(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 5 월 19 일 (19.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/085843 A1

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

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/017738

(22) 국제출원일: 2022 년 11 월 11 일 (11.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0155935 2021 년 11 월 12 일 (12.11.2021) KR

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

(72) 발명자: 염철은 (**YEOM, Chul Eun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (**LEE, Chul Haeng**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이경미 (**LEE, Kyung Mi**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이정민 (**LEE, Jung Min**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한정구 (**HAN, Jung Gu**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

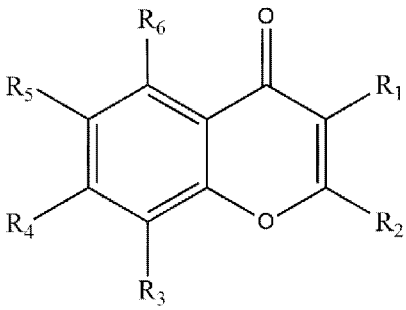
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CONTAINING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE ADDITIVE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭:** 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



(57) **Abstract:** The present invention provides a non-aqueous electrolyte containing a non-aqueous electrolyte additive represented by chemical formula 1. In chemical formula 1, R_1 and R_2 are each independently selected from the group consisting of: H; F; a nitrile group; a thiocyanate group; an isothiocyanate group; an isocyanate group; a C1-10 alkoxycarbonyl group; a C1-10 alkylcarbonyl group; a sulfonyl group substituted with a C1-10 alkyl group, a C2-10 alkenyl group, or a C2-10 alkynyl group; an oxysulfonyl group substituted with a C1-10 alkyl group, a C2-10 alkenyl group, or a C2-10 alkynyl group; CF_3; OCF_3;<sb />$COOCF_3$;<sb />and SO_2CF_3 (excluding the case in which both R_1 and R_2 are H), and R_3 to R_6 may each be independently selected from the group consisting of H, a C1-10 alkyl group, a C2-10 alkenyl group, a C2-10 alkynyl group, a C1-10 alkoxy group, a C3-12 cycloalkyl group, a C3-12 cycloalkenyl group, and a C6-20 aryl group.

(57) **요약서:** 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질을 제공한다. 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H; F; 니트릴기; 싸이오시아네이트기; 이소싸이오시아네이트기; 이소시아네이트기; 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 설포닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 옥시설포닐기; CF_3; OCF_3;$COOCF_3$;및 SO_2CF_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고(단, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외함), R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

WO 2023/085843 A1

[다음 쪽 계속]

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: 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

[1] [관련 출원과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2021년 11월 12일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0155935호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] [기술분야]

[5] 본 발명은 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 최근 리튬 이차 전지의 응용 영역이 전기, 전자, 통신, 컴퓨터와 같은 전자 기기의 전력 공급뿐만 아니라 자동차나 전력 저장 장치와 같은 대면적 기기의 전력 저장 공급까지 급속히 확대됨에 따라 고용량, 고출력이면서도 고안정성인 이차 전지에 대한 요구가 늘어나고 있다.

[8] 특히 자동차 용도의 리튬 이차 전지에서는 고용량, 고출력, 장기 수명 특성이 중요해지고 있다. 이차 전지의 고용량화를 위하여 에너지 밀도가 높으나 안정성이 낮은 니켈 고함량 양극 활물질을 사용하거나, 이차 전지를 고전압으로 구동할 수 있다.

[9] 그러나, 상기 조건 하에서 이차 전지를 구동하는 경우 충방전이 진행됨에 따라, 전해질의 열화로 발생하는 부반응에 의하여, 양/음극 표면에 형성된 피막 혹은 전극 표면 구조가 열화되면서, 양극 표면으로부터 전이금속 이온이 용출될 수 있다. 이와 같이, 용출된 전이금속 이온은 음극에 전착 (electro-deposition) 되면서 SEI의 부동태(passivation) 능력을 저하시키기 때문에, 음극이 열화되는 문제가 발생한다.

[10] 이러한 이차 전지의 열화 현상은 양극의 전위가 높아지거나, 전지가 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.

[11] 또한, 리튬이온전지를 장시간 연속해서 사용하거나 고온에 방치하면 가스가 발생하여 전지의 두께가 상승하는 이른바 팽윤 현상이 발생하게 되는데, 이때 발생하는 가스의 양은 이와 같은 SEI의 상태에 따라 좌우되는 것으로 알려져 있다.

[12] 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위하여, 양극에서의 금속 이온의 용출을 억제하고 음극에 안정한 SEI 막을 형성하여, 이차 전지의 팽윤 현상을

감소시키며, 고온에서의 안정성을 높일 수 있는 방법에 대한 연구 개발이 시도되고 있다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 본 발명에서는 양극의 퇴화를 억제하고 양극과 전해질의 부반응을 감소시키며 음극에 안정한 SEI 막을 형성할 수 있는 비수 전해질용 첨가제를 제공하고자 한다.

[15] 또한, 본 발명에서는 상기 비수 전해질용 첨가제를 포함함으로써 고온에서 안정성을 높인 비수 전해질을 제공하고자 한다.

[16] 그리고, 본 발명에서는 상기 비수 전해질을 포함함으로써 고온 사이클 특성 및 고온 저장 특성이 개선되어 제반 성능이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

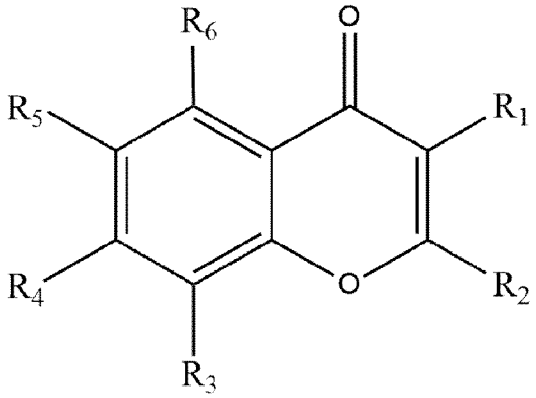
[17]

과제 해결 수단

[18] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질을 제공한다:

[19] [화학식 1]

[20]



[21] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H; F; 니트릴기; 싸이오시아네이트기; 이소싸이오시아네이트기; 이소시아네이트기; 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 설포닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 옥시설포닐기; CF_3; OCF_3; $COOCF_3$; 및 SO_2CF_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고(단, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외함), R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3

내지 12의 사이클로알케닐기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[22]

[23] 또한, 본 발명은 상기 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명의 비수 전해질용 첨가제로서 제공되는 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 크로몬을 기본 구조로 한다. 크로몬 구조의 화합물은 고전압에서 양극 활물질의 구조 붕괴로 인해 발생하는 초과산화물(superoxide)과 우선적으로 반응하여 전해액의 분해를 억제할 수 있다.

[26] 특히, 크로몬은 전자 친화도가 높은 산소쪽으로 전자 밀도가 치우쳐져 있어 상대적으로 전자 밀도가 낮은 2, 3 번 위치의 반응성이 높은 특징이 있다. 본 발명의 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 끌기(electron withdrawing group)가 치환되어 있어 초과산화물과의 반응성이 더 증대되고 효과적으로 초과산화물을 제거할 수 있다.

[27] 또한, 본 발명의 화학식 1로 나타내는 화합물은 전극에서 피막을 형성하여 양/음극을 보호할 수 있으며 유기 피막을 형성하여 전지 저항을 낮출 수 있다. 즉, 본 발명의 화학식 1로 나타내는 화합물은 리튬 이차 전지의 저항이 증가되는 것을 최소화 하면서 음극 표면에 안정적인 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 고온에서 SEI의 부동태(passivation) 능력 저하를 억제하여, 음극의 열화를 방지할 수 있으므로 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[28] 즉, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 본 발명의 비수 전해질을 사용하면, 고온에서도 안정하고 저항이 낮은 전극-전해질 계면을 형성할 수 있으므로, 고온 사이클 특성 및 고온 저장 특성이 개선되어 제반 성능이 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[29]

발명의 실시를 위한 형태

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

[31] 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.

[32] 또한, 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는

구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬렌기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌기, 즉 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_3)CH-$, $-CH(CH_3)CH_2-$ 및 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 등을 의미한다.

[33] 또한, 본 명세서에서, 상기 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 2가의 탄화수소기를 의미한다.

[34] 또한, 본 명세서에서 알킬기 또는 알킬렌기는 모두 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하는 것으로, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알케닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기, 니트로기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 할로아릴기 등으로 치환된 것을 의미한다.

[35]

[36] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

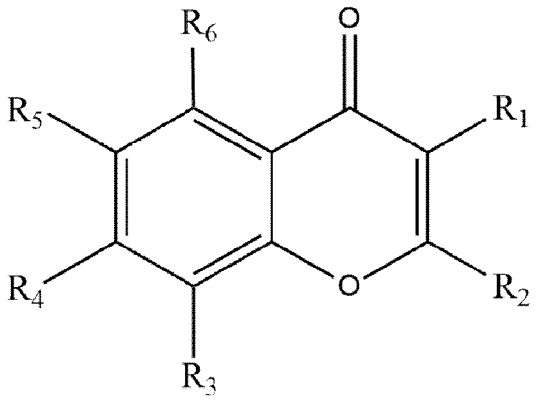
[37]

[38] **비수 전해질**

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수 전해질은 첨가제로서 하기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함한다. 본 발명의 비수 전해질을 포함하는 이차 전지는 쯔비터 이온의 형태를 가짐으로써 리튬 이온 전도도를 높을 수 있고, 고온에서 계면 반응에 의한 열화가 억제되어 고온 사이클 특성 및 고온 저장 특성이 우수할 수 있다.

[40] [화학식 1]

[41]



[42] 상기 화학식 1 의 화합물은 크로몬을 기본 구조로 한다. 크로몬 구조의 화합물은 고전압에서 양극 활물질의 구조 붕괴로 인해 발생하는

초과산화물(superoxide)과 우선적으로 반응하여 전해액의 분해를 억제할 수 있다.

[43] 특히, 크로몬은 전자 친화도가 높은 산소쪽으로 전자 밀도가 치우쳐져 있어 상대적으로 전자 밀도가 낮은 2, 3 번 위치의 반응성이 높은 특징이 있다. 본 발명의 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 끌기(electron withdrawing group)가 치환되어 있어 초과산화물과의 반응성이 더 증대되고 효과적으로 초과산화물을 제거할 수 있다.

[44] 또한, 본 발명의 화학식 1로 나타내는 화합물은 전극에서 피막을 형성하여 양/음극을 보호할 수 있으며 유기 피막을 형성하여 전지 저항을 낮출 수 있다. 즉, 본 발명의 화학식 1로 나타내는 화합물은 리튬 이차 전지의 저항이 증가되는 것을 최소화 하면서 음극 표면에 안정적인 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 고온에서 SEI의 부동태(passivation) 능력 저하를 억제하여, 음극의 열화를 방지할 수 있으므로 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[45] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 전자 끌기(electron withdrawing group)일 수 있다. 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H; F; 니트릴기; 싸이오시아네이트기; 이소싸이오시아네이트기; 이소시아네이트기; 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 설포닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 옥시설포닐기; CF_3; OCF_3; $COOCF_3$; 및 SO_2CF_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 여기서, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외된다. 구체적으로, 상기 탄소수 1 내지 10 의 알콕시카르보닐기는 -COOR(여기서 R은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기)를 의미한다. 상기 탄소수 1 내지 10 의 알킬카르보닐기는 -COR'(여기서 R'은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기)를 의미한다. 상기 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 설포닐기는 -SO_2R"(여기서 R"은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기)를 의미한다. 상기 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 옥시설포닐기는 -OSO_2R'"(여기서 R'"은 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기)를 의미한다.

[46] 상기 화학식 1에서, R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1 에서 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 H, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는

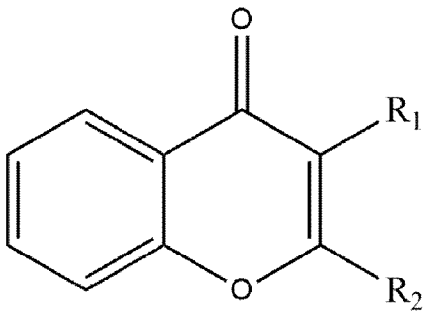
어느 하나일 수 있다.

[47]

[48] 바람직하게는, 상기 화학식 1 의 화합물이 하기 화학식 1-1로 나타내는 화합물일 수 있다.

[49] [화학식 1-1]

[50]



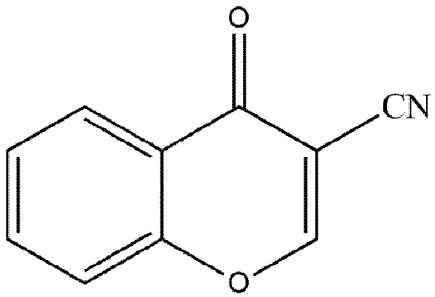
[51] 상기 화학식 1-1 에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기, 및 니트릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 여기서, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외된다.

[52]

[53] 본 발명에 따른 비수 전해질용 첨가제는 하기 화학식 1-2a 내지 1-2h 로 이루어지는 군 중 선택된 어느 하나일 수 있다.

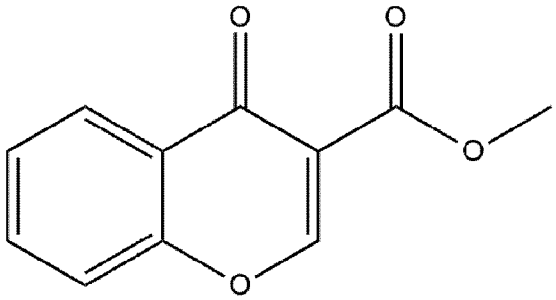
[54] [화학식 1-2a]

[55]



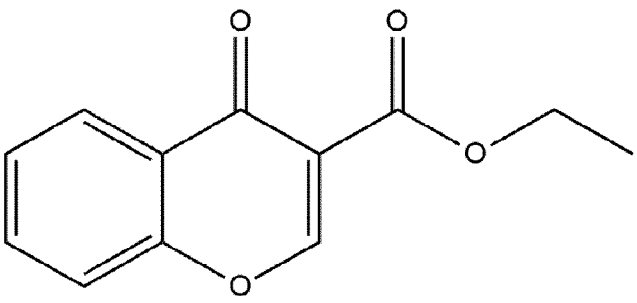
[56] [화학식 1-2b]

[57]



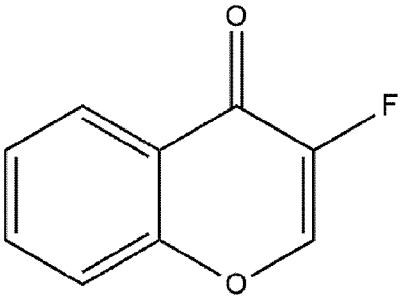
[58] [화학식 1-2c]

[59]



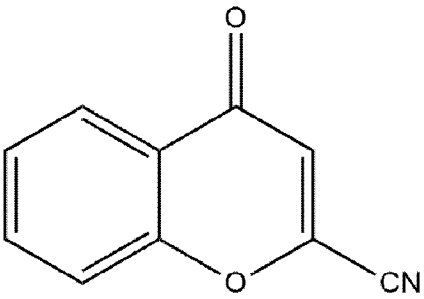
[60] [화학식 1-2d]

[61]



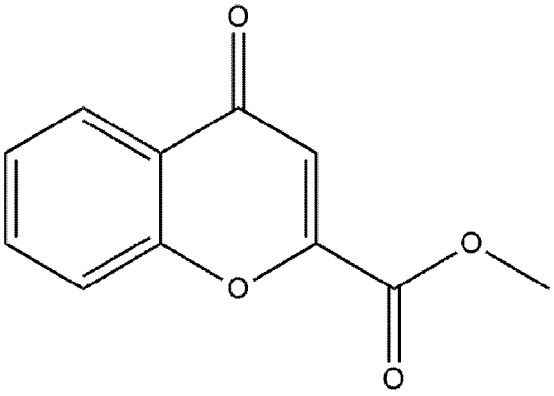
[62] [화학식 1-2e]

[63]

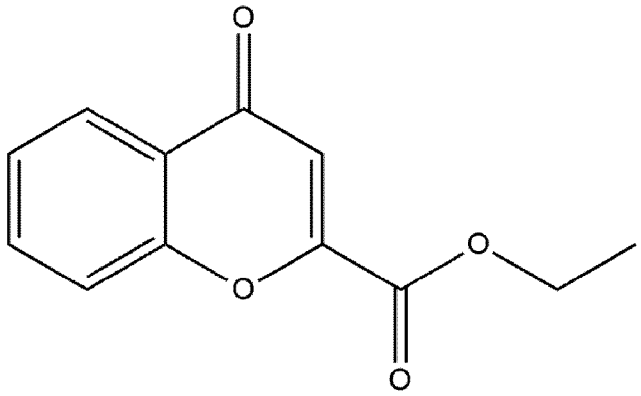


[64] [화학식 1-2f]

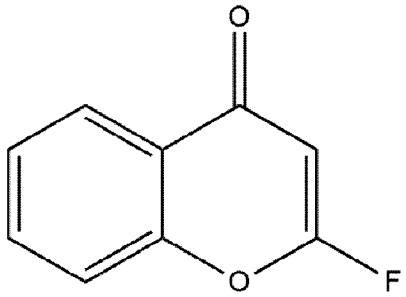
[65]



[66] [화학식 1-2g]

[67] 

[68] [화학식 1-2h]

[69] 

[70]

[71] 본 발명에 따른 비수 전해질용 첨가제는 비수 전해질 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 바람직하게는, 0.1 중량부 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 중량부 내지 1 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 나타내는 화합물의 함량이 상기 범위를 만족할 경우 양극에 피막 형성 효과가 충분하여 양극 활물질로부터의 전이 금속 용출이 억제되는 효과가 있고, 전해질의 점도가 적절한 수준을 유지하여 고온 저장 시에 율 특성이나 수명 특성이 우수한 효과가 있다.

[72]

[73] 본 발명에 따른 비수 전해질은 리튬염, 유기 용매 또는 기타 전해질 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[74]

[75] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내에서 전해질 염으로서 사용되는 것으로서, 이온을 전달하기 위한 매개체로서 사용되는 것이다. 통상적으로, 리튬염은 예를 들어 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, $B_{10}Cl_{10}^-$, $AlCl_4^-$, AlO_2^-, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, AsF_6^-, SbF_6^-, $CH_3SO_3^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 및 SCN^-으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.

[76] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$,

$LiAlO_2$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiCH_3SO_3$, $LiN(SO_2F)_2$ (리튬 비스(플루오로술포닐)이미드; LiFSI), $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ (리튬 비스(퍼플루오로에테인술포닐)이미드; LiBETI) 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$ (리튬 비스(트리플루오로메테인술포닐) 이미드; LiTFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이들 외에도 리튬 이차 전지의 전해질에 통상적으로 사용되는 리튬염이 제한 없이 사용할 수 있다.

[77] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해질 내에 0.5 M 내지 2.0 M 의 농도, 바람직하게는, 0.5 M 내지 1.8 M 의 농도, 더욱 바람직하게는, 0.7 M 내지 1.6 M 의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 만족하는 경우 리튬 이차 전지의 고온 저장 시 사이클 특성 개선의 효과가 충분하고 비수 전해질의 점도가 적절하여 전해질 함침성이 개선될 수 있다.

[78]

[79] 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.

[80] 구체적으로, 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 포함할 수 있다.

[81] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[82] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

[83] 또한, 상기 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 카보네이트계 유기용매에 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 에스테르계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[84] 이러한 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸

아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[85] 또한, 상기 환형 에스테르계 유기용매로는 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[86]

[87] 한편, 상기 유기용매는 필요에 따라 비수 전해질에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기용매, 글라임계 용매 및 니트릴계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[88] 상기 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 1,3-디옥소란(DOL) 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥소란(TFDOL)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[89] 상기 글라임계 용매는 선형 카보네이트계 유기용매에 비해 높은 유전율 및 낮은 표면 장력을 가지며, 메탈과의 반응성이 적은 용매로서, 디메톡시에탄 (글라임, DME), 디에톡시에탄, 디글라임 (digylme), 트리-글라임(Triglyme), 및 테트라-글라임 (TEGDME)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[90] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[91]

[92] 또한, 본 발명의 비수 전해질은 고출력의 환경에서 비수 전해질이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 상기 비수 전해질 내에 공지의 전해질 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[93] 이러한 기타 전해질 첨가제는 그 대표적인 예로 환형 카보네이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 설톤계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 SEI막 형성용 첨가제를 포함할 수 있다.

[94] 상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있다.

[95] 상기 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 들 수 있다.

[96] 상기 설톤계 화합물은 1,3-프로판 설톤(PS), 1,4-부탄 설톤, 에텐설톤, 1,3-프로펜 설톤(PRS), 1,4-부텐 설톤 및 1-메틸-1,3-프로펜 설톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[97] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있다.

[98] 상기 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.

[99] 상기 보레이트계 화합물은 테트라페닐보레이트, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스옥살레이토보레이트($LiB(C_2O_4)_2$, LiBOB)를 들 수 있다.

[100] 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[101] 상기 벤젠계 화합물은 플루오로벤젠을 들 수 있고, 상기 아민계 화합물은 트리에탄올아민 또는 에틸렌 디아민 등을 들 수 있으며, 상기 실란계 화합물로 테트라비닐실란을 들 수 있다.

[102] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수 전해질에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, 리튬 다이플르오로포스페이트(LiDFP), $LiPO_2F_2$ 또는 $LiBF_4$ 등을 들 수 있다.

[103] 이러한 기타 전해질 첨가제 중, 비닐렌카보네이트(VC), 1,3-프로판 설톤(PS), 에틸렌 설페이트(Esa), 리튬 다이플르오로포스페이트(LiDFP)의 조합을 추가로 포함하는 경우에 이차 전지의 초기 활성화 공정시 음극 표면에 보다 견고한 SEI 피막을 형성할 수 있고, 고온에서의 전해질의 분해로 인하여 생성될 수 있는 가스 발생을 억제하여, 이차 전지의 고온 안정성을 향상시킬 수 있다.

[104]

[105] 한편, 상기 기타 전해질 첨가제들은 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있으며,

비수 전해질 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 구체적으로 0.1 내지 25 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20 중량% 일 수 있다. 상기 기타 전해질 첨가제의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 이온 전도도 및 사이클 특성 개선 효과가 더욱 우수하다.

[106]

[107] **리튬 이차 전지**

[108] 본 발명은 또한 상기 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[109] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 게재된 분리막 및 전술한 비수 전해질을 포함한다.

[110] 이때, 본 발명의 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 분리막이 순차적으로 적층되어 전극 조립체를 형성한 후, 상기 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 삽입하고, 본 발명에 따른 비수 전해질을 주입하여 제조할 수 있다.

[111]

[112] **(1) 양극**

[113] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 합제 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[114] 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.

[115]

[116] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (여기에서, $0<Y<1$), $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$(여기에서, $0<Z<2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$(여기에서, $0<Y1<1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$(여기에서, $0<Y2<1$), $LiMn_{2-Z1}Co_{Z1}O_4$(여기에서, $0<Z1<2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $Li(Ni_pCo_qMn_r)O_2$ (여기에서, $0<p<1$, $0<q<1$, $0<r<1$, $p+q+r=1$) 또는 $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_4$ (여기에서, $0<p1<2$, $0<q1<2$, $0<r1<2$, $p1+q1+r1=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2}M_{s2})O_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r2 및 s2는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서, $0<p2<1$,

0＜q2＜1, 0＜r2＜1, 0＜s2＜1, p2+q2+r2+s2=1이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[117] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물 (예를 들면 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 및 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 등) 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[118] 이 중에서도, 전지의 용량 특성을 가장 높일 수 있다는 점에서, 니켈 함유량이 80atm% 이상인 양극 활물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 [화학식 2]로 나타내는 것을 포함할 수 있다.

[119] [화학식 2]

[120] $Li_xNi_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$

[121] 상기 화학식 2에서, 상기 M^1은 Mn 및 Al으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 Mn 또는 Mn 및 Al의 조합일 수 있다.

[122] M^2는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[123] 상기 x는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0.90 \le x \le 1.1$, 바람직하게는 $0.95 \le x \le 1.08$, 더 바람직하게는 $1.0 \le x \le 1.08$일 수 있다.

[124] 상기 a는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 니켈의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0.80 \le a < 1.0$, 바람직하게는 $0.80 \le a \le 0.95$, 더 바람직하게는 $0.80 \le a \le 0.90$일 수 있다. 니켈 함유량이 상기 범위를 만족할 경우, 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[125] 상기 b는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 코발트의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 < b < 0.2$, $0 < b \le 0.15$, 또는 $0.01 \le b \le 0.10$일 수 있다.

[126] 상기 c는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 M^1의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 < c < 0.2$, $0 < c \le 0.15$, 또는 $0.01 \le c \le 0.10$일 수 있다.

[127] 상기 d는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 M^2의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 \le d \le 0.1$, 또는 $0 \le d \le 0.05$일 수 있다.

[128] 상기 양극 활물질은 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 60 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

[129]

[130] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다.

[131] 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE),

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[132] 통상적으로 상기 바인더는 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[133] 상기 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 양극 합제 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말; 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[134] 통상적으로 상기 도전재는, 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[135] 상기 용매는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 등의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 70 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[136]

[137] **(2) 음극**

[138] 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 합제 슬러리를 코팅하여 제조하거나, 탄소(C)로 이루어진 흑연 전극 또는 금속 자체를 음극으로 사용할 수 있다.

[139] 예를 들어, 상기 음극 집전체 상에 음극 합제 슬러리를 코팅하여 음극을 제조하는 경우, 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 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.

[140] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[141] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

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

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

[144] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0<x\leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

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

[146] 상기 음극 활물질은 음극 합제 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 60 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

[147] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[148] 통상적으로 상기 바인더는, 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[149] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말; 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[150] 상기 도전재는 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[151] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 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, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[152] 상기 음극으로서, 금속 자체를 사용하는 경우, 금속 박막 자체 또는 상기 음극 집전체 상에 금속을 물리적으로 접합, 압연 또는 증착 등을 시키는 방법으로 제조할 수 있다. 상기 증착하는 방식은 금속을 전기적 증착법 또는 화학적 증착법(chemical vapor deposition)을 사용할 수 있다.

[153] 예를 들어, 상기 금속 박막 자체 또는 상기 음극 집전체 상에 접합/압연/증착되는 금속은 리튬(Li), 니켈(Ni), 주석(Sn), 구리(Cu) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속 또는 2종의 금속의 합금 등을 포함할 수 있다.

[154]

[155] **(3) 분리막**

[156] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독공중합체, 프로필렌 단독공중합체, 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[157]

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

[159]

[160] 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.

[161]

[162] <u>실시예</u>

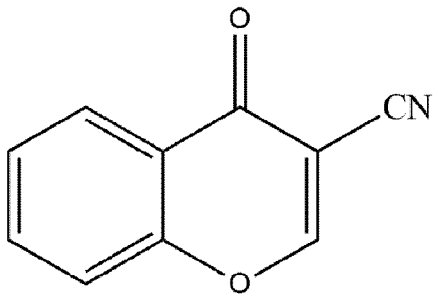
[163] **실시예 1**

[164] (비수 전해질의 제조)

[165] 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC) = 3:7 부피비)에 $LiPF_6$가 1.0 M, 비닐렌카보네이트(VC)가 0.5중량%가 되도록 용해하여 비수 용매를 제조하고, 상기 비수 용매 99.9 g에 하기 화학식 1-1의 화합물 0.1 g을 투입하여 비수 전해질을 제조하였다.

[166] [화학식 1-2a]

[167]



[168]

[169] (리튬 이차 전지 제조)

[170] 양극 활물질($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) : 도전재(탄소나노튜브) : 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 50 : 0.5 : 0.7 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 에 첨가하여 양극 슬러리(고형분 75 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가 15 ㎛인 양극 집전체(Al 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[171] 음극 활물질(그래파이트) : 도전재(탄소나노튜브) : 바인더(SBR/CMC=3/1

중량비로 혼합)를 20 : 0.1 : 1 중량비로 용제인 H_2O에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 50 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 8 ㎛인 음극 집전체(Cu 박막) 일면에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[172] 드라이 룸에서 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재한 다음, 상기 제조된 비수 전해질을 주액하여 이차 전지를 제조하였다.

[173]

[174] **실시예 2**

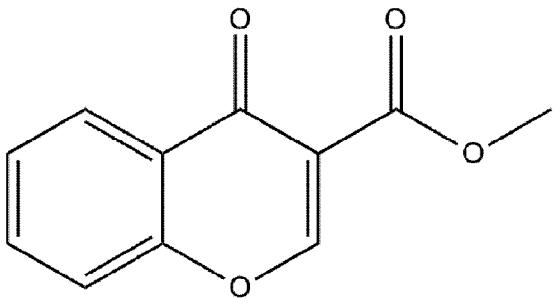
[175] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.0 g에 상기 화학식 1-2a의 화합물 1.0g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[176]

[177] **실시예 3**

[178] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 98.0 g에 하기 화학식 1-2b의 화합물 2.0 g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[179] [화학식 1-2b]

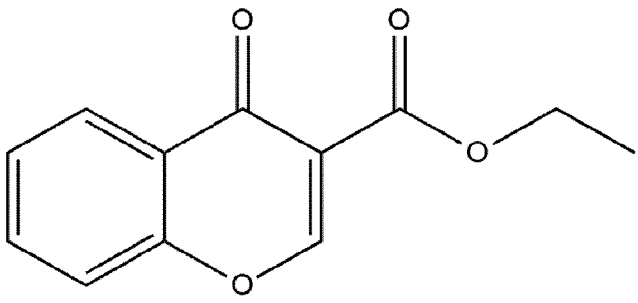
[180] 

[181]

[182] **실시예 4**

[183] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.5 g에 화학식 1-2a 화합물 대신에 하기 화학식 1-2c의 화합물 0.5g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[184] [화학식 1-2c]

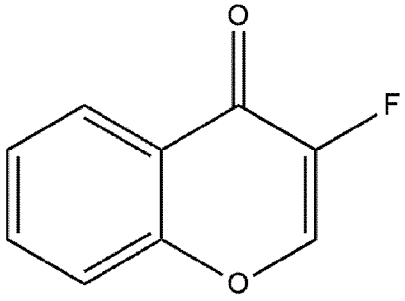
[185] 

[186]

[187] **실시예 5**

[188] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.5 g에 화학식 1-2a 화합물 대신에 하기 화학식 1-2d의 화합물 0.5g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[189] [화학식 1-2d]

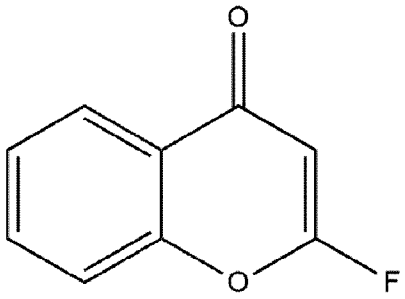
[190] 

[191]

[192] **실시예 6**

[193] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.5 g에 화학식 1-2a 화합물 대신에 하기 화학식 1-2h의 화합물 0.5g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[194] [화학식 1-2h]

[195] 

[196]

[197] **비교예 1**

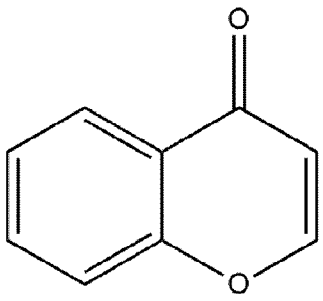
[198] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 100 g으로 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[199]

[200] **비교예 2**

[201] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.5 g에 화학식 1-2a 화합물 대신에 하기 화학식 A의 화합물 0.5g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[202] [화학식 A]

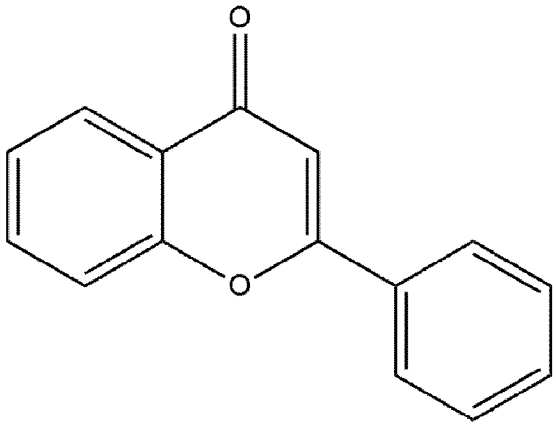
[203] 

[204]

[205] **비교예 3**

[206] 상기 실시예 1 에서 제조한 비수 용매 99.5 g에 화학식 1-2a 화합물 대신에 하기 화학식 B의 화합물 0.5g을 투입하여 비수 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[207] [화학식 B]

[208] 

[209]

[210] **<u>실험예 1 - 고온 사이클 특성 평가</u>**

[211] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 이차 전지 각각에 대하여, 사이클 특성을 평가하였다.

[212] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전지 각각을 45℃에서 0.33C 정전류로 4.2V까지 충전 후 정전압으로 1/40C까지 충전하고, 0.33C 정전류로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전을 실시한 후, 100사이클 이후의 초기 저항 대비 저항 증가율을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[213]

[214] [표1]

	저항 증가율(%)
실시예 1	2.5
실시예 2	5.8
실시예 3	5.6
실시예 4	3.2
실시예 5	2.9
실시예 6	3.1
비교예 1	9.3
비교예 2	8.2
비교에 3	7.9

[215] 표 1 에 나타난 바와 같이, 본원발명의 비수 전해질용 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 6 은, 이를 사용하지 않은 비교예 1 에 비해 저항 증가율이 낮아 수명 특성이 우수했다. 또한, 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 끌기(electron withdrawing group)가 치환되어 있는 본원발명의 비수 전해질용 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 6 은, 크로몬의 2, 3 번 위치에 치환기가 없는 화학식 A 첨가제를 사용한 비교예 2, 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 주기(electron donating group)가 치환되어 있는 화학식 B의 첨가제를 사용한 비교예 3 에 비해 저항 증가율이 낮아 수명 특성이 우수했다.

[216]

[217] **실험예 2 - 고온 저장 특성 평가**

[218] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 이차 전지 각각에 대하여, 고온 저장 특성을 평가하였다.

[219] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 이차 전지를 각각 4.2V까지 만충전한 후, 60℃에서 4주간 보존하였다.

[220] 보존하기 이전에, 만충전된 이차 전지의 부피를 측정하여 초기 이차 전지의 두께로 설정하였다.

[221] 4주 후, 보존된 이차 전지에 대해 다시 부피를 측정하여 4주의 저장 기간동안 증가한 두께를 계산하였다. 상기 초기 이차 전지의 부피에 대한 증가한 부피의 퍼센트 비율을 계산하여 4주 후 두께 증가율을 도출하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[222]

[223] [표2]

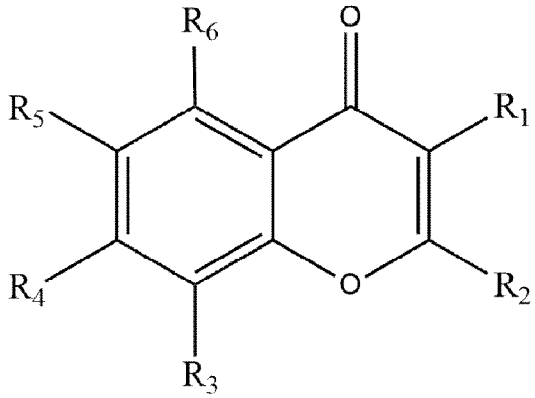
	두께 증가율 (%)
실시예 1	2.6
실시예 2	4.8
실시예 3	7.7
실시예 4	4.5
실시예 5	3.8
실시예 6	4.1
비교예 1	10.2
비교예 2	9.9
비교예 3	8.7

[224] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6 의 이차 전지가 비교예 1의 이차 전지에 비해 4주 후 두께 증가율이 적어 고온에서 가스 발생이 적게 일어났다. 또한, 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 끌기(electron withdrawing group)가 치환되어 있는 본원발명의 비수 전해질용 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 6 은, 크로몬의 2, 3 번 위치에 치환기가 없는 화학식 A 첨가제를 사용한 비교예 2, 크로몬의 2, 3 번 위치에 전자 주기(electron donating group)가 치환되어 있는 화학식 B의 첨가제를 사용한 비교예 3 에 비해 4주 후 부피 증가율이 적어 고온에서 가스 발생이 적게 일어났다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 나타내는 비수 전해질용 첨가제를 포함하는 비수 전해질:

[화학식 1]



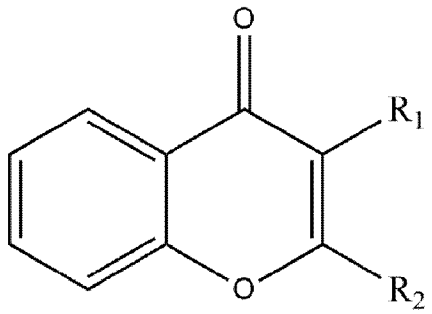
상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H; F; 니트릴기; 싸이오시아네이트기; 이소싸이오시아네이트기; 이소시아네이트기; 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬카르보닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 설포닐기; 탄소수 1 내지 10 의 알킬기, 탄소수 2 내지 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10 의 알키닐기가 치환된 옥시설포닐기; CF_3; OCF_3; $COOCF_3$; 및 SO_2CF_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고(단, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외함),

R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알케닐기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나임.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1 의 화합물이 하기 화학식 1-1로 나타내는 비수 전해질용 첨가제인 비수 전해질.

[화학식 1-1]

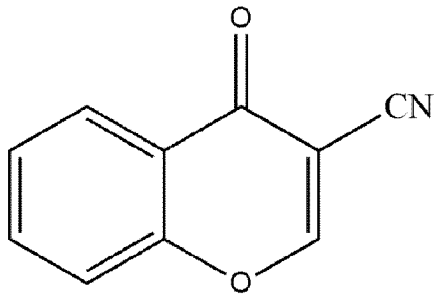


상기 화학식 1-1 에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기, 및 니트릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나임(단, R_1 및 R_2 가 동시에 H 인 경우는 제외함).

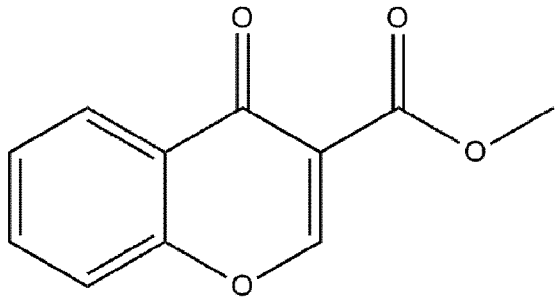
[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-2a 내지 1-2h 로 나타내는 비수 전해질용 첨가제로 이루어지는 군 중 선택된 어느 하나인 비수 전해질.

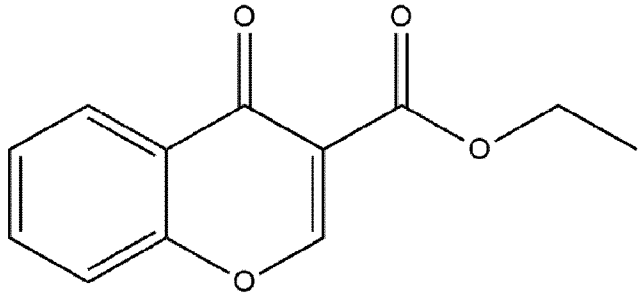
[화학식 1-2a]



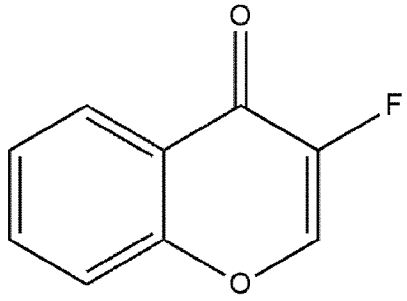
[화학식 1-2b]



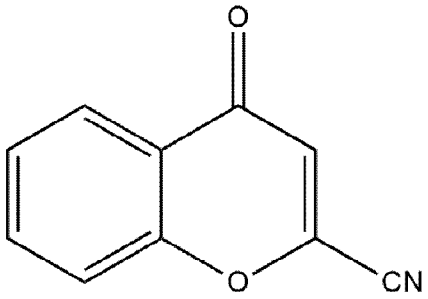
[화학식 1-2c]



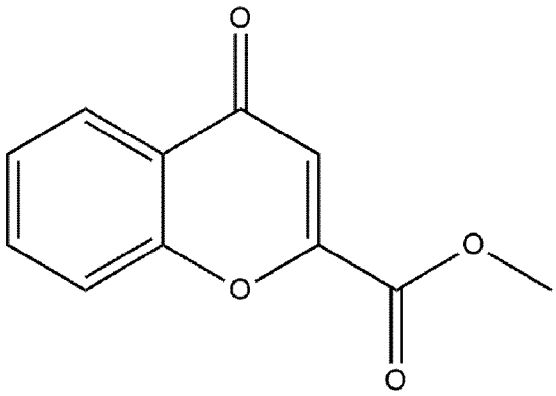
[화학식 1-2d]



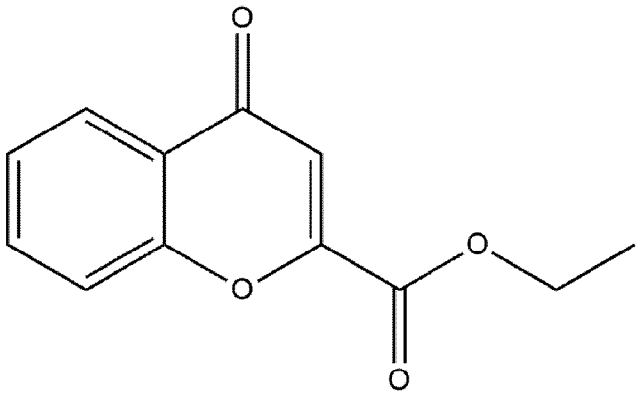
[화학식 1-2e]



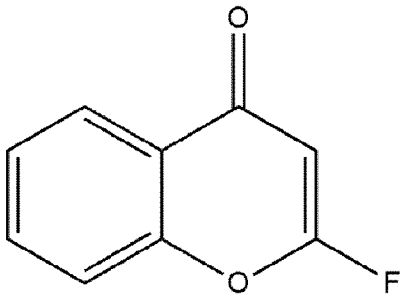
[화학식 1-2f]



[화학식 1-2g]



[화학식 1-2h]



[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 비수 전해질용 첨가제는 비수 전해질 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 10 중량부의 함량으로 포함되는 것인 비수 전해질.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 비수 전해질은 추가로 리튬염을 포함하는 비수 전해질.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 리튬염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 포함되는 것인 비수 전해질.

[청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlCl_4$, $LiAlO_2$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiCH_3SO_3$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것인 비수 전해질.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
추가로 유기 용매를 더 포함하는 비수 전해질.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함하는 비수 전해질.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,
첨가제로서 환형 카보네이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 설톤계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 더 포함하는 비수 전해질.

[청구항 11] 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/017738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/02(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수 전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 크로몬(chromone), 불소(fluorine), 전자 끄는 기(electron withdrawing group)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-347222 A (SONY CORP.) 15 December 2005 (2005-12-15) See claims 1-4; paragraphs [0075]-[0077] and [0093]; and table 1, example 1-8.	1-9,11
Y		10
Y	CN 104409769 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI-HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 11 March 2015 (2015-03-11) See claims 1, 2, 9 and 10.	10
A	YANG, Z. et al. Electrochemically Induced Thiocyanation of Enaminones: Synthesis of Functionalized Alkenes and Chromones. Synthesis. 2019, vol. 51, pp. A-H. See abstract; formula 1; and table 3.	1-11
A	KR 10-2021-0060330 A (LG CHEM, LTD.) 26 May 2021 (2021-05-26) See entire document.	1-11
A	JP 3680454 B2 (DENSO CORP.) 10 August 2005 (2005-08-10) See 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 2023	**22 February 2023**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/017738

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-347222 A	15 December 2005	None	
CN 104409769 A	11 March 2015	None	
KR 10-2021-0060330 A	26 May 2021	CN 113767502 A	07 December 2021
		EP 3951990 A1	09 February 2022
		JP 2022-534525 A	01 August 2022
		US 2022-0209299 A1	30 June 2022
		WO 2021-101174 A1	27 May 2021
JP 3680454 B2	10 August 2005	JP 10-050344 A	20 February 1998

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/017738

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/02(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 비수전해질(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 크로몬(chromone), 불소(fluorine), 전자 끄는 기(electron withdrawing group)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-347222 A (SONY CORP.) 2005.12.15 청구항 1-4; 단락 [0075]-[0077], [0093]; 표 1; 실시예 1-8	1-9,11
Y		10
Y	CN 104409769 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI-HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 2015.03.11 청구항 1, 2, 9, 10	10
A	YANG, Z. 등, "Electrochemically Induced Thiocyanation of Enaminones: Synthesis of Functionalized Alkenes and Chromones", Synthesis, 2019, 제51권, 페이지 A-H 초록; 도식 1; 표 3	1-11
A	KR 10-2021-0060330 A (주식회사 엘지화학) 2021.05.26 전문	1-11
A	JP 3680454 B2 (DENSO CORP.) 2005.08.10 전문	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 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년02월21일(21.02.2023)	**2023년02월22일(22.02.2023)**

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

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/017738

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-347222 A	2005/12/15	없음	
CN 104409769 A	2015/03/11	없음	
KR 10-2021-0060330 A	2021/05/26	CN 113767502 A	2021/12/07
		EP 3951990 A1	2022/02/09
		JP 2022-534525 A	2022/08/01
		US 2022-0209299 A1	2022/06/30
		WO 2021-101174 A1	2021/05/27
JP 3680454 B2	2005/08/10	JP 10-050344 A	1998/02/20