

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 7월 27일 (27.07.2023)

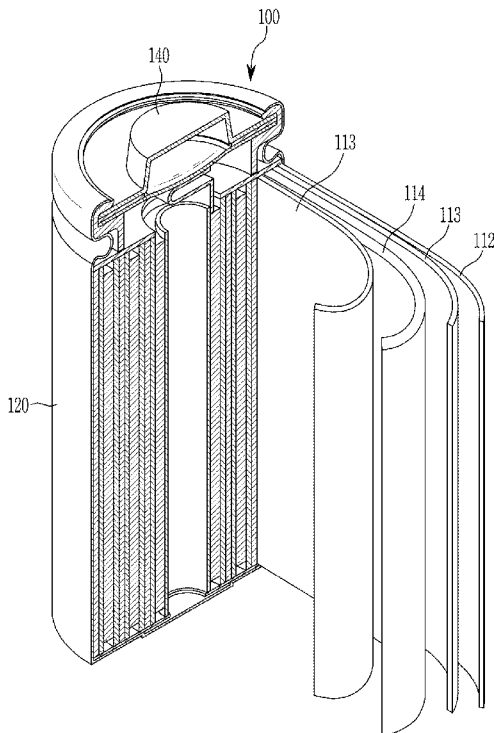


(10) 국제공개번호  
WO 2023/140429 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/004545
- (22) 국제출원일: 2022년 3월 30일 (30.03.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0007461 2022년 1월 18일 (18.01.2022) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 손승현 (SON, Seunghyeon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 배태현 (BAE, Tae Hyon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김상형 (KIM, Sanghyung); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이하림 (LEE, Harim); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울특별시 강남구 논현로85길 70, 13층, 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, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTROLYTE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY INCLUDING SAME

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



(57) Abstract: Provided are an electrolyte for a rechargeable lithium battery and a rechargeable lithium battery including same, the electrolyte comprising: a non-aqueous organic solvent; a lithium salt; and an additive, wherein the additive is a composition comprising a first compound and a second compound, the first compound being a cesium imide compound represented by the following chemical formula 1, the second compound being a crown ether compound represented by the following chemical formula 2. The details of chemical formulas 1 and 2 are as described in the specification.

(57) 요약서: 비수성 유기 용매, 리튬염, 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 제1 화합물, 및 제2 화합물을 포함하는 조성물이고, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 이미드 세슘염 화합물이며, 상기 제2 화합물은 화학식 2로 표시되는 크라운 에테르 화합물인, 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 화학식 1 및 2에 대한 상세 내용은 명세서에 기재한 바와 같다.

WO 2023/140429 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

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

#### 기술분야

- [1] 본 기재는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 종래 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 노트북이나 핸드폰, 전동공구, 전기자전거용으로 상품화되고 있으며, 추가적인 에너지 밀도 향상을 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.
- [4] 상기 전해액은 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온을 이동시키는 매질 역할을 하고, 일반적으로 리튬염이 용해된 유기 용매가 사용되고 있으며, 이러한 전해액은 리튬 이차 전지의 안정성 및 성능을 결정하는데 중요하다.
- [5] 상기 전해액은 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 등의 고유전성 환형 카보네이트와 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 선형 카보네이트의 혼합 용매에,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiFSI}$  등의 리튬염을 첨가한 것이 범용되고 있다. 다양한 분야의 전지 개발이 활성화됨에 따라 넓은 온도 영역에서 고출력, 고 안정성이 확보된 전지의 개발이 중요시되고 있으며, 전해액의 측면에서도 고출력, 장수명 특성, 고온에서의 저장 특성 및 스웰링, 용량 저하, 저항 증가를 억제할 수 있는 유기 용매와 첨가제의 최적 조합의 개발이 중요시되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [6] 일 구현예는 고온 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.
- [7] 다른 일 구현예는 상기 전해액을 적용함으로써 고온 저장 특성, 수명 특성 및 안전성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

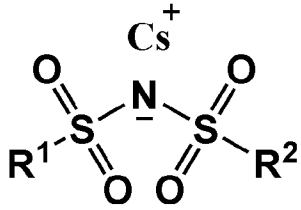
##### 과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 구현예는 비수성 유기 용매, 리튬염, 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 제1 화합물, 및 제2 화합물을 포함하는 조성물이고, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 이미드 세습염 화합물이며, 상기 제2 화합물은 하기

화학식 2로 표시되는 크라운 에테르 화합물인, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[9] [화학식 1]

[10]

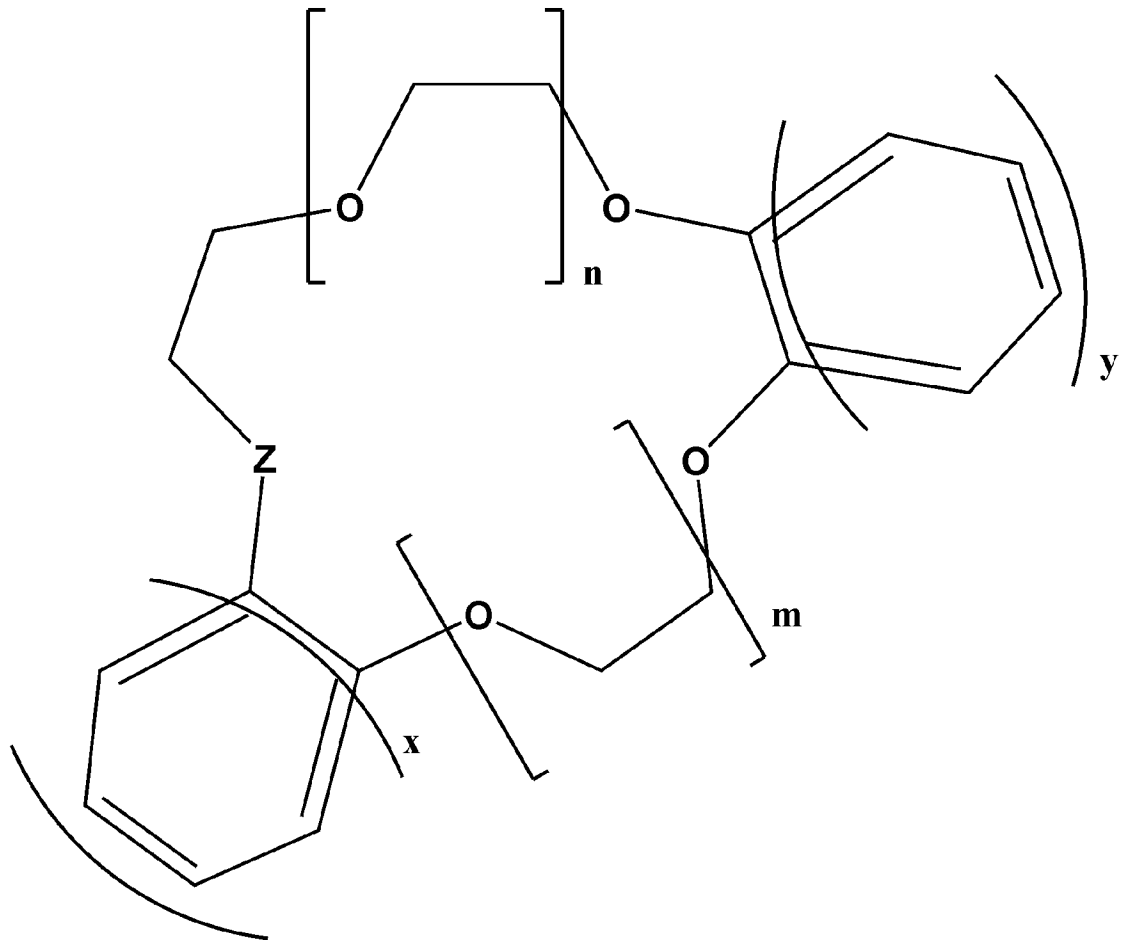


[11] 상기 화학식 1에서,

[12] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 적어도 하나의 플루오로기로 치환된 C1 내지 C3 플루오로알킬기이고,

[13] [화학식 2]

[14]



[15] 상기 화학식 2에서,

[16] Z는 O 또는 NH이고,

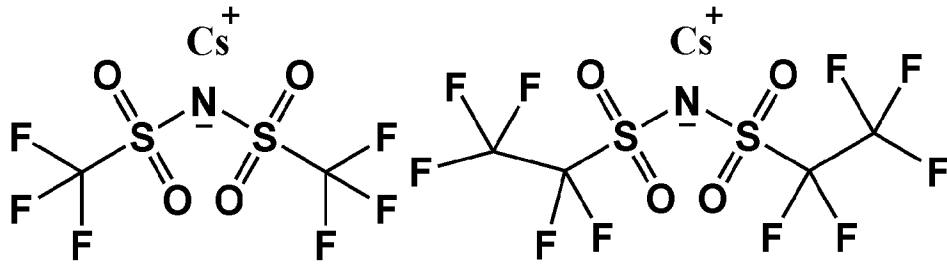
[17] x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며,

[18] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[19] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

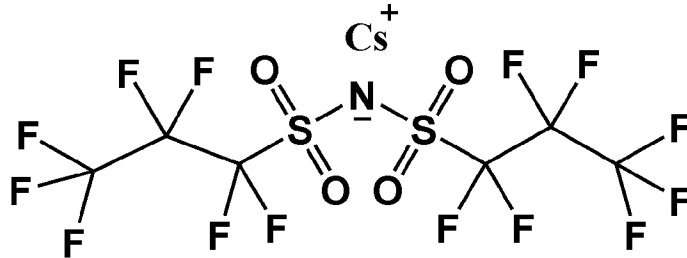
[20] [화학식 1-1] [화학식 1-2]

[21]



[22] [화학식 1-3]

[23]



[24] 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:16의 중량비로 포함할 수 있다.

[25] 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:8의 중량비로 포함할 수 있다.

[26] 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2.0 중량부로 포함될 수 있다.

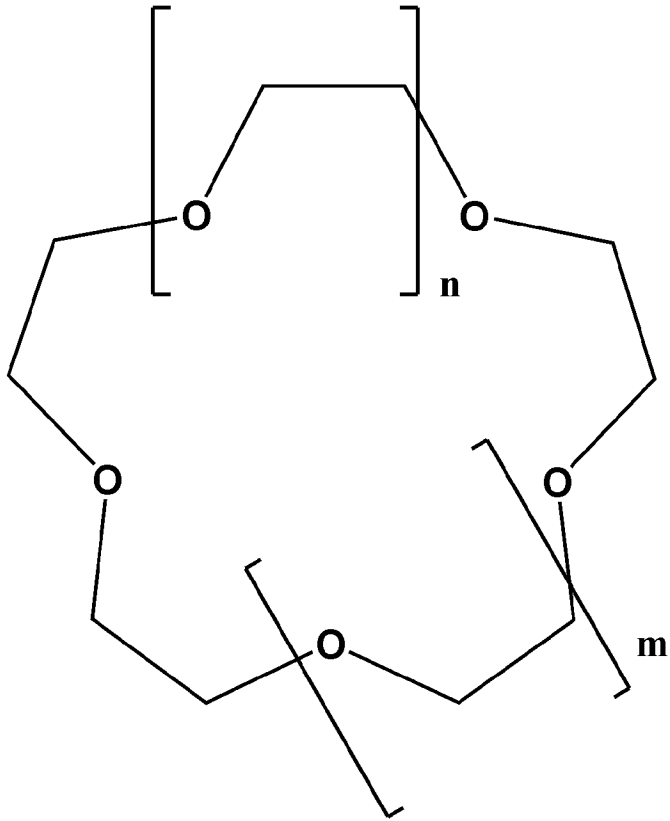
[27] 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부 미만으로 포함될 수 있다.

[28] 상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 포함하는 조성물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부 미만으로 포함될 수 있다.

[29] 상기 제2 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3 중 어느 하나로 표시되는 크라운 에테르 화합물일 수 있다.

[30] [화학식 2-1]

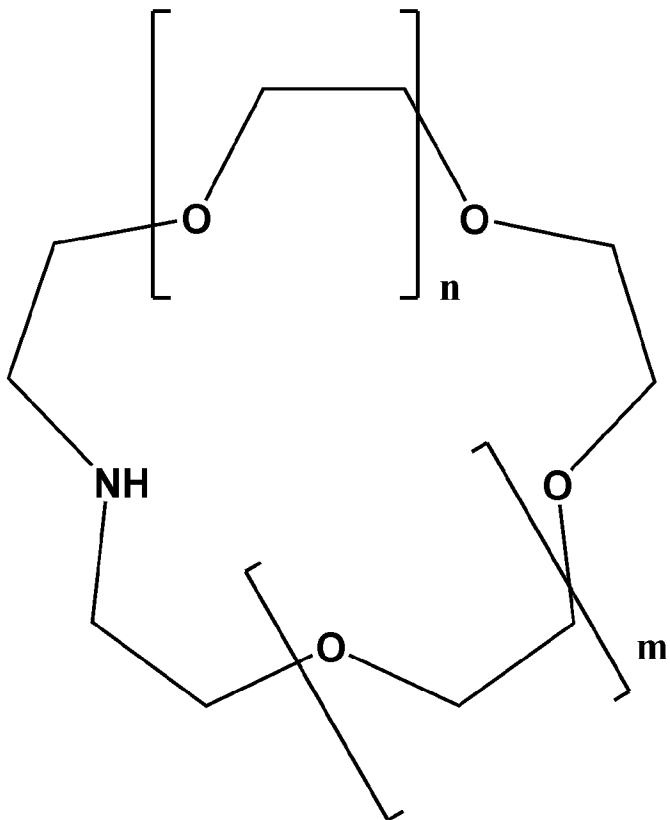
[31]



[32]

[화학식 2-2]

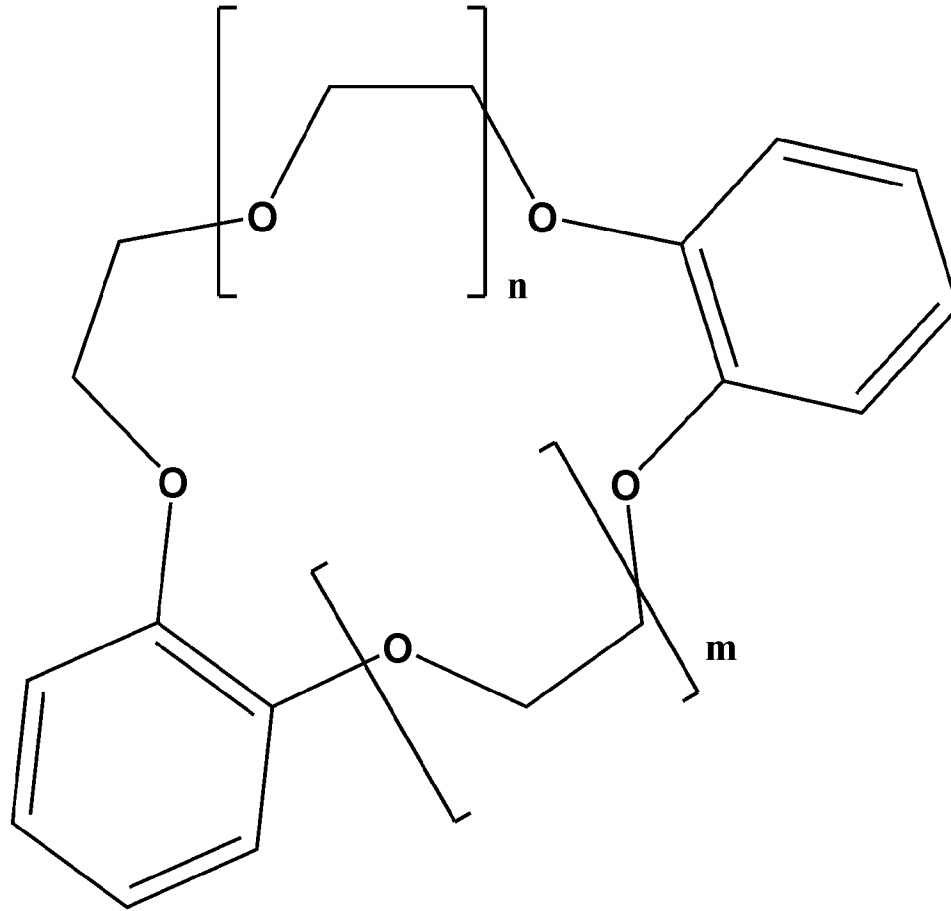
[33]



[34]

[화학식 2-3]

[35]



[36] 상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서,

[37]  $m$  및  $n$ 은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[38] 상기 제2 화합물은 15-크라운-5, 18-크라운-6, 21-크라운-7, 24-크라운-8, 디벤조-15-크라운-5, 디벤조-18-크라운-6, 디벤조-21-크라운-7, 디벤조-24-크라운-8, 1-아자-15-크라운-5, 1-아자-18-크라운-6, 1-아자-21-크라운-7, 및 1-아자-24-크라운-8 중에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[39] 본 발명의 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전술한 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[40] 상기 음극 활물질은 흑연이거나 또는 Si 복합체 및 흑연을 함께 포함할 수 있다.

[41] 상기 Si 복합체는 Si계 입자를 포함한 코어 및 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.

[42] 상기 Si계 입자는 Si-C 복합체,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 및 Si alloy 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[43] 상기 Si-C 복합체는 Si 입자 그리고 결정질 탄소를 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하고,

[44] 상기 Si 입자의 평균입경은 50nm 내지 200nm일 수 있다.

## 발명의 효과

- [45] 첨가제의 용해도를 높임으로써 고온 저장 시 전지의 저항 증가를 억제하여 고온 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.
- [47] <부호의 설명>
- [48] 100: 리튬 이차 전지
- [49] 112: 음극
- [50] 113: 세퍼레이터
- [51] 114: 양극
- [52] 120: 전지 용기
- [53] 140: 봉입 부재
- [54]

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [55] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [56] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C10 플루오로알킬기, 시아노기, 또는 이들의 조합으로 치환된 것을 의미한다.
- [57] 본 발명의 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C20 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C5 알킬기, C6 내지 C18 아릴기, C1 내지 C5 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 시아노기,

할로젠기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 트리플루오로메틸기 또는 나프틸기로 치환된 것을 의미한다.

[58] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[59] 여기서는 리튬 이차 전지의 일 예로 원통형 리튬 이차 전지를 예시적으로 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

[60]

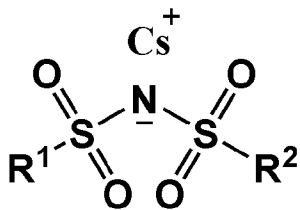
[61] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)의 보다 상세한 구성에 대해 설명하고자 한다.

[62] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 전해액, 양극, 및 음극을 포함한다.

[63] 상기 전해액은 비수성 유기 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하며, 상기 첨가제는 제1 화합물, 및 제2 화합물을 포함하는 조성물이고, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 이미드 세슘염 화합물이며, 상기 제2 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 크라운 에테르 화합물이다.

[64] [화학식 1]

[65]

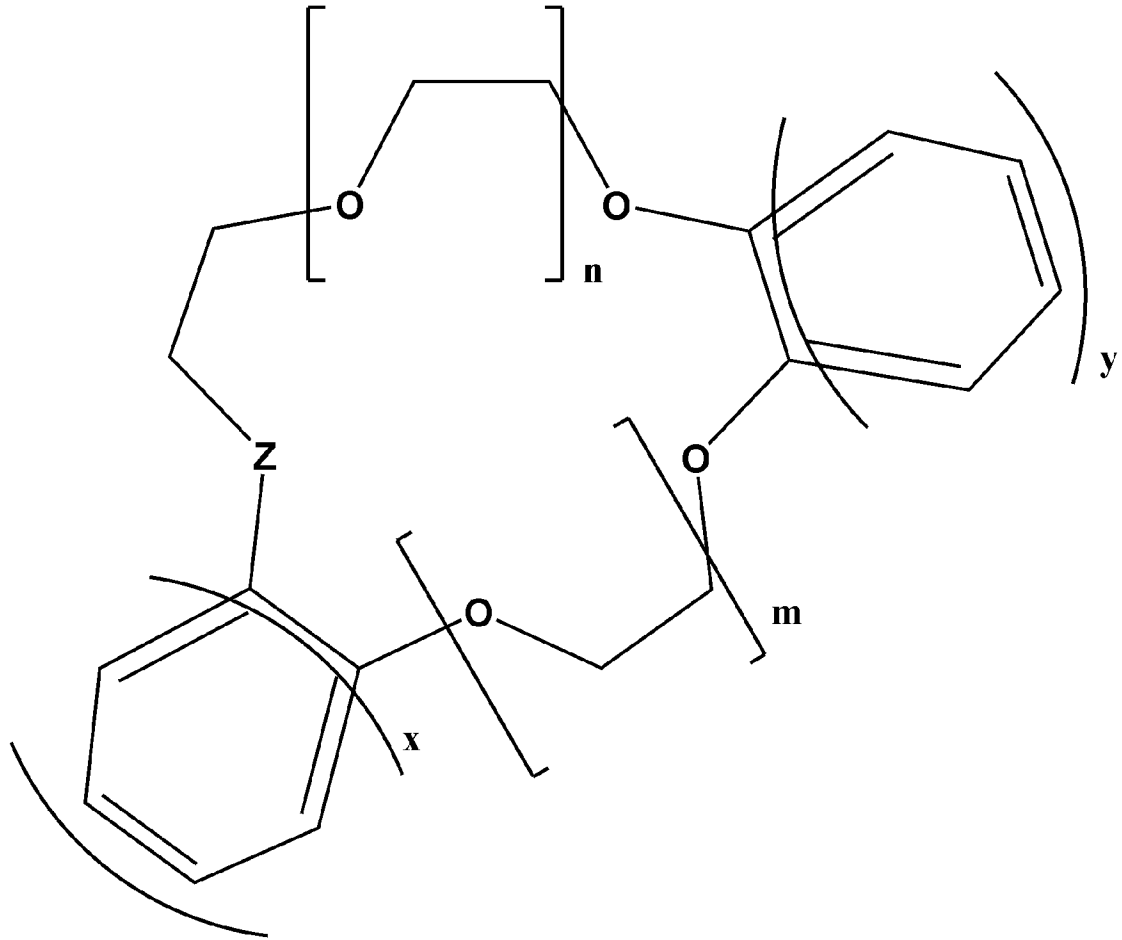


[66] 상기 화학식 1에서,

[67] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 적어도 하나의 플루오로기로 치환된 C1 내지 C3 플루오로알킬기이고,

[68] [화학식 2]

[69]



[70] 상기 화학식 2에서,

[71] Z는 O 또는 NH이고,

[72] x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며,

[73] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[74] 상기 제1 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 이미드 세슘염 화합물로서, 비수성 유기 용매에 포함되는 카보네이트계 용매 보다 먼저 환원 분해되어 음극 상에 SEI 피막 (Solid Electrolyte interface)을 형성함으로써 전해액 분해 및 이로 인한 전극의 분해 반응을 방지함으로써 특히 고온에서의 가스 발생에 의한 내부 저항 증가를 억제할 수 있다.

[75] 그러나, 상기 제1 화합물은 염의 형태이므로 전해액 내에서 일정 농도 이상이 되면 용해도가 급격히 감소되어 전술한 고온 특성 개선 효과가 다소 저하될 수 있다.

[76] 상기 제2 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 크라운 에테르 화합물로서, 상기 제2 화합물의 병용은 상기 제1 화합물의 용해도 향상에 기여하게 되는 바, 제1 화합물이 환원 분해되어 음극 상에 SEI 피막을 형성하는 메커니즘이 활성화될 수 있으며, 이에 따라 고온에서의 가스 발생에 의한 내부 저항 증가 억제 효과가 더욱 향상될 수 있다.

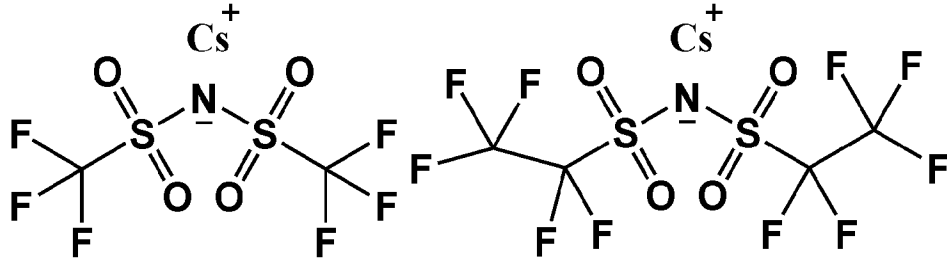
[77] 즉, 제1 화합물과 제2 화합물을 함께 포함함으로써 보다 안정적인 음극 SEI가

형성되어 음극에 인터칼레이션되어있는 리튬 이온과 전해액간 부반응이 고온에서도 효과적으로 억제되어 저항 증가 억제 및 저장 특성 향상으로 인하여 고온 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[78] 상기 제1 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

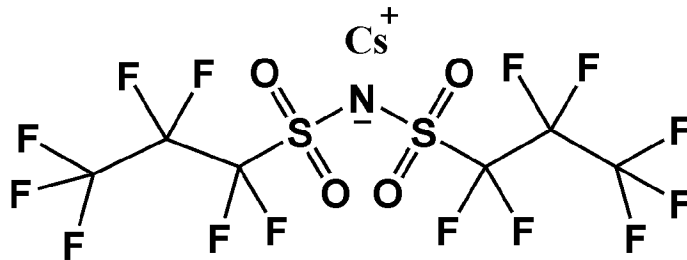
[79] [화학식 1-1] [화학식 1-2]

[80]



[81] [화학식 1-3]

[82]



[83] 한편, 고온 특성 개선 효과는 상기 제1 화합물이 화학식 1-1 내지 화학식 1-3과 같이 상기 화학식 1의  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^3$ 이 적어도 하나의 플루오로기로 치환된 알킬기인 구조, 특히  $\text{Cs}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{CsTFSI})$  구조일 경우에 더욱 효과적임을 후술하는 표 3에서 확인하였으며, 이미드 세습염으로서 상기 제1 화합물 대신 플루오로기가 설폰에 직접 연결된 구조인  $\text{Cs}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{CsFSI})$ 를 사용하는 경우에는  $\text{CsFSI}$ 의 용해도를 향상시키기 위해 제2 화합물이 과량으로 요구되기에 전지 특성이 저하되지 않는 범위 내에서 상대적으로  $\text{CsFSI}$ 의 사용량은 현저히 줄어들게 되므로 고온 특성 개선 효과를 기대하기 어렵다.

[84] 일 예로 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:16의 중량비로 포함할 수 있다.

[85] 일 실시예에서 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:10, 1:4 내지 1:9 또는 1:4 내지 1:8의 중량비로 포함할 수 있다.

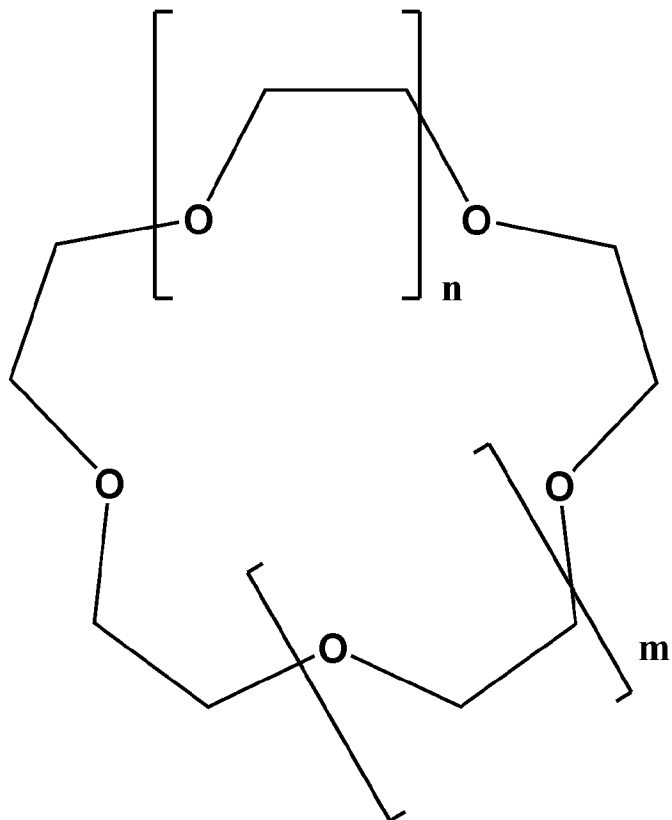
[86] 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물의 혼합 비율이 상기와 같은 경우 저항 증가 억제 및 고온 저장 특성의 개선 정도가 극대화될 수 있다.

[87] 한편, 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2.0 중량부로 포함될 수 있으며, 예컨대 0.5 내지 2.0 중량부, 0.5 내지 1.5 중량부, 또는 0.5 내지 1.25 중량부로 포함될 수 있다.

[88] 또한, 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부 미만으로 포함될 수 있으며, 예컨대 0.1 내지 8.0 중량부, 0.5

- 내지 8.0 중량부, 1.0 내지 8.0 중량부, 또는 2.0 내지 8.0 중량부로 포함될 수 있다.
- [89] 상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 포함하는 조성물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부 미만으로 포함될 수 있으며, 예컨대 1.0 내지 10 중량부 미만, 2.0 내지 10 중량부 미만, 또는 2.5 내지 10 중량부 미만으로 포함될 수 있다.
- [90] 더욱 구체적인 일 실시예에서 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:16의 중량비로 포함하고, 상기 범위 내에서 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1.25 중량부로 포함하고, 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 2 내지 8 중량부로 포함할 수 있다.
- [91] 더욱 구체적인 일 실시예에서 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:16의 중량비로 포함하고, 상기 범위 내에서 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 1.25 중량부로 포함하고, 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 4 내지 8 중량부로 포함할 수 있다.
- [92] 더욱 구체적인 일 실시예에서 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:10의 중량비로 포함하고, 상기 범위 내에서 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 1.25 중량부로 포함하고, 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 4 내지 8 중량부로 포함할 수 있다.
- [93] 더욱 구체적인 일 실시예에서 상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1:4 내지 1:8의 중량비로 포함하고, 상기 범위 내에서 상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 1.0 내지 1.25 중량부로 포함하고, 상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 4 내지 8 중량부로 포함할 수 있다.
- [94] 조성물의 함량, 그리고 상기 조성물 내 각 성분의 함량이 상기 범위인 경우, 고온 저장 시 저항 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [95] 특히, 상기 제2 화합물이 상기 제1 화합물의 양이온 수용체 (cation receptor)로서 작용하여 용해도 향상에 기여하는 것으로 예상되며,
- [96] 이러한 측면에서 상기 제2 화합물은 적어도 5개의 에테르기를 포함하는 구조일 때 제1 화합물의 용해도가 더욱 효과적으로 향상될 수 있다.
- [97] 제2 화합물에 포함되는 에테르기가 5개 미만인 경우에는 하기 표 2에서 후술하는 바와 같이 제1 화합물의 용해도를 효과적으로 향상시킬 수 없음을 확인하였으며, 이에 따라 고온 특성 개선 효과를 기대하기는 어려울 수 있다.
- [98] 일 예로 상기 제2 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3 중 어느 하나로 표시되는 크라운 에테르 화합물일 수 있다.
- [99] [화학식 2-1]

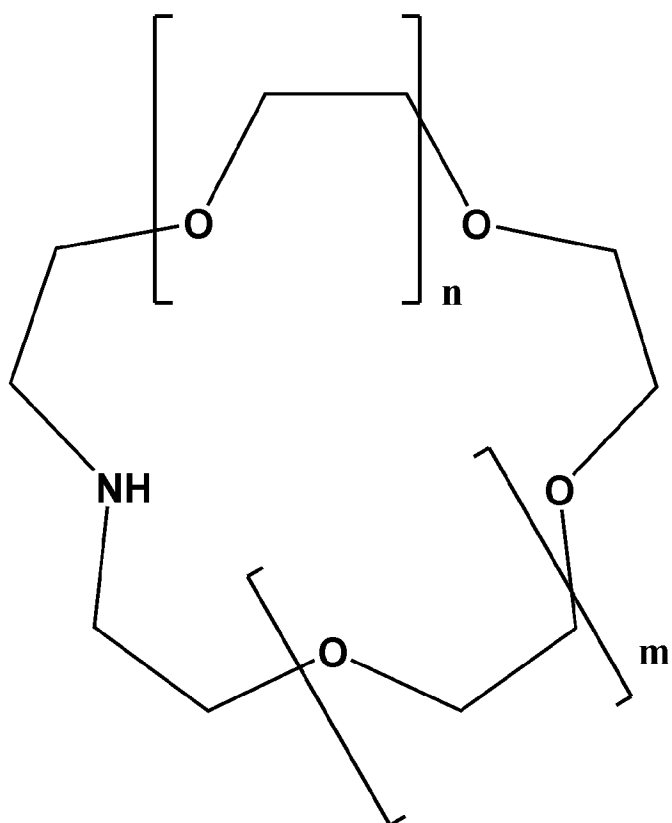
[100]



[101]

[화학식 2-2]

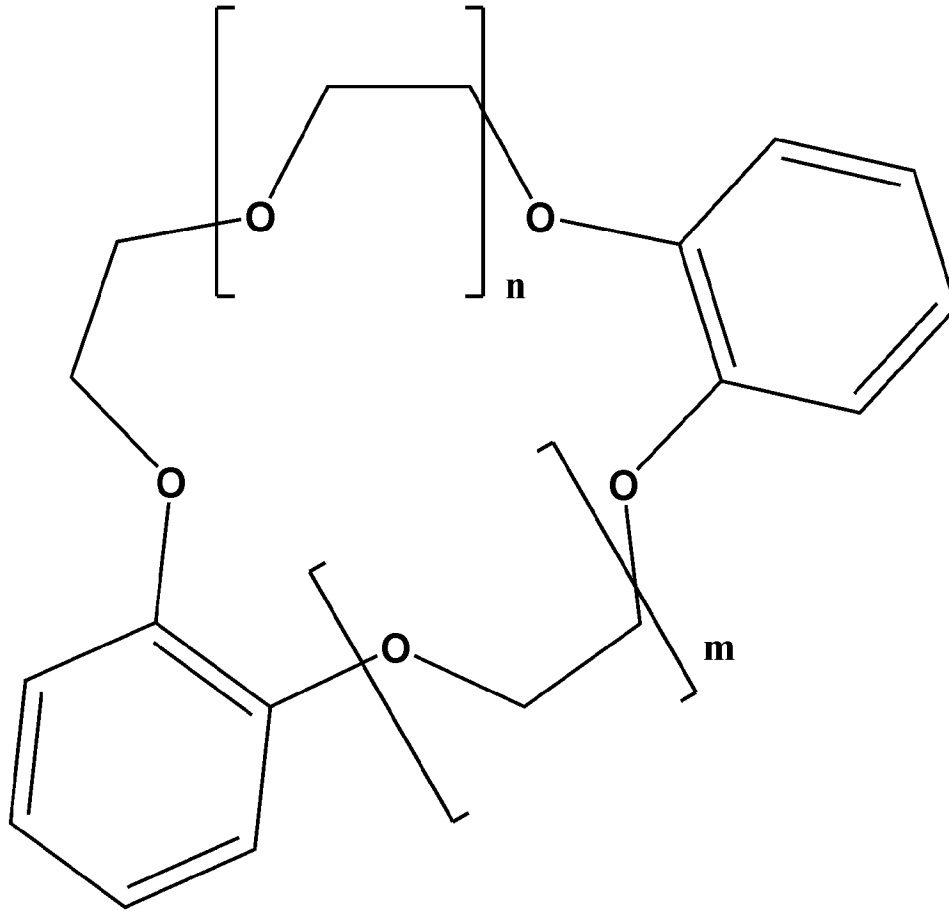
[102]



[103]

[화학식 2-3]

[104]



[105] 상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서,

[106]  $m$  및  $n$ 은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[107] 구체적인 일 예로 상기 제2 화합물은 15-크라운-5, 18-크라운-6, 21-크라운-7, 24-크라운-8, 디벤조-15-크라운-5, 디벤조-18-크라운-6, 디벤조-21-크라운-7, 디벤조-24-크라운-8, 1-아자-15-크라운-5, 1-아자-18-크라운-6, 1-아자-21-크라운-7, 및 1-아자-24-크라운-8 중에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[108] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[109] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

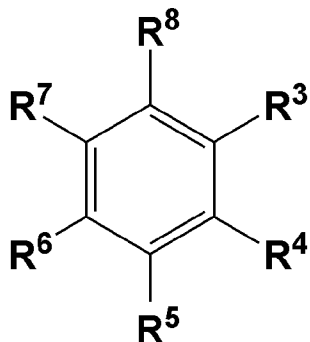
[110] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트,  $n$ -프로필 아세테이트,  $t$ -부틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide),

메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R<sup>1</sup>-CN(R<sup>1</sup>은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [111] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [112] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:9 내지 9:1의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [113] 특히, 본 발명의 일 구현예에서는 상기 비수성 유기 용매는 상기 환형 카보네이트와 상기 사슬형 카보네이트가 2:8 내지 5:5의 부피비로 포함된 것일 수 있으며, 구체적인 일 예로 상기 환형 카보네이트와 상기 사슬형 카보네이트는 2:8 내지 4:6의 부피비로 포함된 것일 수 있다.
- [114] 더욱 구체적인 일 예로 상기 환형 카보네이트와 상기 사슬형 카보네이트는 2:8 내지 3:7의 부피비로 포함된 것일 수 있다.
- [115] 상기 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [116] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[117] [화학식 3]

[118]



[119] 상기 화학식 3에서, R<sup>3</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠,

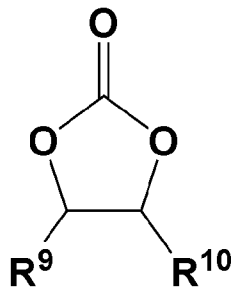
탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- [120] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- [121] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트 또는 하기 화학식 4의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[122] [화학식 4]

[123]



- [124] 상기 화학식 4에서, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO<sub>2</sub>) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO<sub>2</sub>) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>이 동시에 수소는 아니다.

- [125] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

- [126] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의

공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide):  $\text{LiFSI}$ ),  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate):  $\text{LiBOB}$ ),  $\text{LiDFOB}$  (리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트) 및  $\text{Li}[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (리튬 디플루오로(비스 옥살레이트) 포스페이트(lithium difluoro (bis oxalato) phosphate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [127] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체에 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하며, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함한다.
- [128] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [129] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [130] 물론 상기 복합 산화물의 금속의 일부가 다른 금속 이외의 금속으로 치환된 것을 사용할 수도 있고, 상기 복합 산화물의 인산 화합물, 예컨대  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ , 및  $\text{LiMnPO}_4$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수도 있으며, 상기 복합 산화물의 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 복합 산화물과 코팅층을 갖는 복합 산화물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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 양극 활물질의 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.
- [131] 양극 활물질은 예컨대 하기 화학식 5로 표현되는 리튬 복합 산화물 중 1종 이상일 수 있다.
- [132] [화학식 5]

- [133]  $\text{Li}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{M}^3_{1-y-z}\text{O}_2$
- [134] 상기 화학식 5에서,
- [135]  $0.5 \leq x \leq 1.8$ ,  $0 < y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq y+z \leq 1$ ,  $\text{M}^1$ ,  $\text{M}^2$  및  $\text{M}^3$ 은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Sr, Mg 또는 La 등의 금속 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [136] 일 실시예에서 상기 양극 활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ ) 및  $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{O}_2$  ( $e+f+g=1$ )로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있다.
- [137] 예컨대 상기  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ ) 및  $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{O}_2$  ( $e+f+g=1$ )에서 선택되는 양극 활물질은 하이 니켈 (high Ni)계 양극 활물질일 수 있다.
- [138] 예를 들어 상기  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ ) 및  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ )의 경우, 니켈의 함량은 60% 이상 ( $a \geq 0.6$ )일 수 있으며, 더욱 구체적으로 80% 이상 ( $a \geq 0.8$ )일 수 있다.
- [139] 예를 들어 상기  $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{O}_2$  ( $e+f+g=1$ )의 경우, 니켈의 함량은 60% 이상 ( $e \geq 0.6$ )일 수 있으며, 더욱 구체적으로 80% 이상 ( $e \geq 0.8$ )일 수 있다.
- [140] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [141] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 선택적으로 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때, 상기 도전재 및 바인더의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [142] 상기 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [143] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [144] 상기 양극 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [145] 상기 음극은 음극 집전체 및 이 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질을

- 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [146] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [147] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상 (flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [148] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [149] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $\text{SnO}_2$ , Sn- $\text{R}^{\text{II}}$ (상기  $\text{R}^{\text{II}}$ 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $\text{SiO}_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [150] 상기 원소 Q 및  $\text{R}^{\text{II}}$ 로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [151] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [152] 구체적인 일 실시예에서 상기 음극 활물질은 흑연이거나 또는 Si 복합체 및 흑연을 함께 포함할 수 있다.
- [153] 상기 음극 활물질이 Si 복합체 및 흑연을 함께 포함하는 경우, 상기 Si 복합체 및 흑연은 혼합물의 형태로 포함될 수 있으며, 이 경우 상기 Si 복합체 및 흑연은 1 : 99 내지 50 : 50의 중량비로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 Si 복합체 및 흑연은 3 : 97 내지 20 : 80의 중량비 또는 5 : 95 내지 20 : 80의 중량비로 포함될 수 있다.
- [154] 상기 Si 복합체는 Si계 입자를 포함한 코어 및 비정질 탄소 코팅층을 포함하며, 예컨대 상기 Si계 입자는 Si-C 복합체,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 및 Si alloy 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 Si-C 복합체는 Si 입자 그리고 결정질 탄소를

- 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.
- [155] 상기 결정질 탄소는 예컨대 흑연을 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [156] 상기 결정질 탄소의 평균 입경은 5  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [157] 본 명세서에서, 평균 입경은 누적 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 부피비로 50%에서의 입자 크기 (D50)일 수 있다.
- [158] 상기 Si-C 복합체에서 Si 입자의 평균 입경은 50 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [159] 상기 Si 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 충방전시 발생하는 부피 팽창을 억제할 수 있고, 충방전시 입자 파쇄에 의한 전도성 경로(conductive path)의 단절을 막을 수 있다.
- [160] 상기 Si 입자는 상기 Si-C 복합체의 전체 중량에 대하여 1 내지 60 중량%로 포함될 수 있으며, 예컨대 3 내지 60 중량%로 포함될 수 있다.
- [161] 상기 비정질 탄소는 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [162] 상기 비정질 탄소는 결정질 탄소 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부, 예를 들어 5 내지 50 중량부, 또는 10 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.
- [163] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [164] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [165] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [166] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [167] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴,

- 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [168] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로서 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [169] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [170] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [171] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터는 다공성 기재이거나; 또는 복합 다공성 기재일 수 있다.
- [172] 다공성 기재는 공극을 포함하는 기재로서 상기 공극을 통하여 리튬 이온이 이동할 수 있다. 상기 다공성 기재는 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [173] 상기 복합 다공성 기재는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재 상에 위치하는 기능층을 포함하는 형태일 수 있다. 상기 기능층은 추가적인 기능 부가가 가능하게 되는 관점에서, 예를 들면 내열층, 및 접착층 중 적어도 하나일 수 있으며, 예컨대 상기 내열층은 내열성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다.
- [174] 또한, 상기 접착층은 접착성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다.
- [175] 상기 필러는 유기 필러이거나 무기 필러일 수 있다.
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [176] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본

발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[177] 리튬 이차 전지의 제작

[178] 비교예 1

[179] 양극 활물질로서  $\text{LiCoO}_2$ , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전체로서 케첸 블랙을 각각 97:2:1의 중량비로 혼합하여, *N*-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[180] 상기 양극 활물질 슬러리를 15  $\mu\text{m}$  두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100°C에서 건조한 후, 압연(*press*)하여 양극을 제조하였다.

[181] 음극 활물질로서 인조 흑연과 Si-C 복합체가 93:7의 중량비로 혼합된 혼합물을 사용하였으며, 음극 활물질과 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 바인더 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 각각 97:1:2의 중량비로 혼합하여, 증류수에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[182] 상기 Si-C 복합체는 인조 흑연 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 석탄계 피트가 코팅된 형태이다.

[183] 상기 음극 활물질 슬러리를 10  $\mu\text{m}$  두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100°C에서 건조한 후, 압연(*press*)하여 음극을 제조하였다.

[184] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 조립하여 전극 조립체를 제조하고 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[185] 전해액 조성은 하기와 같다.

[186] (전해액 조성)

[187] 염:  $\text{LiPF}_6$  1.3 M

[188] 용매: 에틸렌 카보네이트:프로필렌 카보네이트:에틸 프로피오네이트:프로필 프로피오네이트 (EC:PC:EP:PP=10:20:30:40의 부피비)

[189] 비교예 2

[190] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 ( $\text{CsTFSI}$ :  $\text{Cs}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) 0.2 중량부를 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[191] (단, 상기 전해액 조성에서 “중량부”는 전해액의 전체(리튬염+비수성 유기 용매) 100 중량에 대한 첨가제의 상대적인 중량을 의미한다.)

[192] 비교예 3

[193] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 ( $\text{CsTFSI}$ :  $\text{Cs}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) 0.5 중량부를 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[194] 비교예 4

[195] 18-크라운-6 5 중량부를 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[196] 비교예 5

- [197] 18-클라운-6 10 중량부를 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [198] 실시예 1 내지 3 및 참고예 1 내지 4
- [199] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (CsTFSI: Cs<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 0.5 중량부와 18-클라운-6을 하기 표 1에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [200] 실시예 4 내지 6, 참고예 5 및 참고예 6
- [201] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (CsTFSI: Cs<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 1.0 중량부와 18-클라운-6을 하기 표 1에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [202] 실시예 7, 실시예 8, 참고예 7 및 참고예 8
- [203] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (CsTFSI: Cs<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 1.25 중량부와 18-클라운-6을 하기 표 1에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [204] 참고예 9 내지 11
- [205] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (CsTFSI: Cs<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 2.5 중량부와 18-클라운-6을 하기 표 1에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [206] 비교예 6 내지 12
- [207] 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (CsTFSI: Cs<sup>+</sup>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 와 12-클라운-4를 하기 표 2에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [208] 비교예 13 내지 20
- [209] 세슘 비스(플루오로설포닐) 이미드 (CsFSI: Cs<sup>+</sup>(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 와 18-클라운-6을 하기 표 3에 기재한 조성으로 전해액에 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [210]
- [211] **평가 1: 고온 저장 후 직류저항 증가율 평가**
- [212] 실시예 1 내지 8, 참고예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 20에 따라 제작된 리튬이차전지에 대하여  $\Delta V/\Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류저항(DCIR)을 측정한 후, 전지 내부의 최대 에너지 상태를 만충전 상태(SOC 100%)로 만들고, 이 상태에서 고온(60°C)에서 30일간 보관한 후 직류저항을 측정하여, DCIR 증가율(%)을 하기 식 1에 따라 계산하여 그 결과를 하기 표 1 내지 표 3에 나타내었다.
- [213] [식 1]
- [214]  $DCIR \text{ 증가율} = (30\text{일 후 } DCIR - \text{초기 } DCIR) / \text{초기 } DCIR \times 100\%$
- [215]
- [216] **평가 2: 고온 저장 특성 평가**

- [217] 실시예 1 내지 8, 참고예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 20에 따라 제작된 리튬이차전지에 대하여, 4.5V 충전상태에서의 고온 저장 특성을 평가하기 위해, 초기 방전용량 측정이 완료된 셀을 0.2C로 4.5V까지 정전류로 하는 조건 및 0.05C를 종료전류로 한 정전압 조건으로 충전하였다.
- [218] 상기 4.5V로 충전 완료된 셀을 60°C에서 30일간 방치한 후, 개방 회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV) 변화를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 내지 3에 나타내었다.
- [219] 초기 OCV는 4.477 V이었다.

[220] [표1]

	첨가제			용 해 여 부	초기	30일 후		DC-I R 증가 율 (%)	OCV 변화량 (V)
	CsTFSI (중량부 )	18-크라 운-6 (중량부 )	혼합 비 (w:w)			DCIR (mΩ)	DCIR (mΩ)		
비교 예 1	-	-	-	-	31.5	43.47	4.278	38	0.199
비교 예 2	(0.2)	-	-	○	31.6	42.41	4.291	34	0.186
비교 예 3	(0.5)	-	-	X	-				
비교 예 4	-	(5)	-	○	32.1	44.62	4.276	39	0.201
비교 예 5	-	(10)	-	X	-				
참고 예 1	(0.5)	(1.0)	1:2	X	-				
참고 예 2		(1.5)	1:3	X	-				
실시 예 1		(2.0)	1:4	○	32.0	41.30	4.293	29	0.184
실시 예 2		(5.0)	1:10	○	32.2	41.61	4.294	29	0.183
실시 예 3		(8.0)	1:16	○	32.3	41.78	4.292	29	0.185
참고 예 3		(10)	1:20	X	-				
참고 예 4		(15)	1:30	X	-				
참고		(1.0)	(3.0)	1:3	X	-			

예 5									
실시 예 4		(4.0)	1:4	○	32.4	40.80	4.297	26	0.180
실시 예 5		(5.0)	1:5	○	32.4	40.83	4.296	26	0.181
실시 예 6		(8.0)	1:8	○	32.5	40.93	4.296	26	0.181
참고 예 6		(10)	1:10	X	-				
참고 예 7	(1.25)	(3.75)	1:3	X	-				
실시 예 7		(5.0)	1:4	○	32.4	40.18	4.297	24	0.180
실시 예 8		(7.5)	1:6	○	32.5	40.42	4.296	24	0.181
참고 예 8		(10)	1:8	X	-				
참고 예 9	(2.5)	(5.0)	1:2	X	-				
참고 예 10		(7.0)	1:3	X	-				
참고 예 11		(10)	1:4	X	-				

[221] 상기 표 1을 참고하면, 제2 화합물 (18-클라운-6)의 첨가로 제1 화합물(CsTFSI)의 용해도가 개선되어 전지의 고온 특성, 즉 저항 증가 억제 및 저장 특성이 개선되었음을 알 수 있다.

[222] 즉, 제1 화합물과 제2 화합물의 병용으로 전지의 고온 특성이 현저히 향상될 수 있다.

[223] [표2]

	첨가제			용 해 여 부	초기	30일 후		DC-I R 증가 율 (%)	OCV 변화량 (V)
	CsTFSI (중량부 )	제2 화합물 (중량부 )	혼합 비 (w:w)			DCIR (mΩ)	DCIR (mΩ)		
비교 예 1	-	-	-	-	31.5	43.47	4.278	38	0.199
비교 예 2	(0.2)	-	-	○	31.6	42.41	4.291	34	0.186
비교 예 3	(0.5)	-	-	X	-				
비교 예 6	-	12-크라 운-4 (5.0)	-	○	32.4	44.93	4.272	39	0.205
비교 예 7	-	12-크라 운-4 (10)	-	X	-				

실시 예 1	(0.5)	18-크라 운-6 (2.0)	1:4	○	32.0	41.30	4.293	29	0.184	
실시 예 2		18-크라 운-6 (5.0)	1:10	○	32.2	41.61	4.294	29	0.183	
비교 예 8		12-크라 운-4 (1.0)	1:2	X	-					
비교 예 9		12-크라 운-4(2.0 )	1:4	X	-					
비교 예 10		12-크라 운-4(5.0 )	1:10	X	-					
비교 예 11		12-크라 운-4(10 )	1:20	X	-					
비교 예 12		12-크라 운-4(20 )	1:40	X	-					

- [224] 상기 표 2를 참고하면, 제2 화합물로서 12-크라운-4 사용 시에 18-크라운-6와 동일 함량을 첨가하더라도 제1 화합물(CsTFSI)의 용해도 개선에 기여하지 못함을 알 수 있고, 이에 따라 이들을 병용하더라도 전지의 고온 특성은 개선될 수 없음을 예상할 수 있다.

[225] [표3]

	첨가제			용 해 여 부	초기	30일 후		DC-I R 증가 율 (%)	OCV 변화량 (V)
	제1 화합물 (중량부 )	18-크라 운-6 (중량부 )	혼합 비 (w:w)			DCIR (mΩ)	DCIR (mΩ)		
비교 예 1	-	-	-	-	31.5	43.47	4.278	38	0.199
비교 예 2	CsTFSI (0.2)	-	-	○	31.6	42.41	4.291	34	0.186
비교 예 3	CsTFSI (0.5)	-	-	X	-				
비교 예 4	-	(5)	-	○	32.1	44.62	4.276	39	0.201
비교 예 5	-	(10)	-	X	-				
실시 예 1	CsTFSI (0.5)	(2.0)	1:4	○	32.0	41.30	4.293	29	0.184
실시 예 2		(5.0)	1:10	○	32.2	41.61	4.294	29	0.183

비교 예 13	CsFSI (0.4)	(0.8)	1:2	X	-				
비교 예 14		(1.6)	1:4	X	-				
비교 예 15		(2.0)	1:5	X	-				
비교 예 16		(4.0)	1:10	X	-				
비교 예 18		(8.0)	1:20	○	32.6	42.75	4.293	31	0.184
비교 예 19		(10)	1:25	X	-				
비교 예 20		CsFSI (0.5)	(10)	1:20	X	-			

[226] 상기 표 3을 참고하면, 이미드 세습염으로서 제1 화합물 대신 CsFSI를 사용하는 경우에는 CsFSI의 용해도를 향상시키기 위해 제2 화합물이 과량으로 요구되며 전지 특성이 저하되지 않는 범위 내에서 상대적으로 CsFSI의 사용량은 현저히 줄어들게 되므로 고온 특성 개선 효과를 기대하기 어렵다.

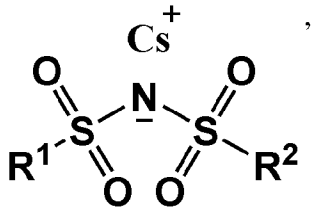
[227]

[228] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

## 청구범위

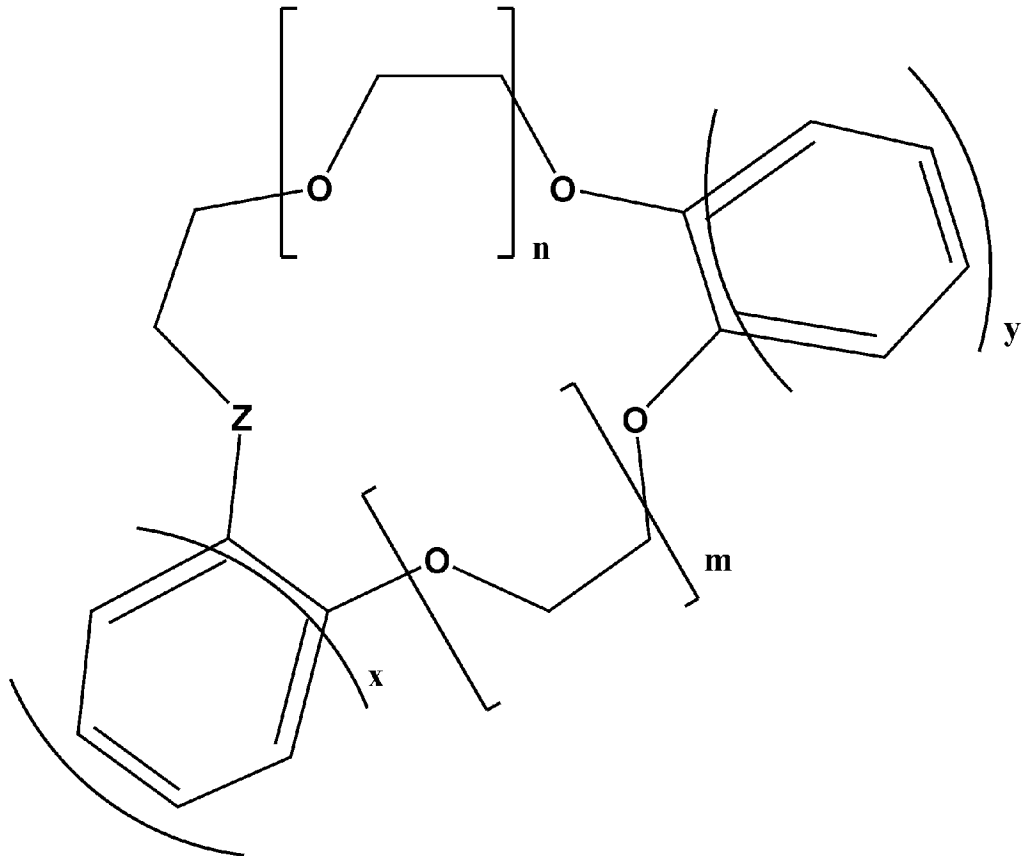
[청구항 1] 비수성 유기 용매,  
리튬염, 및  
첨가제를 포함하고,  
상기 첨가제는 제1 화합물, 및 제2 화합물을 포함하는 조성물이고,  
상기 제1 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 이미드 세슘염 화합물이며,  
상기 제2 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 크라운 에테르 화합물인,  
리튬 이차 전지용 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 적어도 하나의 플루오로기로 치환된 C1 내지 C3  
플루오로알킬기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Z는 O 또는 NH이고,

x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이며,

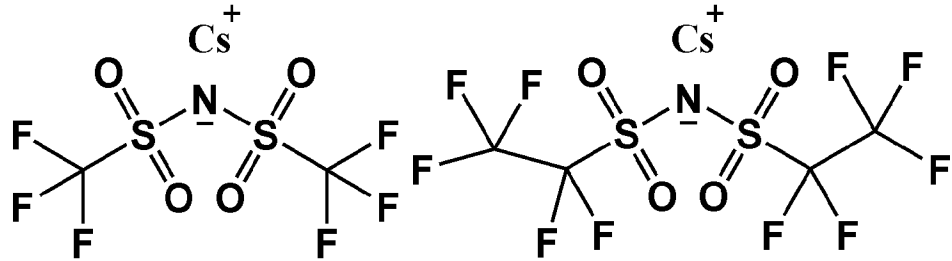
m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[청구항 2]

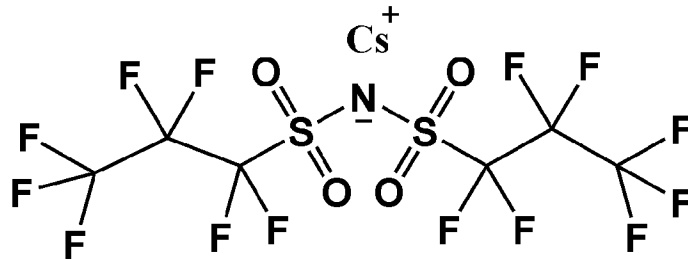
제1항에서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시되는 리튬 이차 전지용 전해액:

[화학식 1-1] [화학식 1-2]



[화학식 1-3]



[청구항 3]

제1항에서,

상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1 : 4 내지 1 : 16의 중량비로 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 4]

제1항에서,

상기 조성물은 상기 제1 화합물, 및 상기 제2 화합물을 1 : 4 내지 1 : 8의 중량비로 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 5]

제1항에서,

상기 제1 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2.0 중량부로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 6]

제1항에서,

상기 제2 화합물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부 미만으로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 7]

제1항에서,

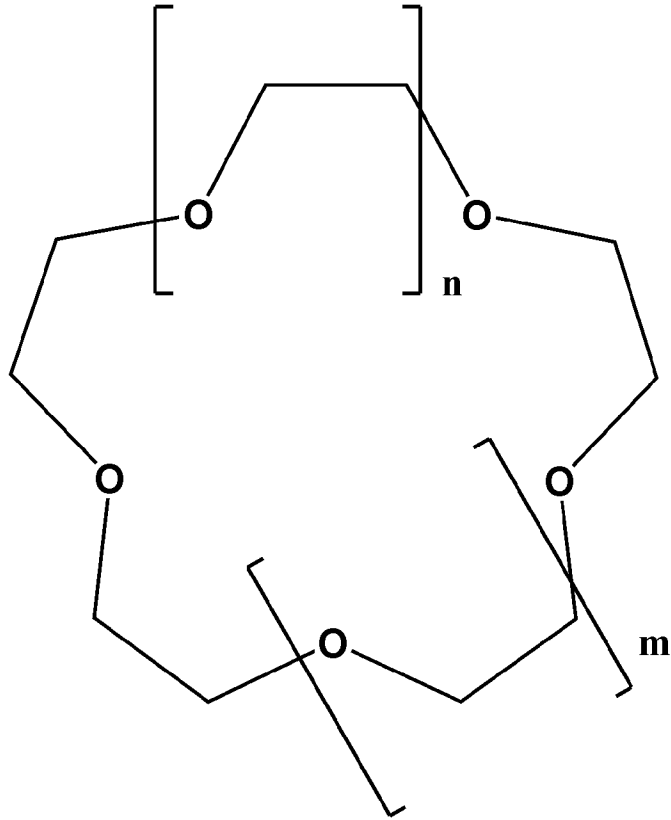
상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 포함하는 조성물은 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부 미만으로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 8]

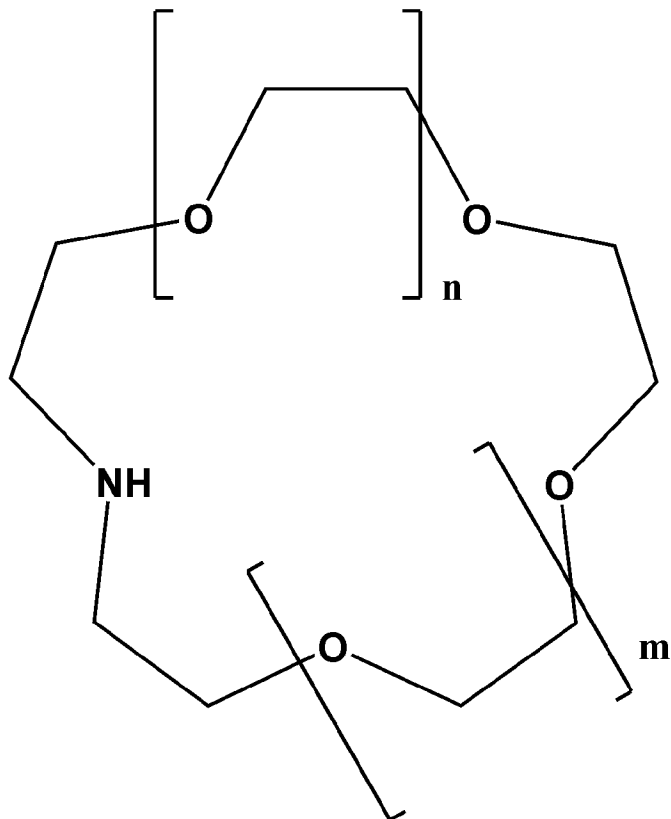
제1항에서,

상기 제2 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3 중 어느 하나로

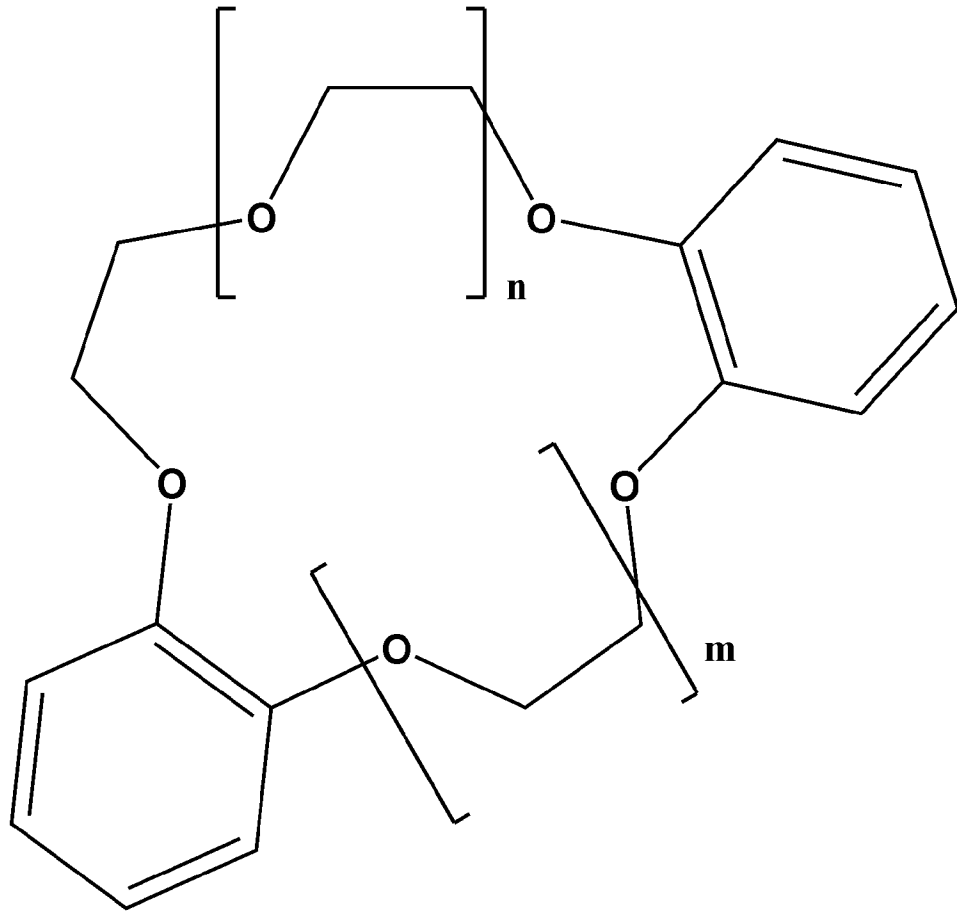
표시되는 크라운 에테르 화합물인, 리튬 이차 전지용 전해액:  
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 2-3]



상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-3에서,  
 $m$  및  $n$ 은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수 중 하나이다.

[청구항 9]

제1항에서,

상기 제2 화합물은 15-크라운-5, 18-크라운-6, 21-크라운-7, 24-크라운-8, 디벤조-15-크라운-5, 디벤조-18-크라운-6, 디벤조-21-크라운-7, 디벤조-24-크라운-8, 1-아자-15-크라운-5, 1-아자-18-크라운-6, 1-아자-21-크라운-7, 및 1-아자-24-크라운-8 중에서 선택되는 적어도 1종인, 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 10]

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

[청구항 11]

제10항에서,

상기 음극 활물질은 흑연이거나 또는 Si 복합체 및 흑연을 함께 포함하는, 리튬 이차 전지.

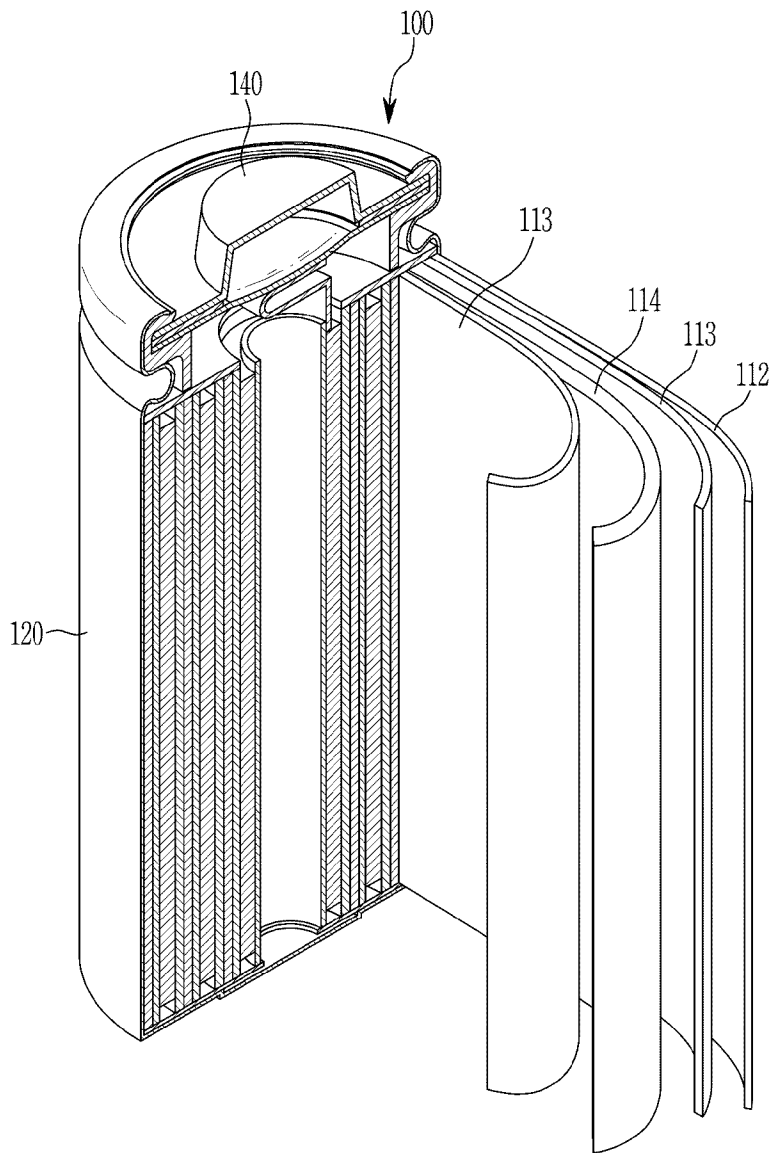
[청구항 12]

제11항에서,

상기 Si 복합체는 Si계 입자를 포함한 코어 및 비정질 탄소 코팅층을

- 포함하는, 리튬 이차 전지.
- [청구항 13] 제12항에서,  
상기 Si계 입자는 Si-C 복합체,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 및 Si alloy 중 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차 전지.
- [청구항 14] 제13항에서,  
상기 Si-C 복합체는 Si 입자 그리고 결정질 탄소를 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하고,  
상기 Si 입자의 평균입경은 50nm 내지 200nm인, 리튬 이차 전지.

[도 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004545

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 6/16(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), 전해액 (electrolyte), 첨가제(additive), 이מיד 세슘염(imide cesium), 크라운 에테르(crown ether)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0027996 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 15 March 2018 (2018-03-15) See claims 1-17; and paragraph [0071].	1-14
Y	JP 2017-117592 A (KYOTO UNIV et al.) 29 June 2017 (2017-06-29) See claim 1; and paragraphs [0017]-[0020].	1-14
Y	KR 10-2021-0119143 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 October 2021 (2021-10-05) See paragraphs [0097]-[0107].	12-14
A	CN 105006579 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 28 October 2015 (2015-10-28) See abstract; claim 1; and paragraphs [0023]-[0024].	1-14
A	KR 10-2016-0034194 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA et al.) 29 March 2016 (2016-03-29) See claim 1; paragraph [0028]; and table 1.	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>11 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2022/004545**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0027996 A	15 March 2018	KR 10-1980315 B1	20 May 2019
		KR 10-1980317 B1	20 May 2019
		KR 10-1980319 B1	20 May 2019
		KR 10-2018-0027998 A	15 March 2018
		KR 10-2018-0028000 A	15 March 2018
JP 2017-117592 A	29 June 2017	None	
KR 10-2021-0119143 A	05 October 2021	CN 115004437 A	02 September 2022
		WO 2021-194074 A1	30 September 2021
CN 105006579 A	28 October 2015	None	
KR 10-2016-0034194 A	29 March 2016	CN 105449280 A	30 March 2016
		CN 105449280 B	05 January 2018
		EP 2999044 A1	23 March 2016
		EP 2999044 B1	13 December 2017
		JP 2016-062821 A	25 April 2016
		JP 6018146 B2	02 November 2016
		KR 10-1949041 B1	15 February 2019
		KR 10-2017-0125308 A	14 November 2017
		US 2016-0087308 A1	24 March 2016
		US 9991560 B2	05 June 2018

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 6/16(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), 전해액(electrolyte), 첨가제(additive), 이미드 세슘염(imide cesium), 크라운 에테르(crown ether)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0027996 A (솔브레인 주식회사) 2018.03.15 청구항 1-17; 단락 [0071]	1-14
Y	JP 2017-117592 A (KYOTO UNIV 등) 2017.06.29 청구항 1; 단락 [0017]-[0020]	1-14
Y	KR 10-2021-0119143 A (삼성에스디아이 주식회사) 2021.10.05 단락 [0097]-[0107]	12-14
A	CN 105006579 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 2015.10.28 요약; 청구항 1; 단락 [0023]-[0024]	1-14
A	KR 10-2016-0034194 A (도요타 지도샤(주) 등) 2016.03.29 청구항 1; 단락 [0028]; 표 1	1-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2022년10월11일(11.10.2022)	2022년10월12일(12.10.2022)	
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	

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2022/004545

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0027996 A	2018/03/15	KR 10-1980315 B1	2019/05/20
		KR 10-1980317 B1	2019/05/20
		KR 10-1980319 B1	2019/05/20
		KR 10-2018-0027998 A	2018/03/15
		KR 10-2018-0028000 A	2018/03/15
JP 2017-117592 A	2017/06/29	없음	
KR 10-2021-0119143 A	2021/10/05	CN 115004437 A	2022/09/02
		WO 2021-194074 A1	2021/09/30
CN 105006579 A	2015/10/28	없음	
KR 10-2016-0034194 A	2016/03/29	CN 105449280 A	2016/03/30
		CN 105449280 B	2018/01/05
		EP 2999044 A1	2016/03/23
		EP 2999044 B1	2017/12/13
		JP 2016-062821 A	2016/04/25
		JP 6018146 B2	2016/11/02
		KR 10-1949041 B1	2019/02/15
		KR 10-2017-0125308 A	2017/11/14
		US 2016-0087308 A1	2016/03/24
		US 9991560 B2	2018/06/05