(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 11 월 18 일 (18.11.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/230576 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/005729

(22) 국제출원일: 2021 년 5 월 7 일 (07.05.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0058668 2020 년 5 월 15 일 (15.05.2020) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (**INU RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 22012 인천시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: 임태은 (**YIM, Tae Eun**); 22001 인천시 연수구 컨벤시아대로42번길 77, 902동 2503호, Incheon (KR).

(74) 대리인: 차준용 (**CHA, Joon Yong**); 08390 서울시 구로구 디지털로26길 111 1809호, Seoul (KR).

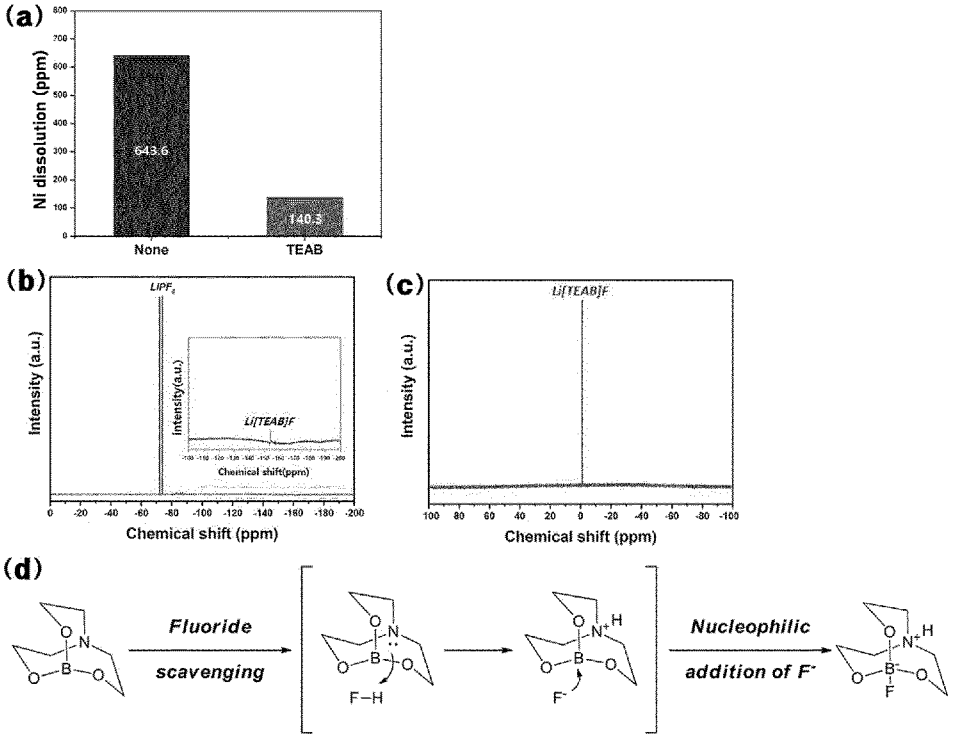
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK,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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

WO 2021/230576 A1

(54) **Title:** ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING TRIETHANOLAMINE BORATE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 트리에탄올아민 보레이트를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery, the electrolyte containing triethanolamine borate (TEAB), a solvent, and a lithium salt. The TEAB is a bifunctional additive containing a borate and an ethanolamine group. When used in a cell, the bifunctional TEAB additive can control surface reactivity to increase the electrochemical performance of a Ni-rich NCM positive electrode material, and can increase electrochemical performance by suppressing electrolyte decomposition and Ni dissolution as a whole.

[다음 쪽 계속]

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))

(57) 요약서: 본 발명은 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액에 관한 것으로, 상기 트리에탄올아민 붕산염 (Triethanolamine Borate, TEAB) 은 붕산염과 에탄올아민군을 함유한 이작용기 (Bifunctional) 첨가제로서, 셀에 이작용기 TEAB 첨가제를 사용하면 표면 반응성을 제어함으로써, Ni-rich NCM 양극 물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있으며, 전체적으로 전해질 분해와 Ni 용해를 억제하여 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 트리에탄올아민 보레이트를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 트리에탄올아민 보레이트를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배경기술

[2] 리튬이온 배터리(LIB)는 현재 가장 실용적인 에너지 저장/변환 시스템으로서, 주목할 만한 사이클 성능 및 속도 특성으로 인하여 휴대용 장치에서 운송 차량까지 다양한 용도에 사용할 수 있기 때문이다. 그럼에도 불구하고, LIB 셀은 전기 차량의 주행 거리 및 에너지 저장 시스템의 작동 시간과 같은 LIB 응용 프로그램의 사양에 대한 LIB 셀의 에너지 밀도의 상당한 효과로 인해 추가적인 개선이 필요하다. 따라서, 많은 연구들이 LIB의 에너지 밀도 개선 요건을 충족시킬 수 있는 첨단 전극 재료에 초점을 맞추고 있다.

[3] LIB에 대해 상당한 관심을 받고 있는 한 가지 대체 재료는 $LiMO_2$ (M: Ni, Co, Mn) 양극 재료였다. $LiNi_xCo_yM_zO_2$(NCM)는 기존 $LiCoO_2$(LCO) 양극 재료와 유사한 레이어 구조를 가지고 있지만, Co 자리에 Ni와 Mn의 부분 치환은 NCM 양극 재료의 전기화학 거동을 상당히 변화시킨다. 양극 물질의 층상 구조의 전기화학적 전위는 Co^{3+}에 비해 Ni^{2+}에서 더 낮으며, 이는 셀이 정상 충전 전위(약 4.3V 이하, vs. Li/Li^+)에 동일하게 충전되었을 때 셀 특이 용량을 증가시킨다. 이러한 개선을 통해 NCM의 층상 구조에서의 Ni 성분의 증가는 에너지 밀도가 전극 물질의 특이 용량에 비례하기 때문에 셀의 에너지 밀도를 개선하기 위한 매력적인 전략일 수 있음을 나타낸다.

[4] 현재 가장 활발하게 조사되고 있는 소재는 Ni-rich NCM 양극재로서, 층상형 구조에서 Ni의 성분은 60% 이상이다. 그러나 Ni-rich NCM 양극 물질은 특히 고온에서 사이클링 보존 상태가 좋지 않아 어려움을 겪고 있다. 사이클링 보존이 빠르게 퇴색되는 한 가지 중요한 이유는 높은 온도에서 Ni-rich NCM 양극 물질의 표면 안정성이 떨어지기 때문이다. 높은 Ni 조성은 특정 용량의 증가를 분명히 허용하지만 Ni^{4+} (NCM 양극 물질의 충전 제품)는 셀 내에서 상당히 불안정하기 때문에, Ni-rich NCM 표면에서 쉽게 감소하는 경향이 있다. 이러한 경향은 높은 충전 상태 하에서 Ni-rich NCM 양극 표면에서 심각한 전해질 분해를 유발하는 반면, 양극에 축적되는 분해된 부가물은 셀 내 Li^+ 이온의 이동을 현저하게 방해한다. 최종 결과는 급속한 셀 소멸이다.

[5] 전해질 분해는 또한 셀 내 F^- 종의 생성을 동반하며, 그 결과 층상형 양극 구조에서 전이 금속 성분(M)이 심각하고 돌이킬 수 없이 분해된다. 이는 F^-가 금속 성분과 화학적으로 반응하여 전해액에 용해되는 MF_2 종을 형성할 수 있기

때문에 발생하며, 결과적으로 Ni-rich NCM 양극의 층 구조에서 전기화학 활성 반응 부위가 손실되기 때문이다. 용해된 전이 금속 성분도 흑연 음극으로 이동할 수 있으며, 상기 전이 금속 성분은 흑연 표면의 전기화학 반응에 의해 쉽게 감소된다. 그 후 상기 전이 금속 성분은 흑연 음극의 안정적이고 장기적인 사이클링 성능에 필수적인 고체 전해질 중간상(SEI) 층의 형성을 더욱 방해한다. 이러한 원치 않는 반응은 높은 온도에서 상당히 가속되므로, 이러한 물질을 고에너지 밀도 기반 LIB에 사용하려면 Ni-rich NCM 양극 물질의 낮은 계면 안정성을 극복해야 한다.

[6] 이러한 이유로, Ni-rich 양극 재료의 표면 안정성을 향상시키는 것이 중요한 연구 과제이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 니켈 리치(Ni-rich) 층상형 양극 물질은 높은 용량 때문에 상당한 주목을 받아 왔지만, 이러한 물질은 양극과 전해액 사이의 인터페이스에서 발생하는 원치 않는 반응으로 인해 사이클링 성능이 저하되는 어려움을 겪고 있다.

[8] 본 발명자는 Ni-rich 양극 물질의 계면 안정성을 높이기 위해 붕산염(-B-O-)기와 에탄올아민(-O-CH_2-N-)기를 모두 포함하는 트리에탄올아민 붕산염(TEAB)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다 (도 1a).

[9] 상기 트리에탄올아민 붕산염(TEAB)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액은 니켈 리치(Ni-rich) 양극에서 Ni의 용해를 억제하면서 전해질 분해를 자연적으로 억제하기 때문이다.

기술적 해결방법

[10] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공한다.

[11] 본 발명의 전해액 첨가제인 트리에탄올아민 붕산염 (Triethanolamine Borate, TEAB)은 붕산염(-B-O-)기와 에탄올아민(-O-CH_2-N-)기를 모두 포함하고 있으며(도 1), 붕산염(-B-O-)기는 붕산염 기능기의 전기화학적 분해로 양극 표면에서 균일한 양극-전해질 인터페이스(Cathode Electrolyte Interphase, CEI) 층이 형성될 수 있기 때문에 효과적인 CEI를 제공한다. 상기 CEI 층은 전해질과 양극 사이의 인터페이스에서 Li^+ 이온의 마이그레이션을 허용하면서 전자 전달을 방지하여 양극의 전기화학적 성능을 향상시킨다. 에탄올아민(-O-CH_2-N-)기는 화학 산-염기 반응에 의해 쉽게 산성 H^+ (또는 Li^+) 종을 포획하여 셀 내 B 종과 F^- 종 사이의 결합 특성을 증가시켜 양극의 표면 안정성을 높인다.

[12] TEAB의 전기화학적 산화는 먼저 Ni-rich 양극 표면에서 붕산염 기반 양극-전해질 인터페이스(CEI)를 생성한다. 그런 다음 이러한 상호 작용은 양극과

전해질 사이의 인터페이스에서 발생하는 전해질 분해를 억제한다.

[13] 상기 TEAB로 제어되는 셀은 내부 압력이 크게 감소하여 셀의 안전 성능이 향상된다. 특히, 셀에 0.1 wt%의 TEAB를 포함해도 사이클링 성능이 32.0%에서 63.2%로 크게 높아졌다. TEAB로 사이클링한 셀은 고온에서 100 사이클을 거쳤는데도 안정적인 사이클링 유지 효과를 보였다. 고온 저장 시험은 개방 회로 전위, 셀 두께 및 특이 용량의 회수율의 변화로 개선 여부를 확인하였다. 또한, TEAB는 화학적 제거 반응에 의해 불소 종을 선별적으로 제거하기 때문에 Ni-rich 양극과 전해액에서 Ni 성분의 용해를 억제하는데 매우 효과적이다. TEAB 함유 전해질로 순환한 셀은 용해된 Ni의 방출량이 140.3 ppm 인 반면 표준 전해질로 순환한 셀의 경우 용해된 Ni의 방출량이 643.6 ppm 이었다.

[14] 상기 트리에탄올아민 붕산염 (Triethanolamine Borate, TEAB)은 전해액 중량 대비 0.1 wt% 내지 1.0 wt%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명자의 실험에 의하면 트리에탄올아민 붕산염 (Triethanolamine Borate, TEAB)이 0.1 wt% 첨가되었을 때 가장 높은 사이클링 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[15] 상기 TEAB의 함량은 상기 전해액 중량 대비 1.0 wt%를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 상기 TEAB의 함량이 전해액 중량 대비 1.0 wt%를 초과하는 경우 전해액 내에서 TEAB 의 양이 증가하면서 전해액의 이온 전도성이 저하되기 때문이다.

[16] 상기 TEAB의 함량이 전해액 중량 대비 0.1 wt% 미만의 경우에는 셀 내 압력이 증가할 수 있고, CEI 층에서의 전해질 분해 억제 효과가 적어 셀의 안전 성능 향상 효과가 미미하다.

[17] 상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[18] 상기 용매는 EC(ethylene carbonate): EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함되는 것이 바람직하다.

[19] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[20] 상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[21] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 기술된 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[22] 상기 양극은 하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 상기 양극 활물질은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 이다:

[23] [화학식1]

[24] $LiNi_aCo_bMn_cO_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).

[25] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재, 수용성 고분자계 바인더 및 고무계 바인더를 포함할 수 있다.

[26] 상기 음극 활물질은 흑연, 소프트카본, 하드카본 및 규소 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 흑연을 사용한다.

[27] 상기 도전재는 아세틸렌 카본블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 그래핀, 흑연으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙이다.

[28] 상기 수용성 고분자계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 및 이들의 유도체로부터 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스이다.

[29] 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소계 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 부틸 아크릴레이트 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 아크릴로니트릴 고무, 아크릴계 고무 및 실란계 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무이다.

[30] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 상기 분리막은 폴리에틸렌인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 따르면, 붕산염(-B-O-)기와 에탄올아민(-O-CH_2-N-)기를 모두 포함하는 트리에탄올아민 붕산염(TEAB)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 사용하여 표면 반응성을 제어함으로써 Ni-rich NCM 양극 물질의 전기화학적 성능을 향상시키며, 전체적으로 전해질 분해와 Ni 용해를 억제하여 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다. 붕산염 기는 붕산염 기능기의 전기화학적 분해로 양극 표면에서 균일한 CEI 층이 생성될 수 있기 때문에 효과적인 양극-전해질 인터페이스(CEI)를 제공할 수 있다.

[32] 상기 CEI 층은 전해질과 양극 사이의 인터페이스에서 Li+ 마이그레이션을 허용하면서 전자 전달을 방지하여 Ni-rich NCM 양극의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[33] 에탄올아민기는 Ni-rich NCM 양극의 표면 안정성을 높일 수 있다. 왜냐하면 상기 에탄올아민기는 화학 산-염기 반응에 의해 쉽게 산성 H^+(또는 Li^+) 종을 가두어 셀 내 B 종과 F^- 종 사이의 결합 특성을 증가시키기 때문이다.

[34] 따라서, 셀에 이작용기 (Bifunctional) TEAB 첨가제를 사용하면 표면 반응성을 제어함으로써 Ni-rich NCM 양극 물질의 전기화학적 성능이 상승적으로 개선될 수 있으며, 전체적으로 전해질 분해와 Ni 용해를 억제하여 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 (a) 트리에탄올아민 붕산염(TEAB) 첨가제의 화학 구조와 (b) 표준 전해액(검은색) 및 TEAB 제어 전해액(파란색)으로 순환된 셀의 CV 곡선을 나타낸 도면이다.

[36] 도 2는 (a) 100 ℃에 저장된 셀의 압력 거동 및 (b) 셀의 실시간 내부 압력전위 프로파일(검은색: 표준 전해액, 파란색: 트리에탄올아민 붕산염[TEAB] 제어 전해액)을 나타낸 도면이다.

[37] 도 3은 (a) 초기 주기에서의 전위 프로파일 및 (b) 셀의 사이클링 성능(검은색: 표준 전해질, 분홍색: 0.05 wt% 트리에탄올아민 붕산염[TEAB] 제어 전해질, 파란색: 0.1 wt% TEAB 제어 전해질, 녹색: 0.5 wt% TEAB 제어 전해질, 빨간색: 1.0 wt% TEAB 제어 전해질)을 나타낸 도면이다.

[38] 도 4는 (a) 1주기(Triethanolamine borate [TEAB] 미포함), (b) 100주기(TEAB 미포함), (c) 1주기(TEAB 포함), (d) 100주기(TEAB 포함) 이후 NCM811 양극의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[39] 도 5는 (a) OCP (점선)와 셀 두께 (막대)의 변화, (b) 셀의 보유-복구율(검은색: 표준 전해액과 푸른색: 트리에탄올아민 붕산염[TEAB] 제어 전해액), (c) 표준 전해액 및 (d) TEAB 제어 전해액으로 순환된 셀의 전위 프로파일을 나타내는 도면이다.

[40] 도 6은 (a) 전해액(검은색: 표준 전해액과 청색: 트리에탄올아민 붕산염[TEAB] 제어 전해액)의 ICP-MS 분석 결과, (b) $^{19}F^-$ 및 (c) ^{11}B NMR 분광기 분석 결과 및 (d) 셀 내 TEAB의 반응 메커니즘에 대한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[41] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[42]

[43] 실시예

[44] 전기화학적 성능 측정에 사용되는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811) 양극은 다음과 같이 준비되었다. NCM811(에코프로), 폴리(불소화 비닐리덴) (PVDF, KF1100, 쿠레하), 탄소 전도제(Super P) (92:4:4 wt%)는 N-메틸피롤리돈(NMP, Aldrich)에 분산되어 최소 3시간 이상 저었다. 그 결과 나온 슬러리는 Al 기질(현재 수집기) 상부에 주조되어 진공 오븐에서 밤새 건조되었다. NCM811 양극의 하중 밀도는 15.45 ± 0.25 mg $^{-2}$이었다. 1:2 부피% 에틸렌 탄산염(EC)과 에틸메틸 탄산염(EMC)으로 구성된 표준 전해액은 무게비 변화에 따라 1M $LiPF_6$(PanaxEtec)와 TEAB(Aldrich)를 추가함으로써 수정했다.

[45] 셀의 CV(Cycle voltammetry)는 NCM811로 구성된 세 개의 전극 셀을 작동 전극으로, Li 금속은 상대 전극 및 기준 전극으로 사용하여 수행되었다. 셀의 전기화학적 전위는 3.0 V(vs. Li/Li^+)에서 4.3 V(vs. Li/Li^+)까지 0.5 mV s^{-1}의

속도로 스캔되었다. TEAB가 셀의 내부 압력에 미치는 영향을 조사하여 NCM811 양극을 4.3 V(vs. Li/Li $^{+}$)로 충전한 후 압력 센서(UNIK5000, General Electric) 및 온도 측정 기능을 갖추고 전해액 10μL를 함유한 사제 압력 모니터링 셀에 배치하였다. 그 후 셀들은 100 ℃에서 제어되는 오븐에 넣어졌고 셀의 내부 압력은 시간의 함수로 모니터링되었다. 또한 NCM811 양극을 샘플 스테이션에 넣고 전해액, 폴리(에틸렌)(PE, 셀가르드) 분리막, 및 Li 금속 음극과 함께 셀을 조립하여 셀 내부 압력의 실시간 거동을 측정하였다. 그 후 셀의 전위는 0.1 C 속도(18 mA g $^{-1}$)로 4.3 V(vs. Li/Li $^{+}$)로 증가되었고, 내압은 전기화학 전위의 함수로 기록되었다.

[46] 사이클 성능은 NCM811 양극, Li 금속 음극, 전해액, 폴리(에틸렌) 분리막을 이용해 2032형 하프 셀을 조작해 측정했다. 그런 다음 셀을 4.3 V(vs. Li/Li+)로 충전하고, 충전/방전 장치(TOSCAT-3100, Toyo)를 사용하여 2 주기(형성 단계) 동안 0.1 C에서 3.0 V(vs. Li/Li $^{+}$)로, 60℃에서 100 주기 동안 1.0 C로 방전시켰다. 사이클링 퍼포먼스가 완료된 후, Ar로 채워진 글로브 박스에서 셀을 분해하고, 회수된 NCM811 양극은 전계 방사형 스캐닝 전자현미경(FESEM; Quanta 3D FEG, FEI) 및 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, FIEX 70, Bruker in)에 의해 분석되었다. 고온 저장 시험의 경우, 3450형 파우치 셀을 NCM811 양극, Li 금속 음극, 전해액 및 PE 분리막을 사용하여 제작하여 4.3 V(vs. Li/Li $^{+}$)로 충전하였다. 이후 셀을 60 ℃ 오븐에 저장했으며, 전기화학적 워크스테이션(TOSCAT-3100, Toyo)을 사용한 복구 테스트에 의해 개방 회로 전위(OCP)가 측정되었다. 셀의 두께 변화를 두께 게이지(ID-C125XB, 미투토요)로 분석하였다. 저장 테스트 완료 후 각 파우치 셀을 Ar-충전 글로브 박스에서 분해하고 회수된 전해질을 유도 결합 플라즈마 질량분석(ICP-MS, Ourora 60, Bruker)으로 분석하여 Ni 성분의 용해를 정량화하였다. TEAB의 화학반응도는 TEAB를 표준 전해액에 첨가한 후 1일 동안 저어서 추가 분석하였다. 그 결과 발생하는 혼합물은 TEAB의 화학 구조 변화를 결정하기 위해 핵자기공명(NMR, Ascend ™ 400, Bruker) 분광기에 의해 분석되었다.

[47] 산화 전위(OP), 환원 전위(RP), 화학 반응 Gibbs 자유 에너지 값은 일차 계산에 의해 평가되었다. 기저 상태 구조는 B3LYP 기능 및 6-311+G(d,p) 기반 세트와 함께 밀도 기능 이론(DFT)을 사용하여 대칭 제약 없이 완전히 최적화되었다. 국지적 최소점을 확인하고 열역학적 특성을 얻기 위해 진동 주파수 분석을 수행했다. Gibbs 자유 에너지는 298.15 K와 1 atm으로 평가되었다. 우리는 연속체 유전체 매체에 내장된 분자 모양의 캐비티 안에 용액을 위치시키는 도체형 편광성 연속체 모델을 사용했다. 유전 상수는 ε = 20.0으로 채택되었는데, 그 값은 EC: EMC=3:7 매체에 대해 실험적으로 얻었기 때문이다. 절대 화학 차폐 상수는 게이지 독립 원자 궤도(GIAO) 접근법을 사용하여 계산되었다. 모든 DFT 계산은 가우스 09 프로그램 패키지를 사용하여 수행되었다.

[48]

[49] 실험 결과

[50] TEAB 첨가제의 전기화학적 거동은 도 1b와 같이 표준 전해질과 TEAB 함유 전해질로 조립된 셀의 CV를 비교하여 조사하였다. 표준 전해액으로 순환한 셀은 초기 산화 피크가 약 3.80 V(vs. Li/Li $^+$)로 나타났으며, 이는 NCM 양극 물질의 탈리튬화 반응에 해당하는 반면, TEAB 함유 전해액으로 순환한 셀은 약 3.75 V(vs. Li/Li $^+$)로서 더 빠른 산화 피크를 보였다. 이 차이는 TEAB가 전기화학 음극화 하에서 분해를 겪으며 NCM811 양극 표면에서 CEI 층을 형성할 수 있음을 나타낸다. 우리의 DFT 계산은 TEAB가 포함된 전해액의 더 빠른 산화 피크를 지지하면서 용제보다 TEAB에 대한 OP 값을 더 적게 제공했다. 반대로 RP 값은 용제에서보다 작아서 전해액에서 TEAB의 전자 감소가 없음을 시사했다.

[51] TEAB 함유 전해액과 함께 순환한 셀은 TEAB 함유 전해액으로 제어되는 셀에서 꽤 촉진된 Li $^+$의 역전성 전기화학 반응인 리튬화에 상응하는 개선된 운동 행동을 보였다. 이와는 대조적으로, 표준 전해액과 함께 순환한 셀의 음극화 하에서 이 리튬화는 많이 지연되었다. 이 결과는 TEAB 유도 CEI 층이 NCM811 양극의 표면 안정성을 개선하는 데 효과적이라는 것을 암시한다.

[52] 우리는 셀 내부의 압력을 비교하기 위해 각각 NCM811 양극과 상기 두 전해질 중 하나를 가진 두 개의 사제 셀을 조작함으로써 TEAB 기반 CEI 층의 효과를 입증했다(도 2). 먼저 4.3 V(vs. Li/Li+)로 셀을 충전하고 셀의 온도를 100℃로 올려 셀 내부를 극한 환경에 노출시켰다. 100 ℃에서는 전해질 분해가 고온에서 촉진되면서 셀의 내압이 지속적으로 증가하였다. 흥미롭게도 최종 내부 압력은 표준 전해액(336.9kPa)으로 순환한 셀보다 TEAB 제어 셀(304.8kPa)에서 더 낮았다. 셀의 전기화학적 전위에 대한 실시간 내부 압력 거동을 평가한 결과 3시간 후 TEAB 제어 셀로 사이클링된 셀의 내부 압력은 증가하지 않았다. 대조적으로 전해질 분해는 표준 전해액과 함께 순환된 셀 내 압력의 지속적인 증가를 초래했다. 이러한 연구 결과는 TEAB의 전기화학 반응에 의해 형성된 CEI 층이 전해질 분해를 억제하여 셀의 안전 성능을 향상시킨다는 것을 시사한다.

[53] 이러한 결과를 바탕으로, 우리는 TEAB를 NCM811 양극의 효과적인 전해액 첨가제로 사용하려고 시도했다. 상온에서 셀의 사이클링 성능은 주변 온도에서 심각한 전해질 분해가 발생하지 않기 때문에 TEAB의 영향을 크게 받지 않았다. 그러나, 셀의 고온 사이클 성능은 실온 성능과 상당한 차이를 보였다(도 3). 초기 전위 프로파일은 TEAB의 양이 1.0 wt%를 초과하지 않았을 때 대부분의 셀이 유사한 전위 프로파일을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 대조적으로, 2.0 wt% TEAB로 순환한 셀은 상대적으로 강한 음극화를 보였는데, 이는 전해액에서 TEAB의 양이 증가하면서 전해액의 이온 전도성이 저하되었음을 나타낼 수 있다. 이는 TEAB가 NCM811 양극과 전해액 사이의 인터페이스에서 Li $^+$ 이동의 운동 작용을 손상시키지 않는 것처럼 보이기 때문에 셀에서 최대 1.0 wt% 함량의

TEAB를 사용하는 것이 허용 가능한 성능을 제공할 것임을 의미한다(도 3a).

[54] 반대로, 셀의 사이클링 성능은 TEAB 조성에 상당히 의존했다. 0.05 wt% TEAB로 사이클한 셀은 100 사이클(96.8 mA h g^{-1})에서 46.4%의 유지율을 보였으며, 0.1 wt% TEAB를 셀에서 사용했을 때(보존 63.2%, 132.1 mA h g^{-1}) 보유량이 증가했다.

[55] 그러나 TEAB 구성이 증가함에 따라 셀이 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% TEAB가 53.1%(111.5 mA h g^{-1}), 45.8%(98.5 mA h g^{-1}), 26.0%(50.7 mA h g^{-1})의 보유량을 보이면서 셀의 사이클 성능은 점차 낮아졌다(도 3b). 이 연구 결과는 TEAB의 농도가 셀의 사이클 성능을 결정하는 중요한 요소이며, 0.1 wt% TEAB의 사용이 NCM811 양극에 최적인 것처럼 보인다는 것을 강하게 시사했다.

[56] 사이클링 완료 후 셀을 분석한 결과 사이클링된 NCM811 양극의 표면 형태에서 전해질 의존도 차이가 상당하다는 점이 드러났다. 한 사이클 후 사이클링된 NCM811 양극의 표면 상태는 TEAB의 유무에 관계없이 다르지 않았다. 그러나 원소 B와 N은 TEAB로 사이클링된 NCM811 양극의 CEI 층 형성에 분명히 참여하였다(도 4c).

[57] 100 사이클 후, TEAB와 함께 복구된 NCM811 양극 사이클은 표면적이 더 깨끗하고 표준 전해액으로 제어되는 사이클링된 NCM811 양극에서 볼 수 있는 이차 입자를 거의 보여주지 않았다(도 4d).

[58] TEAB가 첨가된 것과 첨가되지 않은 3450형 대치수 파우치 셀을 준비하여 60 ℃ (도 5)에서 저장 시험을 실시함으로써 TEAB 첨가제의 효과를 추가로 검증하였다. 각 파우치 셀을 충전한 다음 개방 회로 전위(OCP)와 셀 두께의 변화를 4주 동안 측정했다. 셀은 OCP에서 지속적인 감소를 보였지만, 표준 전해질(각각 4.19V와 4.192V, Li/Li^+)로 순환한 셀보다 TEAB로 순환한 셀에서 OCP 변화 정도가 더 작았다. OCP 강하의 주요 원인 중 하나는 전극 표면의 전해질 분해를 포함한 원치 않는 반응의 영향이었다. 전해질 분해가 전해질에서 전극으로 전자가 전달되어 전극이 떨어질 가능성이 있기 때문이었다. 이는 전해질 분해가 고온에서도 TEAB로 제어되는 셀에서 억제됨을 의미한다.

[59] TEAB로 사이클링한 셀도 셀 두께(0.908 mm)가 더 작은 반면 표준 전해액으로 사이클링한 셀 두께는 상당히 증가했다(0.968 mm). TEAB로 사이클링한 셀은 4주(62.8%) 후에도 용량을 유지한 반면 표준 전해액으로 사이클링한 셀은 용량의 47.5%만을 유지하고 훨씬 더 큰 음극화를 보였기 때문에 저장된 셀에서 수행된 추가 복구 테스트는 이러한 결과를 뒷받침했다. 이러한 결과는 TEAB 기반 CEI 층이 NCM811 양극과 전해질 사이의 인터페이스에서 전해질 분해를 효과적으로 억제한다는 것을 나타내며, 이는 셀의 사이클 성능을 향상시킨다.

[60] 고온 저장 테스트가 완료된 후 3450-파우치 셀에서 사이클링된 전해질을 회수하여 ICP-MS로 분석하여 전해액에 용해된 Ni의 함량을 정량화하였다(도 6a). TEAB의 사용은 NCM811 양극에서 Ni이 방출되는 것을 억제하는데 효과적일 것으로 보인다. TEAB 함유 전해질로 순환한 셀에서 용해된 Ni의

방출량은 140.3 ppm인 반면, 표준 전해질로 순환한 셀에서 방출된 Ni는 643.6 ppm으로 거의 4.5배 더 높았다. TEAB에 의한 Ni 방출의 이러한 대규모 억제는 붕산염 기능기가 화학적 제거 반응에 의해 F^- 종을 제거함으로써, Ni가 셀 내로 분해되는 것을 억제할 수 있음을 시사했다.

[61] 우리는 또한 전해질에 남아 있는 TEAB 첨가물이 셀 내 F^- 농도를 감소시킬 수 있다고 추측했다. 왜냐하면 옥텟법칙을 만족시키기 위해 두 개의 전자를 수용할 수 있는 비어있는 p-오비탈을 가진 3가 B 원소는 F^- 종과 화학적으로 반응할 수 있기 때문이다(도 6d).

[62] 우리는 TEAB와 LiF 사이의 이러한 가능한 화학 반응을 상층물의 실시간 NMR 분석(도 6b 및 6c)에 의해 증명했다. NMR 스펙트럼은 ^{19}F NMR 스펙트럼에서 -153.9 ppm ($LiPF_6$에 비해 80.9 ppm 씩 아래쪽으로 이동된 위치)으로 새로운 피크를 나타냈고, ^{11}B NMR 스펙트럼에서 -1.12 ppm으로 이 피크는 LiF 결합 TEAB의 화학 구조에 할당되었다. DFT 수준의 이론에서 NMR GIAO 계산은 90 ppm의 하향장 이동을 제공하여 실험 관측을 지지한다. TEAB의 F^- 결합 Gibbs 자유 에너지도 42.1 kcal/mol로 계산되어 TEAB의 붕소의 강한 결합 친화력을 나타냈다. Li^+ 원자가 N의 단독 쌍에 부착된 경우 F^- 결합 친화력은 83.2 kcal/mol로 유의하게 증가하여 B의 반응성과 TEAB의 N의 반응성 사이의 밀접한 연관성을 나타낸다.

[63] 따라서, 개발된 CEI 층은 NCM811 양극 표면에서 전해질 분해와 Ni 용해를 억제한 TEAB의 전기화학 반응에 의해 형성되었다고 결론지었다. 전해액에 남아 있는 TEAB 첨가제는 Ni 용해를 더욱 억제하여 NCM811 양극의 전기화학적 성능을 상승적으로 향상시켰다.

[64]

[65] **결론**

[66] TEAB의 전기화학적 반응은 Ni가 풍부한 양극의 표면에 붕산염 기반의 CEI 층을 형성하게 하며, 이러한 층들은 양극과 전해액의 인터페이스에서 발생하는 전해질 분해를 효과적으로 억제한다. 결과적으로 셀의 내부 압력의 감소는 셀의 안정적인 안전 성능을 책임진다. 셀에서 TEAB를 사용하면 높은 온도에서 사이클링 성능이 현저하게 향상되었다. 0.1 wt% TEAB로 사이클링된 셀은 사이클링 성능에서 현저하게 증가(63.2%)한 반면 표준 전해액으로 사이클링된 셀은 100 사이클 후에야 32.0%의 보존율을 보였다. TEAB 기반 CEI 층이 Ni-rich 양극 표면에서 발생하는 원치 않는 반응을 효과적으로 억제했기 때문에, TEAB와 함께 사이클링한 셀이 OCP 값이나 셀 두께의 변화를 덜 보여주면서 회복 속도를 나타냈기 때문에, 셀의 고온 저장 테스트는 이러한 결과를 뒷받침했다. TEAB는 화학 반응을 통해 F^- 종을 선별적으로 검지하였기 때문에, TEAB는 Ni가 풍부한 양극으로부터 Ni 성분의 용해를 억제하는 데도 효과적이었다. 이러한 결과는 셀에서 TEAB와 같은 양기능 첨가제를 사용하면 전해질 분해를 억제할 뿐만 아니라 전기화학적 충전/방전 과정 중 Ni 용해를

억제하여 NCM811 양극의 전기화학적 성능을 향상시키는 시너지 효과가 발생한다는 것을 나타낸다.

청구범위

[청구항 1] 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB)은 전기 화학적 분해를 통하여 리튬 이차전지 양극 표면에 CEI층을 형성하여 상기 양극 표면의 전해질 분해를 억제하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB)은 F^-을 제거하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 트리에탄올아민 붕산염(Triethanolamine Borate, TEAB)은 전해액 중량 대비 0.1 wt% 내지 1.0 wt% 를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 용매는 EC(ethylene carbonate): EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

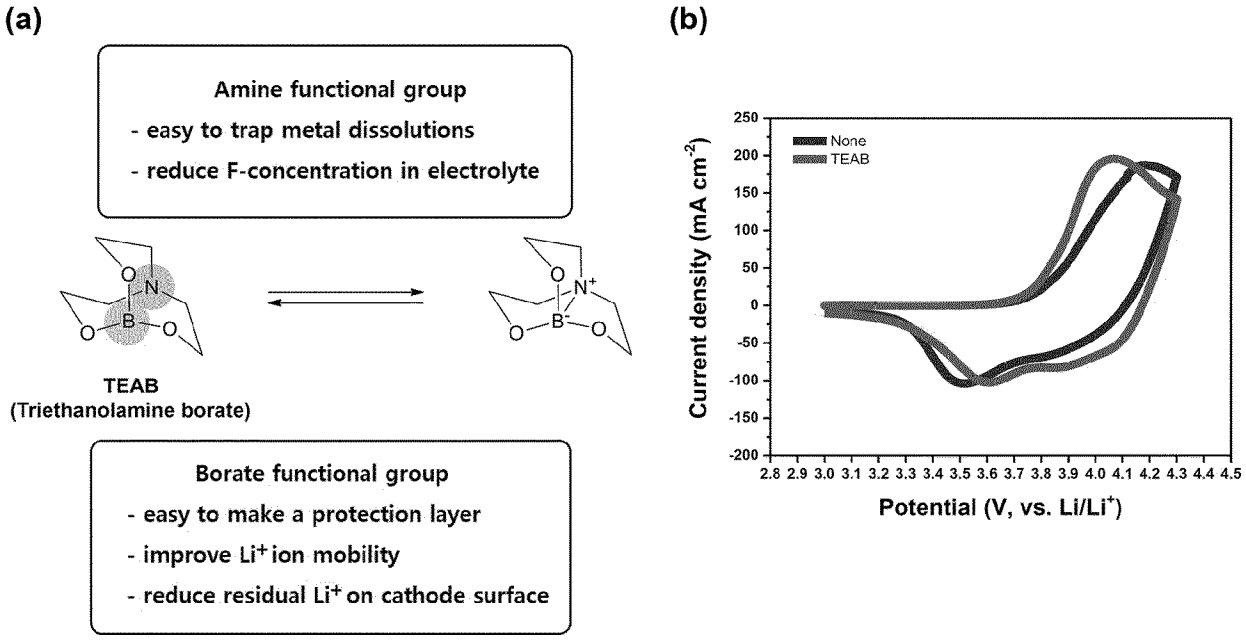
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

[청구항 9] 양극;
음극; 및
상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,
상기 전해질층은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

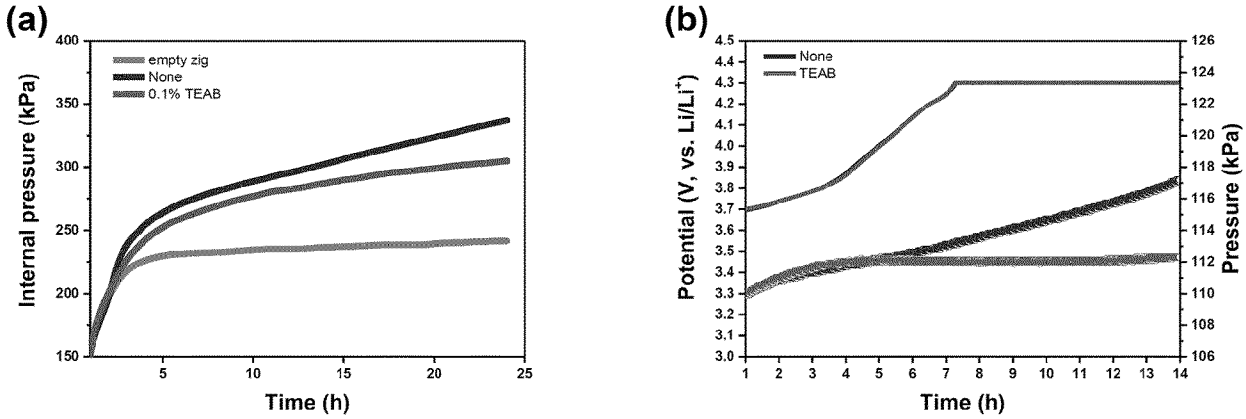
[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 양극은 하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지;
[화학식1]
$LiNi_aCo_bMn_cO_2$ ($0.6\leq a\leq 0.9$, $a+b+c=1$).

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 양극 활물질은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

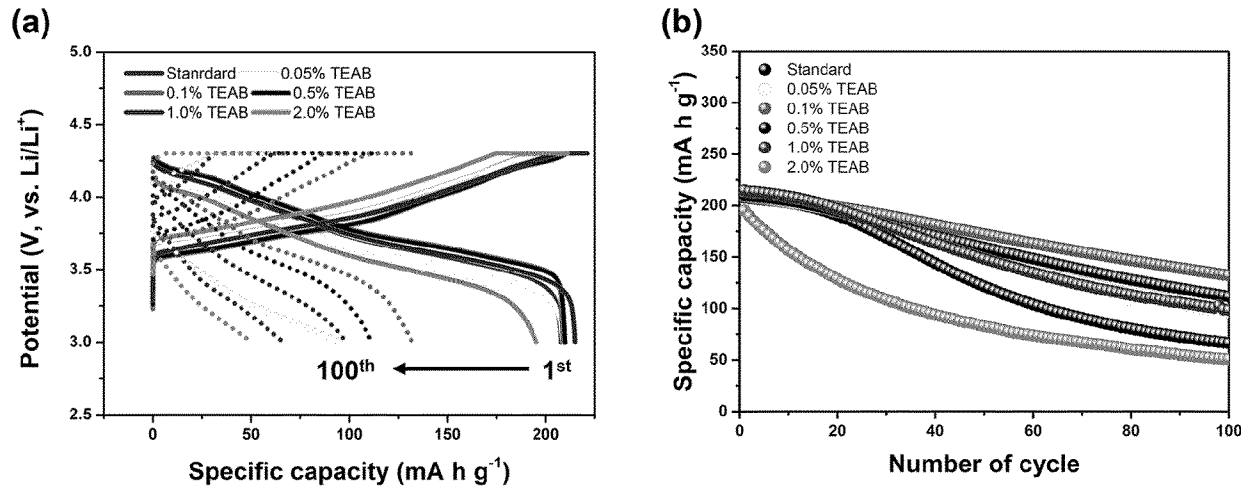
[도1]


(a)
Amine functional group
- easy to trap metal dissolutions
- reduce F-concentration in electrolyte
TEAB
(Triethanolamine borate)
Borate functional group
- easy to make a protection layer
- improve Li+ ion mobility
- reduce residual Li+ on cathode surface
(b)
None
TEAB
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)

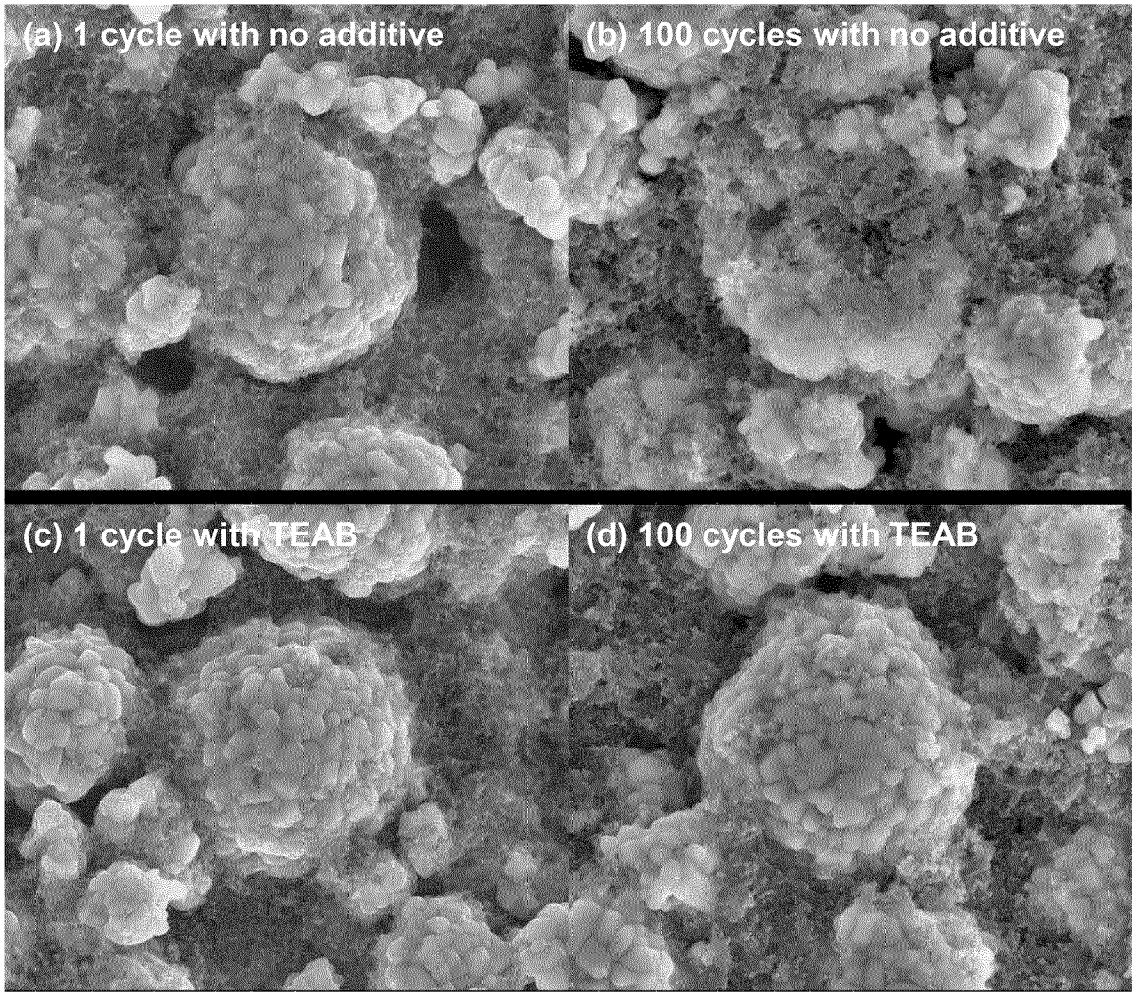
[도2]


(a)
empty zig
None
0.1% TEAB
Internal pressure (kPa)
Time (h)
(b)
None
TEAB
Potential (V, vs. Li/Li+)
Pressure (kPa)
Time (h)

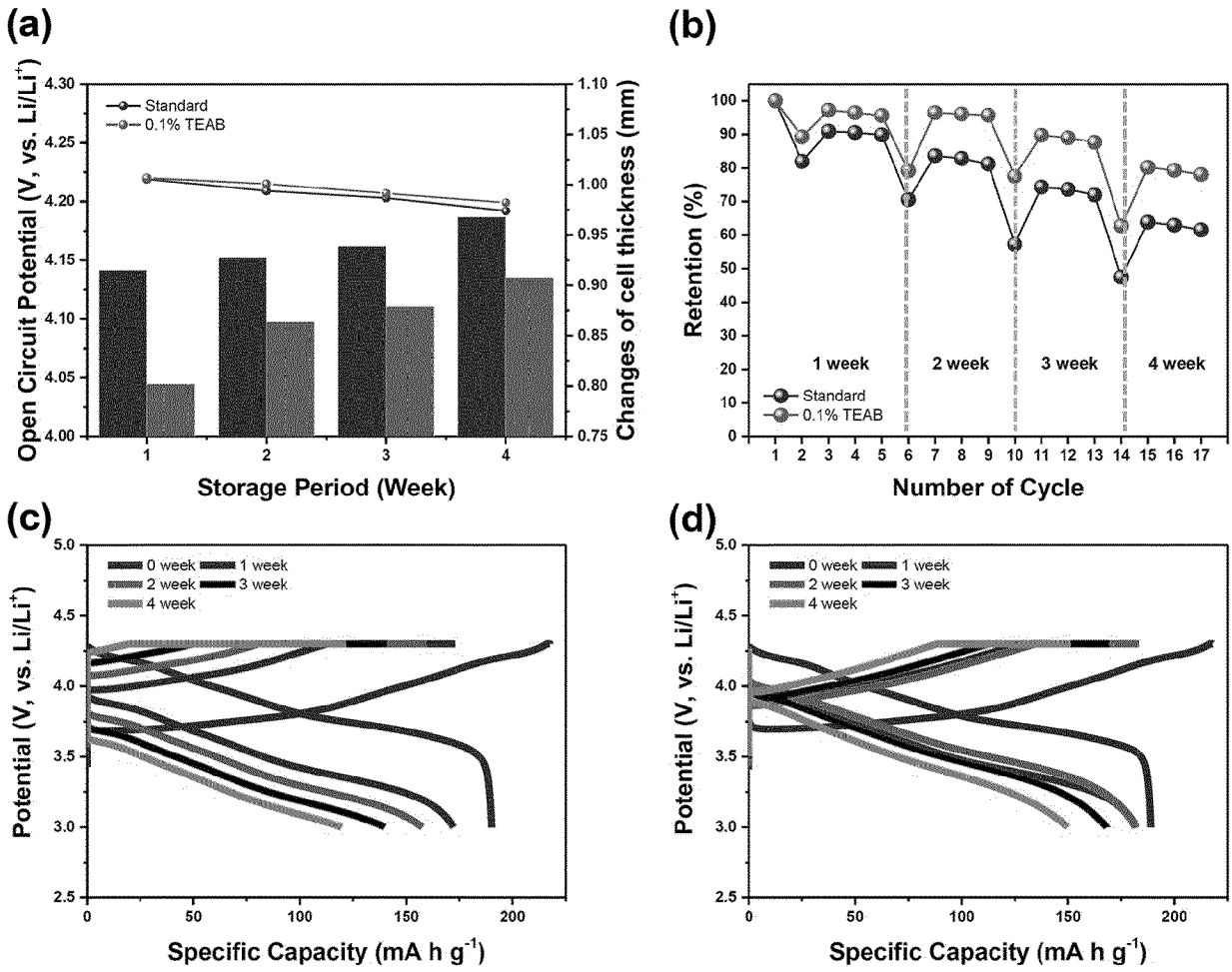
[도3]


(a)
Stanrdard
0.05% TEAB
0.1% TEAB
0.5% TEAB
1.0% TEAB
2.0% TEAB
100th
1st
Potential (V, vs. Li/Li+)
Specific capacity (mA h g-1)
(b)
Standard
0.05% TEAB
0.1% TEAB
0.5% TEAB
1.0% TEAB
2.0% TEAB
Specific capacity (mA h g-1)
Number of cycle

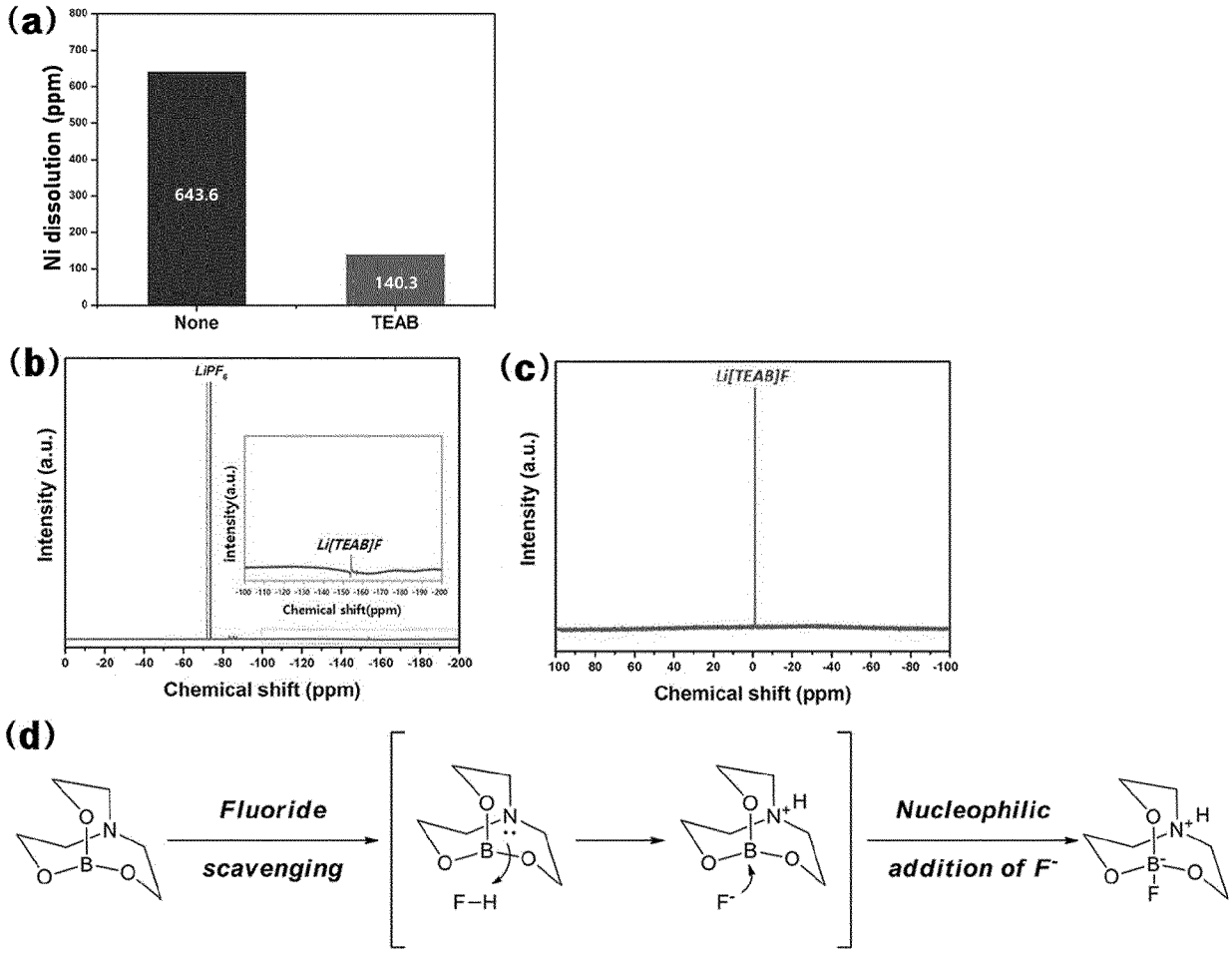
[도4]


(a) 1 cycle with no additive
(b) 100 cycles with no additive
(c) 1 cycle with TEAB
(d) 100 cycles with TEAB

[도5]


(a)
Standard
0.1% TEAB
Open Circuit Potential (V, vs. Li/Li+)
Changes of cell thickness (mm)
Storage Period (Week)
(b)
Retention (%)
1 week
2 week
3 week
4 week
Standard
0.1% TEAB
Number of Cycle
(c)
0 week
1 week
2 week
3 week
4 week
Potential (V, vs. Li/Li+)
Specific Capacity (mA h g-1)
(d)
0 week
1 week
2 week
3 week
4 week
Potential (V, vs. Li/Li+)
Specific Capacity (mA h g-1)

[도6]


(a)
Ni dissolution (ppm)
643.6
140.3
None
TEAB
(b)
LiPF6
Intensity (a.u.)
Li[TEAB]F
Chemical shift(ppm)
Chemical shift (ppm)
(c)
Li[TEAB]F
Intensity (a.u.)
Chemical shift (ppm)
(d)
Fluoride
scavenging
F–H
F-
Nucleophilic
addition of F-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/005729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(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); H01G 11/06(2013.01); H01G 11/62(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/62(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) & keywords: 트리에탄올아민 붕산염(triethnaolamine borate), 양극-전해질 인터페이스 (cathode-electrolyte interphase), 전해액(electrolyte), 과니켈(Ni-rich), 양극(cathode), 이차전지(secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAN, Young-Kyu et al. Virtual screening of borate derivatives as high-performance additives in lithium-ion batteries. Theoretical Chemistry Accounts. 2014, vol. 133, 1562, inner pp. 1-8. See inner pages 1-2 and 4 and Fig. 1.	1-11
X	KR 10-2019-0110592 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 30 September 2019 (2019-09-30) See paragraphs [0035]-[0040] and claims 1-7.	1,4-11
X	JP 2003-132946 A (MITSUI CHEMICALS INC) 09 May 2003 (2003-05-09) See paragraphs [0010], [0021], [0031] and [0092].	1,4-11
X	JP 2017-168375 A (GS YUASA CORP.) 21 September 2017 (2017-09-21) See paragraph [0057] and claims 1-3.	1,4-11
X	JP 2015-125934 A (KYOTO UNIV et al.) 06 July 2015 (2015-07-06) See paragraphs [0053] and [0061]-[0062].	1,4-11

☑ 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
31 August 2021	**31 August 2021**

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-054406 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 17 March 2011 (2011-03-17) See paragraphs [0022], [0024], [0032] and [0035]-[0037].	1,4-11
PX	LIM, S. H. et al. Triethanolamine borate as a surface stabilizing bifunctional additive for Ni-rich layered oxide cathode. International Journal of Energy Research. 2021, vol. 45, pp. 2138-2147(published online : 16 September 2020). See abstract, pages 2139-2142 and Fig. 1.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/005729

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0110592 A	30 September 2019	CN 110326150 A	11 October 2019
		EP 3584872 A1	25 December 2019
		KR 10-2278718 B1	16 July 2021
		US 2019-0372167 A1	05 December 2019
		WO 2018-151234 A1	23 August 2018
JP 2003-132946 A	09 May 2003	JP 4187959 B2	26 November 2008
JP 2017-168375 A	21 September 2017	None	
JP 2015-125934 A	06 July 2015	CN 105849967 A	10 August 2016
		CN 105849967 B	07 June 2019
		DE 112014005987 T5	15 September 2016
		JP 6250879 B2	20 December 2017
		US 10153491 B2	11 December 2018
		US 2017-0033359 A1	02 February 2017
		WO 2015-098766 A1	02 July 2015
JP 2011-054406 A	17 March 2011	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/005729

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567(2010.01); H01G 11/06(2013.01); H01G 11/62(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/62(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) & 키워드: 트리에탄올아민 붕산염(triethnaolamine borate), 양극-전해질 인터페이스(cathode-electrolyte interphase), 전해액(electrolyte), 과니켈(Ni-rich), 양극(cathode), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	HAN, YOUNG-KYU 등, Virtual screening of borate derivatives as high-performance additives in lithium-ion batteries, Theoretical Chemistry Accounts, 2014년, 133권, 1562, 내부페이지 1-8 내부페이지 1-2, 4 및 Fig. 1	1-11
X	KR 10-2019-0110592 A (미쯔비시 케미컬 주식회사) 2019.09.30 단락 [0035]-[0040] 및 청구항 1-7	1,4-11
X	JP 2003-132946 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2003.05.09 단락 [0010], [0021], [0031], [0092]	1,4-11
X	JP 2017-168375 A (GS YUASA CORP.) 2017.09.21 단락 [0057] 및 청구항 1-3	1,4-11
X	JP 2015-125934 A (KYOTO UNIV 등) 2015.07.06 단락 [0053], [0061]-[0062]	1,4-11

☑ 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
2021년08월31일(31.08.2021)	**2021년08월31일(31.08.2021)**

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

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호

PCT/KR2021/005729

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2011-054406 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2011.03.17 단락 [0022], [0024], [0032], [0035]-[0037]	1,4-11
PX	LIM, S. H. 등, Triethanolamine borate as a surface stabilizing bifunctional additive for Ni-rich layered oxide cathode, International Journal of Energy Research, 2021년, 45권, 페이지 2138-2147(온라인공개 : 2020.09.16) 요약, 페이지 2139-2142 및 Fig. 1	1-11

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/005729

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0110592 A	2019/09/30	CN 110326150 A	2019/10/11
		EP 3584872 A1	2019/12/25
		KR 10-2278718 B1	2021/07/16
		US 2019-0372167 A1	2019/12/05
		WO 2018-151234 A1	2018/08/23
JP 2003-132946 A	2003/05/09	JP 4187959 B2	2008/11/26
JP 2017-168375 A	2017/09/21	없음	
JP 2015-125934 A	2015/07/06	CN 105849967 A	2016/08/10
		CN 105849967 B	2019/06/07
		DE 112014005987 T5	2016/09/15
		JP 6250879 B2	2017/12/20
		US 10153491 B2	2018/12/11
		US 2017-0033359 A1	2017/02/02
		WO 2015-098766 A1	2015/07/02
JP 2011-054406 A	2011/03/17	없음	