셸(shell)을 함유하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터이며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터일 수 있다.
- [102] 다른 일구현예에 따른 실리콘-탄소계 화합물 복합체는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며, 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체일 수 있다.
- [103] 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재할 수 있다. 그리고 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 그래핀, 그래파이트, 탄소섬유, 그래핀 옥사이드 등일 수 있다.
- [104] 상술한 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 실리콘 나노입자가 탄소계 화합물 상부에 배치된 구조를 갖는 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물 표면과 내부에 포함된 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물로 코팅되어 탄소계 화합물 내부에 포함된 복합체일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체에서 탄소계 화합물은 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드 또는 그 조합물일 수 있다.
- [105] 상기 리튬 이차전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지, 리튬설퍼전지 등을 포함한다.
- [106] 상기 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [107] 먼저 양극이 준비된다.
- [108] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [109] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로

사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}^1\text{D}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}^1\text{O}_{2-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}^1\text{O}_{4-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{D}^1_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-\alpha}\text{F}^1_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-\alpha}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{D}^1_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-\alpha}\text{F}^1_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-\alpha}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiI^1O_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[110] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[111] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_g\text{O}_{2g}$ ($g=1$, 또는 2), $\text{LiNi}_{1-g}\text{Mn}_g\text{O}_{2g}$ ($0 < g < 1$), $\text{LiNi}_{1-g-k}\text{Co}_g\text{Mn}_k\text{O}_2$ ($0 \leq g \leq 0.5$, $0 \leq k \leq 0.5$), LiFePO_4 등이다.

[112] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는

사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [113] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [114] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [115] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [116] 상기, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [117] 다음으로 음극이 준비된다.
- [118] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [119] 음극 활물질은 예를 들어 실리콘계 화합물, 탄소계 재료, 실리콘 산화물 (SiO_x , $(0 < x < 2)$), 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [120] 상기 음극 활물질은 당해 기술분야에서 리튬 이차전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [121] 상기 음극 활물질은 상술한 음극 활물질 이외에 당해 기술분야에서 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용될 수 있는 것이라면 함께 사용가능하는 것도 가능하다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, 또는 Te일 수 있다.

- [122] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [123] 음극 활물질 조성물에서 도전제 및 바인더는 상기 양극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [124] 다만, 음극 활물질 조성물에서는 물을 용매로 사용할 수 있다. 예를 들어, 물을 용매로 사용하고, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 스티렌부타디엔러버(SBR), 아크릴레이트계 중합체, 메타크릴레이트계 중합체를 바인더로 사용하고, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 그래파이트를 도전제로 사용할 수 있다.
- [125] 상기 음극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [126] 예를 들어, 음극 활물질 94 중량%, 바인더 3 중량%, 도전제 3 중량%를 분말 상태로 혼합한 후, 고형분이 약 70중량%가 되도록 물을 넣어 슬러리를 만든 뒤, 이 슬러리를 코팅, 건조, 압연해서 음극을 제작할 수 있다.
- [127] 음극 활물질로는 실리콘과 탄소계 화합물의 복합체가 이용될 수 있다.
- [128] 음극활물질 조성물에서 도전제, 바인더 및 용매는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [129] 상기 음극활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다. 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 분리막이 준비된다. 상기 분리막은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 분리막이 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 전해질 함침 능력이 우수한 분리막이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [130] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물이 준비된다. 상기 분리막 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 분리막이 형성될 수 있다. 또는, 상기 분리막 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 분리막 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 분리막이 형성될 수 있다.
- [131] 상기 분리막 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴,

폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

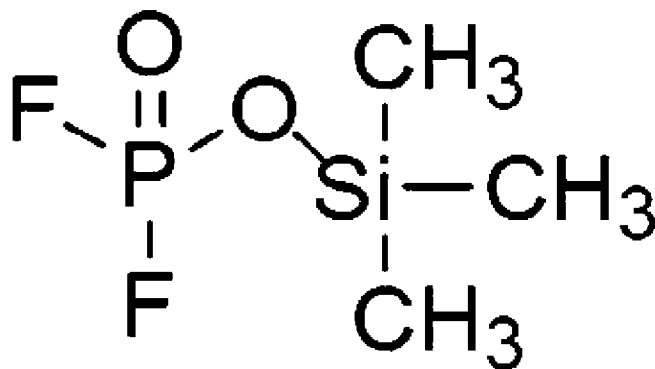
- [132] 음극 활물질 조성물의 로딩레벨(loading level)은 양극 활물질 조성물의 로딩레벨에 따라 설정된다. 음극 활물질 조성물 g당 용량에 따라 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상, 예를 들어 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상 범위이다. 전극 밀도는 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 이상 예를 들어 $1.6\text{g}/\text{cc}$ 이상에 될 수 있다. 에너지 밀도를 중시하는 설계로서 밀도는 $1.65\text{g}/\text{cc}$ 이상 $1.9\text{g}/\text{cc}$ 이하 같은 설계가 선호 된다.
- [133] 다음으로, 상술한 전해질이 준비된다.
- [134] 일구현예에 따르면 전해질은 상술한 전해질 이외에 비수 전해질, 고체 전해질, 무기 고체 전해질을 추가로 포함할 수 있다.
- [135] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리불화비닐리덴 등이 사용될 수 있다.
- [136] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이 사용될 수 있다.
- [137] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬이차전지 (1)는 양극 (3), 음극 (2) 및 분리막 (4)를 포함한다. 상술한 양극 (3), 음극 (2) 및 분리막 (4)가 와인딩되거나 접혀서 전지 케이스 (5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스 (5)에 본 발명의 일구현예에 따른 전해질이 주입되고 캡(cap) 어셈블리 (6)로 밀봉되어 리튬이차전지 (1)가 완성된다. 상기 전지 케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지는 대형박막형전지일 수 있다. 상기 리튬이차전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [138] 상기 양극 및 음극 사이에 분리막이 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 전해질에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [139] 또한, 상기 전지 구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [140] 일구현예에 따른 리튬이차전지는 일반적인 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물을 양극 활물질로 채용한 리튬이차전지와 비교하여, DCIR 상승율이 현저히 감소하여, 우수한 전지 특성을 발휘할 수 있다.
- [141] 상기 양극, 음극, 전해질을 적용한 리튬이차전지의 작동전압은 예를 들어 하한은 2.5-2.8V 내지 상한은 4.1V 이상, 예를 들어 4.1-4.45V 이다.
- [142] 또한, 상기 리튬이차전지는 예를 들어, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프

카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [143] 본 명세서에서, "알킬기"라는 용어는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일구현예에서, 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 다른 구현예에서 선택적으로 치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 3-펜틸기, 헥실기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다.
- [144] 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C₁-C₂₀의 알킬기(예: CF₃, CHF₂, CH₂F, CCl₃ 등), C₁-C₂₀의 알콕시, C₂-C₂₀의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C₁-C₂₀의 알킬기, C₂-C₂₀ 알케닐기, C₂-C₂₀ 알키닐기, C₁-C₂₀의 헤테로알킬기, C₆-C₂₀의 아릴기, C₇-C₂₀의 아릴알킬기, C₆-C₂₀의 헤테로아릴기, C₇-C₂₀의 헤테로아릴알킬기, C₆-C₂₀의 헤테로아릴옥시기, 또는 C₆-C₂₀의 헤테로아릴옥시알킬기로 치환될 수 있다.
- [145] 본 명세서에서, "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로서, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헵테닐 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다. 다른 구현예에서, 알케닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알케닐기의 탄소수가 2 내지 40일 수 있다.
- [146] 본 명세서에서, "알키닐기"라는 용어는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로서, 에티닐기, 1-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다. 다른 구현예에서, 알키닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알키닐기의 탄소수가 2 내지 40일 수 있다.
- [147] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않은 모작용기(parent group)로부터 유도되며, 여기서 하나 이상의 수소 원자가 다른 원자나 작용기로 치환된다. 다르게 표시되지 않으면, 작용기가 "치환된" 것으로 여겨지면, 이것은 상기 작용기가 C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, C₂-C₂₀ 알키닐, C₁-C₂₀ 알콕시, 할로젠, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 하나의 작용기가 "선택적으로 치환된"이라고 기재되면, 상기 작용기는 상술한 치환기로 치환될 수 있다.
- [148] 용어 "할로젠"는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.

- [149] "알콕시"는 "알킬-O-"을 나타내며, 알킬은 상술한 바와 같다. 알콕시기는 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 2-프로폭시기, 부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있다. 상기 알콕시중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [150] "헤테로아릴"은 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 그룹을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.
- [151] 헤테로아릴의 예로는 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴기, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 이소티아졸-3-일, 이소티아졸-4-일, 이소티아졸-5-일, 옥사졸-2-일, 옥사졸-4-일, 옥사졸-5-일, 이소옥사졸-3-일, 이소옥사졸-4-일, 이소옥사졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,2,4-트리아졸-5-일, 1,2,3-트리아졸-4-일, 1,2,3-트리아졸-5-일, 테트라졸릴, 피리드-2-일, 피리드-3-일, 2-피라진-2일, 피라진-4-일, 피라진-5-일, 2-피리미딘-2-일, 4-피리미딘-2-일, 또는 5-피리미딘-2-일을 들 수 있다.
- [152] 용어 "헤테로아릴"은 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 지환족(cycloaliphatic), 또는 헤테로사이클에 선택적으로 융합된 경우를 포함한다.
- [153] 용어 "탄소고리"는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소를 말한다.
- [154] 상기 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있다.
- [155] 상기 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, 보닐(bornyl), 데카하이드로나프틸(decahydronaphthyl), 바이사이클로[2.1.1]헥실(bicyclo[2.1.1]hexyl), 바이사이클로[2.1.1]헵틸(bicyclo[2.2.1]heptyl), 바이사이클로[2.2.1]헵테닐(bicyclo[2.2.1]heptenyl), 또는 바이사이클로[2.2.2]옥틸(bicyclo[2.2.2]octyl)이 있다.
- [156] 상기 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantly) 등이 있다.
- [157] 상기 탄소고리중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.
- [158] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [159] 예비제조에 1: 화학식 2의 화합물

- [160] 디플루오로인산(Difluorophosphoric acid) (0.075 mol)을 0°C에서 트리메틸(페닐)실란(trimethyl(phenyl)silane) (0.075 mol)에 천천히 부가하였다.
- [161] 상기 반응 혼합물을 25°C(room temperature)에서 1.5시간 동안 교반하였다. 증발 과정을 거쳐 생성물 ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}(\text{O}_2\text{PF}_2)$)을 무색 액체(colorless liquid)(9.15 g, 70 %) 상태로 얻었다.
- [162] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.34 (s).
- [163] ^{19}F NMR (376.17 MHz, CDCl_3) δ = -82.3 (d, $^1J_{\text{FP}}$ = 985 Hz).
- [164] ^{31}P NMR (161.83 MHz, CDCl_3) δ = -28.7 (t, $^1J_{\text{FP}}$ = 985 Hz).
- [165] 예비제조에 2: 화학식 3의 화합물
- [166] 트리에틸실릴클로라이드(Triethylsilylchloride)(0.2mol)을 시린지를 이용하여 니트 디플루오로인산(neat difluorophosphoric acid)(0.2mol)에 부가하였다. 상기 반응 혼합물을 65°C에서 6시간동안 열처리하여 가스 발생이 종결되고 반응 혼합물에 인산칼륨(potassium phosphate)(20.0 mmol, 0.1 eq., 4.25g)을 부가한 후, 후속의 증발 과정이 실시되었다. 증발 과정을 거친 후 생성물(product)이 무색 액체 상태로 얻었다(45 %).
- [167] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.34 (t), 0.28 (q).
- [168] ^{19}F NMR (376.17 MHz, CDCl_3) δ = -83.3 (d, $^1J_{\text{FP}}$ = 985 Hz).
- [169] ^{31}P NMR (161.83 MHz, CDCl_3) δ = -27.7 (t, $^1J_{\text{FP}}$ = 985 Hz).
- [170] 제조예 1: 전해질의 제조
- [171] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC)의 부피비가 2:4:4인 혼합용매에 1.5 M의 LiPF_6 와 비닐렌 카보네이트를 첨가한 다음, 예비제조에 1에 따라 얻은 하기 화학식 2의 화합물을 첨가하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다. 상기 화학식 2의 화합물의 함량은 전해질 총중량을 기준으로 하여 약 1.0 중량%이고 상기 비닐렌 카보네이트의 함량은 전해질 총중량을 기준으로 하여 약 1.5 중량%이다.
- [172] <화학식 2>
- [173]

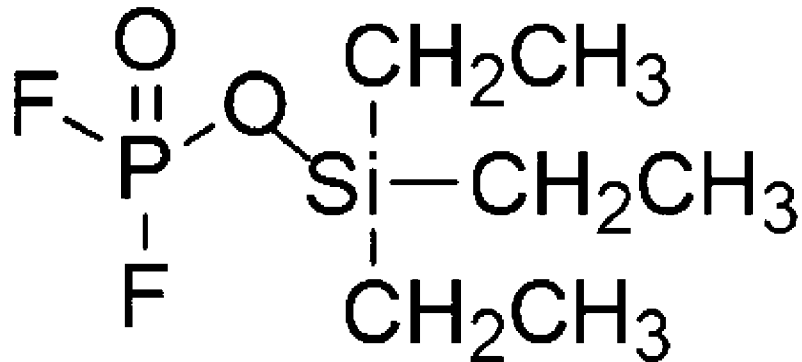


- [174] 제조예 2: 전해질의 제조
- [175] 화학식 2의 화합물 대신 예비제조에 2에 따라 얻은 하기 화학식 3의 화합물을 이용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 리튬이차전지용

전해질을 제조하였다.

[176] <화학식 3>

[177]



[178] 제조예 3: 전해질의 제조

[179] 화학식 2의 화합물의 함량이 전해질 총중량을 기준으로 하여 약 0.5 중량%로 변화된 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[180] 제조예 4: 전해질의 제조

[181] 화학식 2의 화합물의 함량이 전해질 총중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량%로 변화된 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[182] 제조예 5: 전해질의 제조

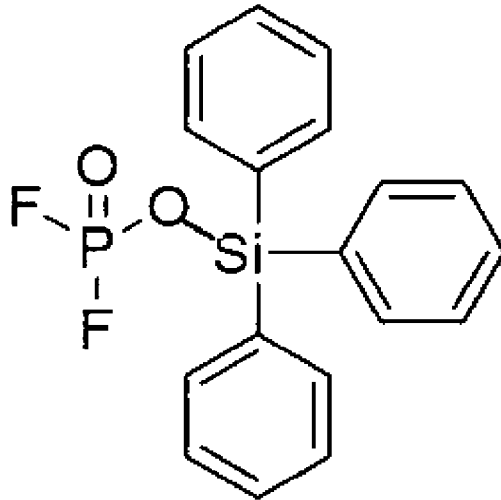
[183] 화학식 2의 화합물의 함량이 전해질 총중량을 기준으로 하여 약 2중량%로 변화된 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[184] 제조예 6: 전해질의 제조

[185] 화학식 2의 화합물 대신 하기 화학식 5의 화합물을 각각 이용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[186] <화학식 5>

[187]

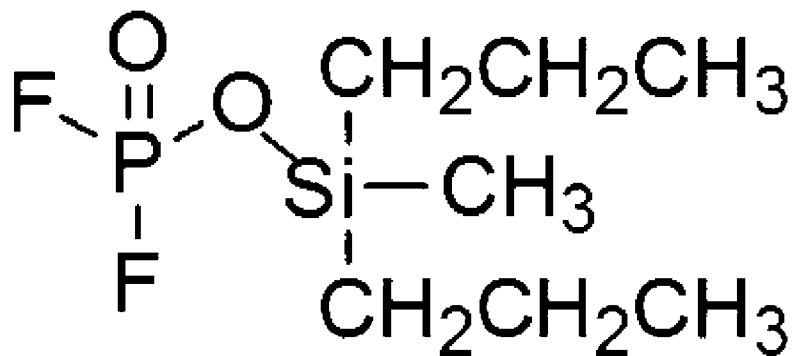


[188] 제조예 7: 전해질의 제조

[189] 화학식 2의 화합물 대신 하기 화학식 7의 화합물을 각각 이용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[190] <화학식 7>

[191]



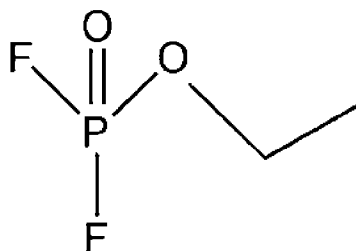
[192] 비교제조예 1: 전해질의 제조

[193] 화학식 2의 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[194] 비교제조예 2: 전해질의 제조

[195] 화학식 2의 화합물 대신 하기 화합물 A를 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[196]

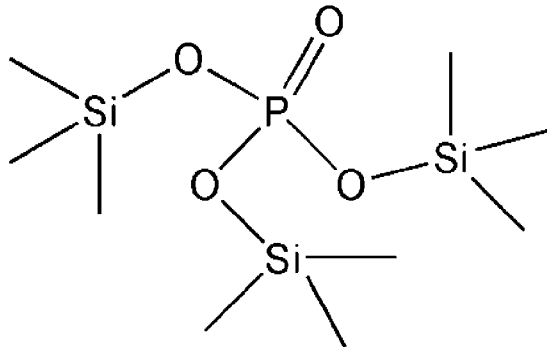


[197] 화합물 A

[198] 비교제조에 3: 전해질의 제조

[199] 화학식 2의 화합물 대신 하기 화합물 B를 사용한 것을 제외하고는, 제조에 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지용 전해질을 제조하였다.

[200]



[201] 화합물 B

[202] 실시예 1: 리튬 이차전지의 제조

[203] 흑연(Graphite) 87중량%, 실리콘-탄소계 화합물 복합체 11 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)(ZEON) 1중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, NIPPON A&L) 1.0중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 10 μ m 두께의 구리 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100°C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.

[204] 실리콘-탄소계 화합물 복합체로는 카본 코팅된 실리콘 입자를 포함하는 탄소-실리콘 복합체(BTR사 제조)을 이용하였다. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (NCA) 97중량%, 도전재로서 인조흑연(SFG6, Timcal) 분말 0.5중량%, 카본블랙(Ketjenblack, ECP) 0.8중량%, 개질 아크릴로니트릴 고무(BM-720H, Zeon Corporation) 0.2중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, S6020, Solvay) 1.2중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, S5130, Solvay) 0.3중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 20 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100°C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.

[205] 분리막으로서 양극에 세라믹이 코팅된 두께 14 μ m 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 전해질로서 상기 제조에 1에서 제조된 전해질을 사용하여 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[206] 실시예 2-7: 리튬 이차전지의 제조

[207] 제조에 1에서 제조된 전해질 대신 제조에 2 내지 7에 따라 제조된 전해질을 각각 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬

이차전지를 제조하였다.

[208] 비교예 1-3: 리튬 이차전지의 제조

[209] 제조예 1에서 제조된 전해질 대신 비교제조예 1 내지 3에서 제조된 전해질을 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[210] 평가예 1: 상온(25°C) 초기 직류저항(DC-IR) 및 고온 저장후 직류저항 증가율 테스트

[211] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제작된 리튬 이차전지를 25°C에서 1C/10초 방전(SOC 100) 조건 하에서 테스트하고 60°C의 오븐에 고온 보관하기 전의 리튬이차전지에 대하여 $\Delta V/\Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류저항(DCIR)을 측정하였다. 그 결과의 일부를 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다. 그리고 초기 직류저항(DCIR)을 측정한 후 고온(60°C)에서 30일간 보관한 후 저항을 측정하여, DCIR 증가율(%)을 하기 식 1에 따라 계산하였다.

[212] [식 1]

[213] $DCIR \text{ 증가율} = [DCIR(30d.) - DCIR(0d.)] / DCIR(0d.) \times 100\%$

[214] 식 1중, DCIR(30d.)은 30일후 DCIR을 나타내며, DCIR(0d.)는 보관 직전의 DCIR을 나타낸다.

[215] 상기 DCIR 증가율 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[216] [표1]

구 분	초기 직류저항(DCIR)(Ω)	60°C에서 30일 보관	
		DCIR(Ω)	DCIR 증가율 (%)
실시예 1	3.25	3.83	17.85
실시예 2	3.26	3.85	18.10
실시예 3	3.26	3.87	18.71
실시예 4	3.30	3.93	19.10
실시예 5	3.27	3.88	18.65
실시예 6	3.26	3.89	19.3
실시예 7	3.31	3.96	19.63
비교예 1	2.94	4.61	56.80
비교예 2	3.14	4.37	39.17
비교예 3	3.41	4.62	35.5

[217] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2의 리튬 이차전지는 고온에서 장기간 보관한 경우, 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물을 포함하지 않는 비교예 1과, 다른 첨가제를 함유한 비교예 2 및 비교예 3과 비교하여 고온

저항 증가율이 현저히 낮음을 알 수 있다. 이는 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물이 PF_5 의 포획(scavenger) 역할을 효과적으로 수행하여 리튬염을 안정화시키고 양극 표면에 안정적인 피막을 형성하여 양극과 전해질의 부반응을 효과적으로 억제하기 때문이다. 또한 실시예 3 내지 실시예 7의 리튬 이차전지는 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 리튬이차전지와 마찬가지로 고온에서 장기간 보관한 경우 비교예 1 내지 3의 리튬이차전지와 비교하여 고온 저항 증가율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

[218] 평가예 2: 상온(25°C) 충방전 특성 평가

[219] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 25°C에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클).

[220] 상기 화성단계의 1st 사이클을 거친 리튬전지를 25°C에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 2nd 사이클).

[221] 상기 화성단계를 거친 리튬이차전지를 45°C에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 1.0C rate의 정전류로 방전하였다. 이러한 충방전 사이클을 200회 반복하였다.

[222] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

[223] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 200th 사이클에서의 용량유지율은 하기 식 2로 정의되며, 용량유지율 평가 결과는 하기 표 2와 같다.

[224] <식 2>

[225] 용량 유지율=[200th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

[226]

[표2]

구 분	용량유지율(%)
실시예 1	81
실시예 2	80
실시예 3	78
실시예 4	78
실시예 5	80
실시예 6	80
실시예 7	78
비교예 1	70
비교예 2	70
비교예 3	76

- [227] 상기 충방전 특성 평가 결과, 표 2에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 7의 리튬이차전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차전지와 비교하여 용량 유지율이 개선된다는 것을 알 수 있었다. 평가예 3: 고온 수명 후 직류저항 증가율
- [228] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따라 제작된 리튬이차전지를 25°C에서 1C/10초 방전(SOC 100) 조건 하에서 테스트하고 45°C의 오븐에 고온 보관하기 전의 리튬이차전지에 대하여 $\Delta V/\Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류저항(DCIR)을 측정하였다. 그리고 초기 직류저항(DCIR)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [229] 상기한 바와 같이, 초기 직류저항을 측정한 실시예 1-2 및 비교예 1 내지 3의 리튬이차전지를 상기 평가예 2에 기재된 45°C에서 200사이클 충방전 사이클을 실시하였다. 200사이클 충방전을 실시한 후 저항을 측정하여, DCIR 증가율(%)을 하기 식 3에 따라 계산하였다.
- [230] [식 3]
- [231] $DCIR \text{ 증가율} = DCIR(200\text{회 충방전 사이클}) / DCIR(0d.) \times 100\%$
- [232] 식 1중, DCIR(200회 충방전 사이클)은 45°C에서 200 충방전 사이클을 거친 후의 DCIR을 나타내며, DCIR(0d.)는 200 충방전 사이클 직전의 DCIR을 나타낸다.
- [233] 상기 DCIR 증가율의 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [234]

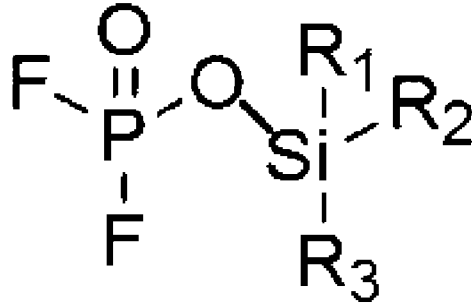
[표3]

구 분	초기 직류저항(DCIR)(Ω)	45°C, 200cycles	
		DCIR(Ω)	DCIR 증가율 (%)
실시예 1	3.23	3.71	114.86
실시예 2	3.25	3.72	114.46
실시예 3	3.27	3.76	114.98
실시예 4	3.30	3.80	115.15
실시예 5	3.28	3.77	114.94
실시예 6	3.27	3.76	114.98
실시예 7	3.32	3.82	115.06
비교예 1	3.00	4.81	160.33
비교예 2	3.20	4.78	149.37
비교예 3	3.40	4.67	137.35

- [235] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 리튬 이차전지는 고온(45°C)에서 200 충방전 사이클을 진행한 후, 화학식 2의 화합물 또는 화학식 3의 화합물을 포함하지 않는 비교예 1과, 다른 첨가제를 함유한 비교예 2 및 비교예 3과 비교하여 고온 저항 증가율이 현저히 낮음을 알 수 있다. 또한 실시예 3 내지 실시예 7의 리튬 이차전지는 표 3에 나타난 바와 같이 실시예 1의 리튬이차전지와 마찬가지로 고온에서 200 사이클후에도 비교예 1 내지 3의 리튬이차전지와 비교하여 고온 저항 증가율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지 전해질첨가제:
<화학식 1>



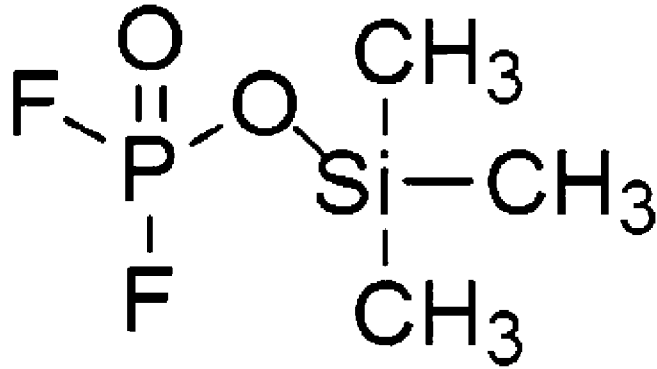
상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알콕시알킬기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 아릴기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알키닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 헤테로아릴기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1 중, 상기 R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로, 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기; $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알콕시알킬기; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기; 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 알콕시알킬기인, 리튬 이차전지용 전해질 첨가제.

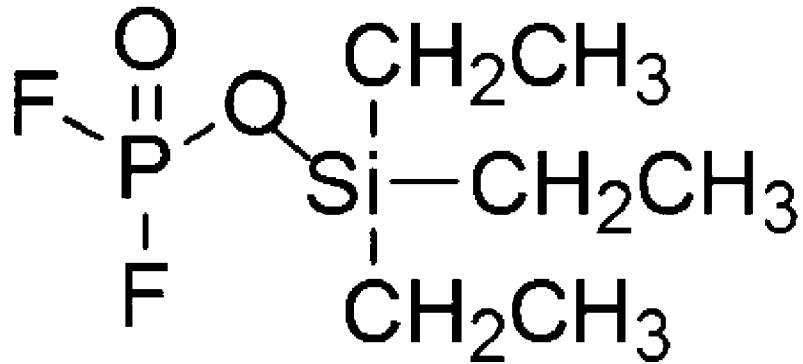
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1 중, 상기 R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로, 수소, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기; $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알콕시알킬기; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기; 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 치환된, $\text{C}_2\text{-C}_5$ 알콕시알킬기인, 리튬 이차전지용 전해질 첨가제.

- [청구항 4] 제1항에 있어서,
화학식 1에서, 상기 R_1 내지 R_3 은 예를 들어 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알콕시알킬기, 시아노기 또는 할로젠 원자로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기 또는 시아노기 또는 할로젠 원자로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알콕시알킬기인 리튬이차전지용 전해질 첨가제.

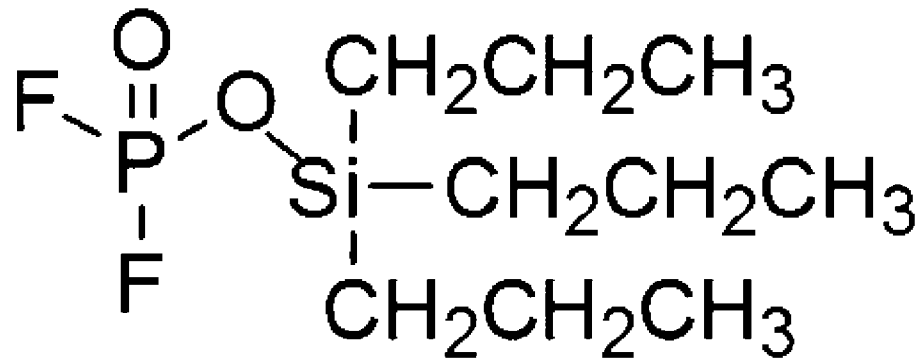
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 8로 표시되는
화합물 중에서 선택되는, 리튬 이차전지용 전해질 첨가제:
<화학식 2>



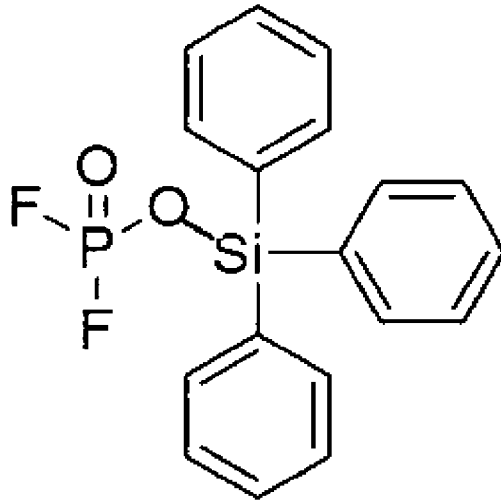
<화학식 3>



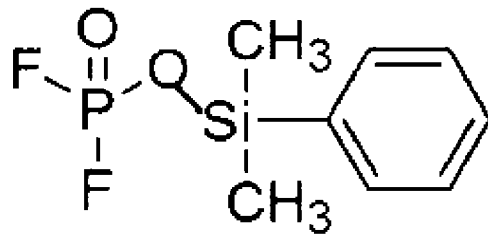
<화학식 4>



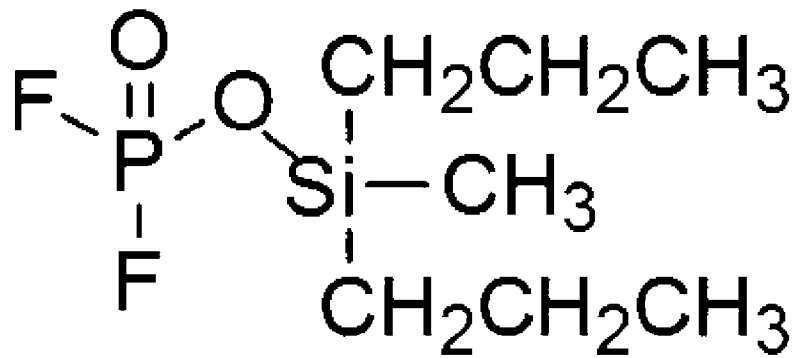
<화학식 5>



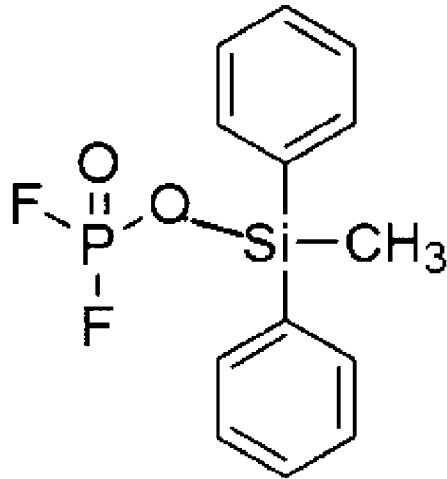
<화학식 6>



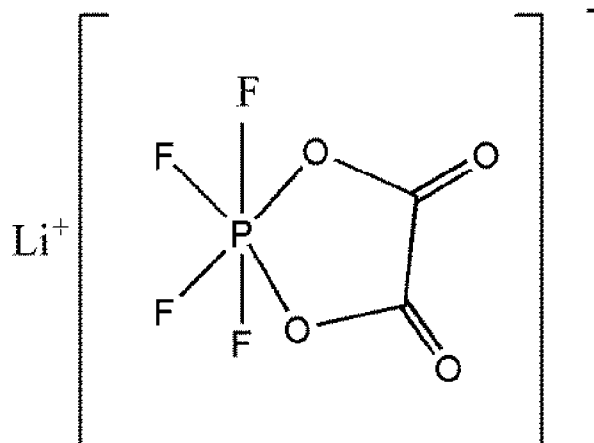
<화학식 7>



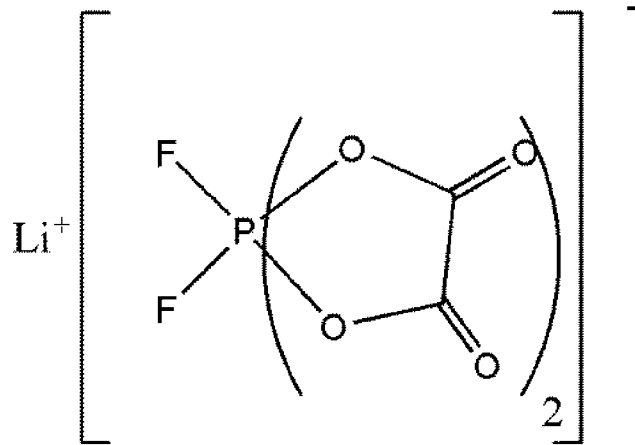
<화학식 8>



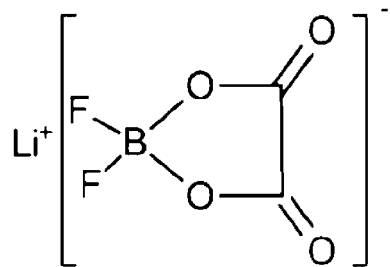
- [청구항 6] 리튬염;
비수계 유기 용매; 및
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 첨가제를 포함하는, 리튬
이차전지용 전해질.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 첨가제의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해질의 총 중량을
기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량% 범위인, 리튬 이차전지용 전해질.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 첨가제의 함량은 상기 리튬 이차전지용 전해질의 총 중량을
기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량% 범위인, 리튬 이차전지용 전해질.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$,
 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, 및 하기 화학식 9 내지 12로
표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 리튬이차전지용 전해질:
[화학식 9]



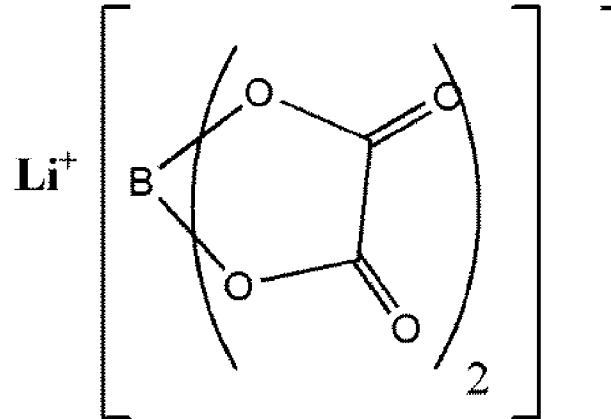
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



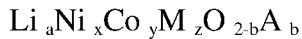
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
 상기 유기용매가 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트,
 에틸프로필카보네이트, 디메틸카보네이트(DMC),
 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC),
 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌
 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 부틸렌카보네이트,
 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 디메틸술폭사이드,
 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤,
 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 1종

이상을 포함하는, 리튬 이차전지용 전해질.

- [청구항 11] 양극활물질을 포함하는 양극;
음극활물질을 포함하는 음극; 및
상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하며,
상기 전해질이 상기 제1 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 따른 첨가제를
포함하는 리튬이차전지.

- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 양극이 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을
포함하는 리튬이차전지:

<화학식 13>



상기 화학식 13 중, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$,

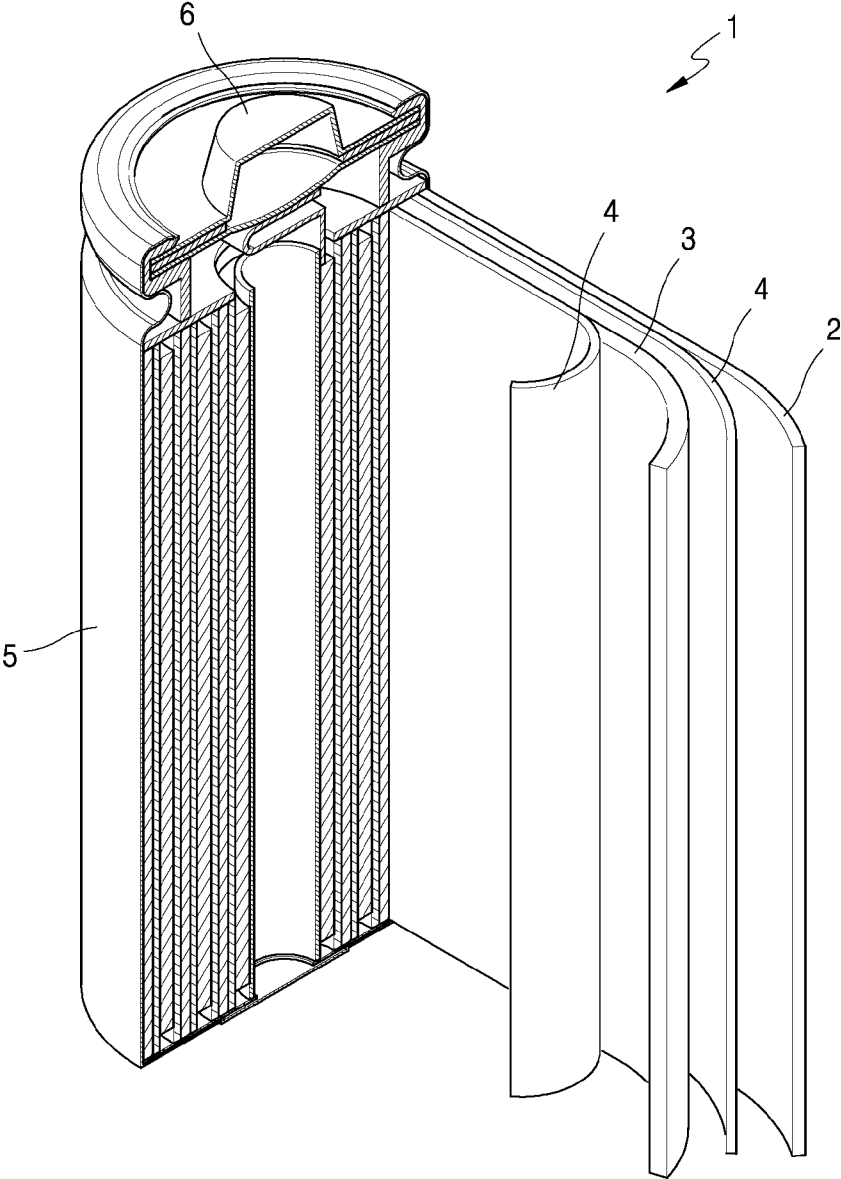
$x+y+z=1$, M은 망간(Mn), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si),

텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn),

티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된

하나 이상이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/008916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 10/0568; H01M 10/0569; H01M 4/58; H01M 4/525 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: 전해질(electrolyte), 첨가제(additive), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), Si-O 결합(Si-O bond), PF5 제거제(PF5 scavenger), P(phosphorus), F(fluorine)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0040708 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 14 April 2016. See paragraphs [0001], [0012]-[0030], [0081] and [0082]; and claims 1-3.	1-12
A	US 2013-0337343 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 19 December 2013. See paragraphs [0002] and [0044]-[0046].	1-12
A	JP 2018-092957 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 14 June 2018. See paragraphs [0009]-[0013] and [0041]-[0043].	1-12
A	JP 2013-118168 A (ADEKA CORP.) 13 June 2013. See paragraphs [0001] and [0008]-[0011].	1-12
A	KR 10-2017-0014889 A (LG CHEM, LTD.) 08 February 2017. See paragraphs [0007]-[0020].	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 October 2020		Date of mailing of the international search report 22 October 2020
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/008916

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1925051 B1 (CHUN BO., LTD) 22 February 2019. See paragraphs [0011]-[0018] and [0038].	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/008916

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2016-0040708	A	14 April 2016	CN	105745779	A	06 July 2016
				EP	3038201	A1	29 June 2016
				US	2016-0248121	A1	25 August 2016
				WO	2015-098471	A1	02 July 2015
US	2013-0337343	A1	19 December 2013	CN	101652894	A	17 February 2010
				EP	2144321	A1	13 January 2010
				JP	2008-258013	A	23 October 2008
				KR	10-2010-0014725	A	10 February 2010
				US	2010-0119956	A1	13 May 2010
				WO	2008-126800	A1	23 October 2008
JP	2018-092957	A	14 June 2018	CN	101292389	A	22 October 2008
				EP	1939971	A1	02 July 2008
				JP	2007-141830	A	07 June 2007
				KR	10-2008-0056226	A	20 June 2008
				US	2010-0015514	A1	21 January 2010
				WO	2007-055087	A1	18 May 2007
JP	2013-118168	A	13 June 2013	CN	103797635	A	14 May 2014
				CN	103797635	B	26 October 2016
				EP	2775559	A1	10 September 2014
				EP	2775559	B1	06 July 2016
				JP	5955629	B2	20 July 2016
				KR	10-1947516	B1	13 February 2019
				KR	10-2014-0096259	A	05 August 2014
				US	2015-0044551	A1	12 February 2015
				US	9337511	B2	10 May 2016
KR	10-2017-0014889	A	08 February 2017	WO	2013-065723	A1	10 May 2013
				KR	10-1997052	B1	05 July 2019
KR	10-1925051	B1	22 February 2019	WO	2020-027415	A1	06 February 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 10/0568; H01M 10/0569; H01M 4/58; H01M 4/525

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: 전해질(electrolyte), 첨가제(additive), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), Si-O 결합(Si-O bond), PF5 제거제(PF5 scavenger), P(phosphorus), F(fluorine)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0040708 A (아사히 가세이 가부시키키가이샤) 2016.04.14 단락 [0001], [0012]-[0030], [0081], [0082]; 및 청구항 1-3.	1-12
A	US 2013-0337343 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2013.12.19 단락 [0002], [0044]-[0046].	1-12
A	JP 2018-092957 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 2018.06.14 단락 [0009]-[0013], [0041]-[0043].	1-12
A	JP 2013-118168 A (ADEKA CORP.) 2013.06.13 단락 [0001], [0008]-[0011].	1-12
A	KR 10-2017-0014889 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.08 단락 [0007]-[0020].	1-12
A	KR 10-1925051 B1 (주식회사 천보) 2019.02.22 단락 [0011]-[0018], [0038].	1-12

☐ 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 가진 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 10월 22일 (22.10.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 10월 22일 (22.10.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



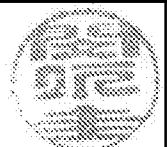
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0040708 A	2016/04/14	CN 105745779 A EP 3038201 A1 US 2016-0248121 A1 WO 2015-098471 A1	2016/07/06 2016/06/29 2016/08/25 2015/07/02
US 2013-0337343 A1	2013/12/19	CN 101652894 A EP 2144321 A1 JP 2008-258013 A KR 10-2010-0014725 A US 2010-0119956 A1 WO 2008-126800 A1	2010/02/17 2010/01/13 2008/10/23 2010/02/10 2010/05/13 2008/10/23
JP 2018-092957 A	2018/06/14	CN 101292389 A EP 1939971 A1 JP 2007-141830 A KR 10-2008-0056226 A US 2010-0015514 A1 WO 2007-055087 A1	2008/10/22 2008/07/02 2007/06/07 2008/06/20 2010/01/21 2007/05/18
JP 2013-118168 A	2013/06/13	CN 103797635 A CN 103797635 B EP 2775559 A1 EP 2775559 B1 JP 5955629 B2 KR 10-1947516 B1 KR 10-2014-0096259 A US 2015-0044551 A1 US 9337511 B2 WO 2013-065723 A1	2014/05/14 2016/10/26 2014/09/10 2016/07/06 2016/07/20 2019/02/13 2014/08/05 2015/02/12 2016/05/10 2013/05/10
KR 10-2017-0014889 A	2017/02/08	KR 10-1997052 B1	2019/07/05
KR 10-1925051 B1	2019/02/22	WO 2020-027415 A1	2020/02/06