

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 15일 (15.03.2018)

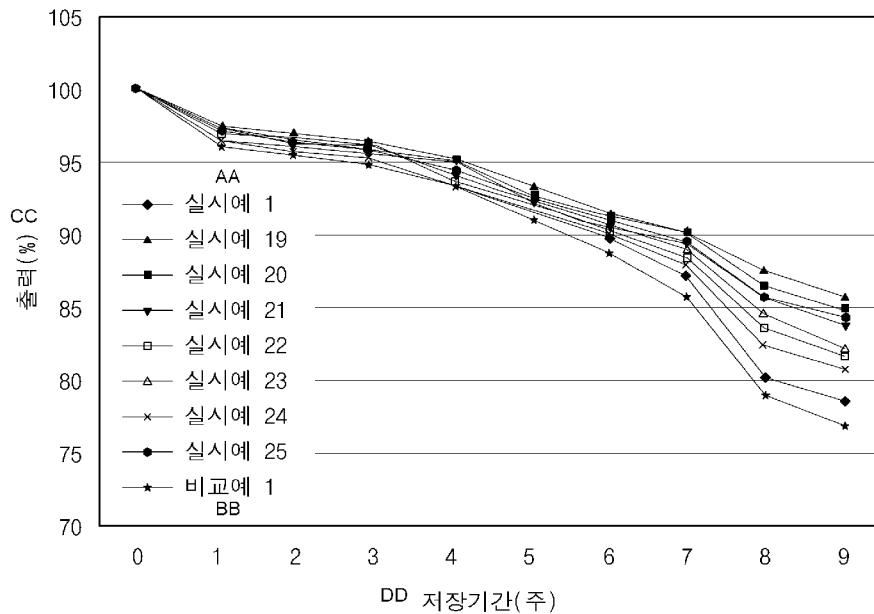


(10) 국제공개번호
WO 2018/048188 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009758
- (22) 국제출원일: 2017년 9월 6일 (06.09.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0115146 2016년 9월 7일 (07.09.2016) KR
10-2016-0174854 2016년 12월 20일 (20.12.2016) KR
10-2017-0081412 2017년 6월 27일 (27.06.2017) KR
- (71) 출원인: 솔브레인 주식회사 (SOULBRAIN CO., LTD.)
[KR/KR]; 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김재윤 (KIM, Jae Yoon); 17093 경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19, Gyeonggi-do (KR). 임형규 (LIM, Hyeong Kyu); 17093 경기도 용인시 기흥구 신정로41번길 52-19, Gyeonggi-do (KR). 이종현 (LEE, Jong Hyun); 16952 경기도 용인시 기흥구 중부대로55번길 11, 113동 502호, Gyeonggi-do (KR). 한지성 (HAN, Ji Seong); 16707 경기도 수원시 영통구 영통로 460, 305동 1303호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

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

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



AA ... Example
 BB ... Comparative example
 CC ... Output (%)
 DD ... Storage period (weeks)

(57) Abstract: The present invention can provide an electrolyte additive comprising a salt of an anion, derived from a nitrogen-atom-containing compound, and Cs⁺ or Rb⁺. The present invention can also provide an electrolyte additive further comprising lithium difluorobisoxalatophosphate. The present invention provides a nonaqueous electrolyte comprising a lithium salt, a nonaqueous organic solvent, and the electrolyte additive and can provide a lithium secondary battery comprising: a positive electrode comprising a positive active material; a negative electrode comprising a negative active material; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and the nonaqueous electrolyte.



WO 2018/048188 A1

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs⁺ 또는 Rb⁺와의 염을 포함하는 전해액 첨가제를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트를 더 포함하는 것인 전해액 첨가제를 제공할 수 있다. 본 발명은 리튬염, 비수성 유기용매 및 상기 전해액 첨가제를 포함하는 것인 비수성 전해액을 제공하며, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지 기술분야

- [1] 본 발명은 전해액 첨가제 및 이를 비수 전해액에 포함한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화되고 있다. 그 결과, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동 경로를 제공하는 전해액과 세퍼레이터로 구성되는 전지로서, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 흡장 및 방출될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기에너지를 생성한다.
- [4] 리튬 이차전지의 평균 방전 전압은 약 3.6 내지 3.7V로서, 다른 알칼리 전지, 니켈-카드뮴 전지 등에 비하여 방전 전압이 높은 것이 장점 중의 하나이다. 이러한 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압 영역인 0 내지 4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성이 필요하다.
- [5] 리튬 이차전지의 초기 충전시 리튬 금속 산화물 등의 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온은 흑연계 등의 음극 활물질로 이동하여, 음극 활물질의 층간에 삽입된다. 이때, 리튬은 반응성이 강하므로 흑연계 등의 음극 활물질 표면에서 전해액과 음극 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O 또는 LiOH 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 흑연계 등의 음극 활물질의 표면에 일종의 SEI(Solid Electrolyte Interface) 막을 형성하게 된다.
- [6] SEI 막은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. SEI 막은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기 용매 분자가 음극 활물질의 층간에 삽입되어 음극 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 음극 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되어 안정적인 충방전이 유지된다.
- [7] 종래에는 전해액 첨가제를 포함하지 않거나 열악한 특성의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액의 경우 불균일한 SEI막의 형성으로 인해 수명 특성의 향상을 기대하기 어려웠다. 더욱이, 전해액 첨가제를 포함하는 경우에도 그 투입량을 필요량으로 조절하지 못하는 경우, 상기 전해액 첨가제로 인해 고온 또는 고전압 반응시 양극 표면이 분해되거나 전해액이 산화 반응을 일으켜 궁극적으로

이차전지의 비가역 용량이 증가하고 수명 특성이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 신규한 전해액 첨가제를 제공하는 것이다.
 [9] 더하여 본 발명이 이루고자 다른 기술적 과제는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 본 발명의 전해액 첨가제 함유 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 전해액 첨가제를 제공한다.
 [11] 또한, 본 발명은 상기 전해액 첨가제에 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트를 더 포함하는 것인 전해액 첨가제를 제공한다.
 [12] 본 발명은 리튬염, 비수성 유기용매 및 상기 전해액 첨가제를 포함하는 것인 비수성 전해액을 제공한다.
 [13] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액 첨가제를 포함하여 형성된 이차전지는 고온, 및 저온수명 특성, 고온저장 특성 및 두께 변화율이 우수하다.
 [15] 나아가, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 화합물 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트를 포함하는 전해액 첨가제를 포함하여 형성된 이차전지는 고온 출력 특성이 우수하다.

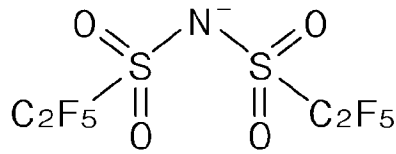
도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 고온 출력 특성을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [17] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 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 해석되어야만 한다.
 [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 전해액 첨가제는, 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 것일 수 있다.
 [19] 여기서, 상기 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온은 아미드계 음이온, 이미드계

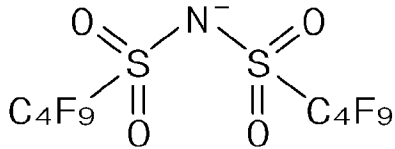
[32]



[33]

[화학식 5]

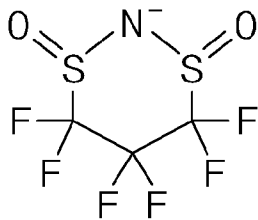
[34]



[35]

[화학식 6]

[36]



[37]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해액 첨가제는 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 세슘 니트레이트, 루비듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 루비듐 니트레이트 및 세슘 비스(플루오로설포닐)이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[38]

또한, 본 발명은 리튬염, 비수성 유기용매 및 상기 전해액 첨가제를 포함하는 것인 비수성 전해액을 제공할 수 있다.

[39]

상기 첨가제는 전해액 속에서 양극 및 음극 표면에 피막을 형성할 수 있다. 일반적으로 이차전지가 충방전을 거듭하는 환경에서는 양극 표면에서 산화 반응이, 음극 표면에서 환원 반응이 진행된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제는 상기 양극 및 음극 표면에 피막을 형성하여 양극으로부터 발생하는 리튬 이온의 용출을 효과적으로 제어하고, 양극이 분해되는 현상을 방지할 수 있다. 보다 구체적으로, 음극 표면에 상기 첨가제로 인하여 생성된 피막은 충방전 시의 환원반응을 통하여 일부 분해되지만, 분해되어진 첨가제는 다시 양극 표면으로 이동하여 산화 반응을 통해 다시 양극 표면에 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 수차례의 충방전을 거듭하더라도, 상기 첨가제는 양극 표면의 피막을 유지하여, 양극에서 리튬 이온의 과도한 용출을 효과적으로 방지할 수 있다. 이러한 이유는 명확하게 밝혀진 것은 아니나 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제가 가지고 있는 Cs⁺, 또는 Rb⁺가 알칼리족 원소의 이온으로서, 양극 및 음극에 존재하는 Li⁺와 친한 화학적 성질에 기인하는 것으로 추측되어 진다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 양극이 충방전을 거듭하더라도

그 구조가 붕괴되지 않고, 효과적으로 유지되어 이차전지의 고온 및 저온 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

- [40] 종래, 리튬 이차 전지에서 통상적인 전해액 또는 첨가제를 사용하는 경우, 첨가제는 양극과 전해액 사이의 반응성 증가로 인해 양극 표면의 분해(degradation) 및 전해액의 산화 반응이 발생하여 전지의 안전성 및 성능 저하가 유발되었다. 이러한 현상은 특히 저온이나 고온 저장 시 종래의 이용되는 첨가제들이 너무 많이 분해되어 양극에 매우 두꺼운 절연체(insulator)를 형성함으로써, 리튬 이온의 이동을 막아 회복 용량(recovery capacity)이 전혀 나오지 않는 문제점이 발생하였다.
- [41] 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제는 양극과 전해액간의 부반응성 및 발생 접촉면을 감소시켜 전지의 안전성을 향상 향상시킬 수 있다. 높은 반응 전위 및 사이클 진행에 따른 반응 전위의 변화가 거의 없는 특성으로 인해 종래 첨가제 분해 및 반응 전위의 급격한 변화로 인한 전지의 성능 저하를 방지할 수 있다. 나아가, 상기 첨가제는 양극에서 산화반응을 통하여 안정한 피막을 형성함으로써, 양극의 분해를 방지하고 용출을 억제하므로 고전압 환경 하에서의 양극을 보다 안정하게 보호할 수 있다.
- [42] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 첨가제로서는 리튬 이차전지의 안정성이나, 출력의 향상을 위하여 이종의 첨가제를 추가로 더 포함할 수 있다. 이는, 상술한 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 첨가제에 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트를 더 포함하는 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드, 세슘 니트레이트, 루비듐 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 루비듐 니트레이트 및 세슘 비스(플루오로설폰)이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트를 포함하는 것일 수 있다.
- [43] 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트는 양극 및 음극 표면에 안정한 SEI 피막을 형성할 수 있는데, 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 첨가제가 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트와 동시에 전해액에 포함됨으로써, 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트로부터 형성되는 음극 및 양극의 SEI 피막을 보다 균일하게 형성시킬 수 있고, 균일한 피막의 형성에 따라서, 리튬 이온의 이동이 용이해지기 때문에 보다 향상된 출력 특성을 확보할 수 있다.
- [44] 상술한 바와 같은 효과를 위하여 상기 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 첨가제 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트는 중량비로서 1:1 내지 1:4로 전해액에 포함되는 것이 바람직하다.
- [45] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 첨가제의 함량은 상기 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.05~10 중량%일 수 있다. 바람직하게는 상기 첨가제의 함량은 상기 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.1~3 중량%인 것일 수 있다.

- [46] 상기 첨가제의 함량이 0.05 중량% 보다 적으면 리튬 이차 전지의 저온 및 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성의 개선의 효과가 미미하고, 상기 첨가제의 함량이 10 중량%를 초과하면 과도한 피막형성으로 인하여, 저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [47] 특히, 상기 첨가제를 리튬 이차 전지에 적용할 경우 Cs^+ 또는 Rb^+ 와의 염을 포함하는 첨가제가 가지는 저온 및 고온 저장 특성과 고온 수명 특성의 향상, 두께 변화율을 최소로 하여 형성된 이차전지의 안정성을 확보할 수 있으며, 특히 고온에서의 이차전지 수명, 저항 특성을 향상시킨다는 효과에 더하여, 균일한 피막 형성으로 인하여 형성된 이차전지의 고온 출력 특성도 확보할 수 있다.
- [48] 상기 리튬염은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 리튬염을 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiPF_6 , LiFSI , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 , LiTFSI , LiDFOB 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 리튬염은 비수성 전해액 중의 농도가 0.01 mole/l 내지 2 mole/l인 것이 바람직하며, 0.01 mole/l 내지 1 mole/l이 더욱 바람직하다.
- [49] 또한, 본 발명에 사용되는 비수성 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기 용매들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트, 인산계 화합물, 니트릴계 화합물, 불소화 에테르계 화합물, 불소화 방향족계 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [50] 그 중에서 대표적으로 환형 카보네이트, 선형 카보네이트 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 및 이들의 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [51] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 특히, 상기 카보네이트계 전해액 용매 중 환형 카보네이트는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하며, 이는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있다.
- [53] 또한, 상기 환형 카보네이트에 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 이들의 혼합물인 선형 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로

혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 가지는 전해액을 만들 수 있어서 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

- [54] 또한, 상기 전해액 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트(MP), γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이중에서도 특히 저점도인 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트(MP) 및 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [55] 상기 인산 계열 용매 및 모노 니트릴 계열 용매는 불소원자(F)로 치환된 것을 사용할 수 있다. 상기 용매가 할로젠 원소로 치환되면 난연성이 더욱 증가하지만, Cl, Br 또는 I 등으로 치환이 되면 용매의 반응성이 함께 커져서 전해액으로 바람직하지 않게 된다.
- [56] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 상기 인산계 화합물의 비제한적인 예로는, 트리메틸포스핀 옥사이드, 트리에틸포스핀 옥사이드, 트리프로필포스핀 옥사이드, 트리페닐포스핀 옥사이드, 다이에틸 메틸포스포네이트, 다이메틸 메틸포스포네이트, 다이페닐 메틸포스포네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 메틸포스포네이트, 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리프로필 포스페이트, 에틸 메틸 페닐 포스페이트 등이 있다. 이들 인산 계열 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [57] 또한, 상기 니트릴계 화합물의 비제한적인 예로는, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴 등이 있다. 이들 니트릴 계열 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [58] 또한, 상기 불소화 에테르계 화합물의 비제한적인 예로는, 비스-2,2-트리플루오로에틸 에테르, n-부틸 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 2,2,3,3,3-펜타플루오르프로필 메틸 에테르, 2,2,3,3,3-펜타플루오르프로필 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에틸 에테르, 트리플루오로에틸 도데카플루오르헥실 에테르 등이 있다. 이들 불소화 에테르 계열 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [59] 또한, 방향족 화합물계 화합물 용매의 비제한적인 예로서는, 클로로 벤젠, 클로로톨루엔이나 플루오로 벤젠 등의 할로젠화 벤젠 화합물, tert-부틸 벤젠, tert-펜틸 벤젠이나, 싸이클로 헥실 벤젠, 수소 비페닐, 수소화 터페닐 등의 알킬화 방향족 화합물을 들 수 있다. 여기서 상기 알킬화 방향족 화합물의 알킬기는 할로젠화 되어 있어도 되며, 일 예로서는 불소화되어 있는 것을 들 수 있다.

- 이러한 불소화 화합물의 예로서는, 트리플루오로 메톡시 벤젠 등을 들 수 있다.
- [60] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 상기 비수성 전해액을 포함할 수 있다.
- [61] 상기 양극에 있어서, 양극 활물질은, 리튬을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [62] 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 양극 활물질은, 고용량 특성을 갖는 육박정계 층상 압염 구조, 올리빈 구조, 큐빅구조를 갖는 스피넬의 리튬 전이금속 산화물, 그 외에 V_2O_5 , TiS, MoS로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 예를 들면 하기 화학식 7 내지 화학식 9의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다:
- [63] [화학식 7]
- [64] $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ ($0.1 \leq c \leq 0.5$, $0 < a+b < 0.9$, $a+b+c=1$);
- [65] [화학식 8]
- [66] $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M=Ni, Co, Fe, P, S, Zr, Ti 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소, $0 < x \leq 2$);
- [67] [화학식 9]
- [68] $Li_{1+a}Co_xM_{1-x}AX_4$ (M=Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 O, F, 및 N으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 P, S 또는 이들의 혼합 원소이고, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.5 \leq x \leq 1$ 이다.).
- [69] 상기 양극 활물질은 바람직하게는 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$, $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$, $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$, 및 $LiCoO_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [70] 특히 바람직한 실시예에 의하면, 상기 $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ 을 양극에 이용함으로써, 본 발명의 화학식 1의 화합물과 조합되어 상승 작용을 가질 수 있다. 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물의 양극 활물질은 전이 금속 중 Ni의 함량이 증가할수록 충방전 과정에서 상기 양극 활물질의 층상 구조내의 Li +1가 이온과 Ni +2가 이온의 자리가 바뀌는 현상 (cation mixing)이 발생되어 구조가 불안정해질 수 있고, 이에 상기 양극 활물질은 전해액과 부반응을 일으키거나, 전이금속의 용출현상 등이 나타난다. 그렇기 때문에 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1의 전해액 첨가제를 이용하는 경우, 상기 이온의 자리가 바뀌는 현상(cation mixing)을 최소화 할 수 있는 것으로 추측되어 진다.
- [71] 한편, 상기 음극 활물질로는 비정질 카본 또는 정질 카본을 포함하며, 구체적으로는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $LixFe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $LixWO_2$ ($0 \leq x \leq 1$), $SnxMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속;

리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다.

- [72] 또한, 상기 분리막은 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 2종 이상이 적층된 것일 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [73] 상기 양극 및/또는 음극은 바인더와 용매, 필요에 따라 통상적으로 사용될 수 있는 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 압축하여 제조할 수 있다.
- [74] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지는, 이차전지의 성능을 확보하고자 포메이션(formation) 및 에이징(aging) 공정을 거칠 수 있다.
- [76] 포메이션(formation) 공정은 전지 조립 후 충전과 방전을 되풀이하여 전지를 활성화하는 것으로, 충전시 양극으로 사용되는 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극으로 사용되는 카본 전극으로 이동하여 삽입되는데, 이때 리튬은 반응성이 강하므로 카본 음극과 반응하여 Li₂CO₃, LiO, LiOH 등의 화합물을 만들어내고, 이것들은 음극 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 피막을 형성하게 된다. 또한, 에이징(aging) 공정은 상기와 같이 활성화된 전지를 일정기간 방치함으로써 안정화시키는 것이다.
- [77] 상기 포메이션 공정을 통해 음극 표면에 SEI 막이 형성되는데, 이 SEI 막은 상온 에이징 공정, 즉 상온에서 일정 기간 방치함으로써 안정화되는 것이 일반적이었다. 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제를 포함하는 비수전액을 이용한 리튬 이차전지는, 상온 에이징 공정 뿐만 아니라, 고온 에이징 공정을 거치는 경우에도 리튬과 동족 원소인 Cs, Rb에 의하여, 고온에 의한 SEI 막의 안정성 감소 또는 이의 분해 등의 문제가 발생하지 않는다는 것을 확인할 수

있다.

- [78] 상기 포메이션 단계는 특별히 제한하지 않으며, 1.0 ~ 3.8V에서 반충전하거나 또는 3.8 ~ 4.3V에서 만충전할 수 있다. 또한, C-RATE가 0.1C~2C의 전류 밀도로 5 분 내지 1시간 정도 충전하는 것일 수 있다.
- [79] 상기 에이징 단계는 상온에서 또는 60 내지 100°C의 온도 범위(고온)에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 100°C를 초과하는 경우 전해액의 증발로 인해 외장재가 파열되거나 전지가 발화될 가능성이 있다. 또한, 전지의 잔존 용량(SOC)은 전지가 만충전된 상태인 100% 부터 방전으로 인한 0% 까지 어느 범위라도 무방하다. 또한, 저장 시간은 특별한 제한이 없으나, 1시간 내지 1주일 정도가 바람직하다.
- [80] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.
- [81] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [82] 실시예 및 비교예
- [83] 실시예 1
- [84] [전해액의 제조]
- [85] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디에틸 카보네이트(DEC) =30:50:20 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매, 리튬염으로서 LiPF₆를 비수성 전해액 총량을 기준으로 1.15 mole/l 첨가하고, 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 세습 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 0.5 중량%을 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.
- [86] [리튬 이차 전지의 제조]
- [87] 양극 활물질로서 Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂ 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [88] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [89] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌

(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 파우치형 전지를 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차 전지의 제조를 완성하였다.

[90] 실시예 2

[91] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드의 함량을 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.7 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[92] 실시예 3

[93] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드의 함량을 비수성 전해액 총량을 기준으로 1 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[94] 실시예 4

[95] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드의 함량을 비수성 전해액 총량을 기준으로 3 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[96] 실시예 5

[97] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트를 0.5 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[98] 실시예 6

[99] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트를 0.7 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[100] 실시예 7

[101] 상기 첨가제 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트를 1.0 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[102] 실시예 8

[103] 상기 첨가제 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트를 3.0 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[104] 실시예 9

[105] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 루비듐 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드를 0.5 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[106] 실시예 10

[107] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 루비듐 니트레이트를 0.5 중량% 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여

비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[108] 실시예 11

[109] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드의 함량을 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트의 함량을 0.5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[110] 실시예 12

[111] 상기 첨가제로서 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트의 함량을 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트의 함량을 0.5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[112] 실시예 13

[113] 상기 양극 활물질을 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 로 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[114] 실시예 14

[115] 상기 양극 활물질을 LiCoO_2 로 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[116] 실시예 15

[117] 상기 비수성 전해액에 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 첨가제를 0.03 중량%로 넣은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[118] 실시예 16

[119] 상기 비수성 전해액에 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 첨가제를 11 중량%로 넣은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[120] 실시예 17

[121] 상기 비수성 전해액에 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트 첨가제를 0.03 중량%로 넣은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[122] 실시예 18

[123] 상기 비수성 전해액에 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드 대신 세슘 니트레이트 첨가제를 11 중량%로 넣은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[124] 실험 및 평가

[125] 고온 수명 평가

[126] 상기 리튬 이차전지를 고온(45°C)에서 1.5C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.20V를 유지하면서

0.05C rate의 전류에서 컷오프 (cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 1.5C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 상기와 같은 사이클을 300회 사이클까지 반복 하였다. 상기 실험 결과를 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[127] [표1]

비고	고온 수명 특성		
	최초 사이클 용량(mAh)	300째 사이클 용량(mAh)	용량유지율(%)300 째 용량/초기용량*100 (%)
실시예 1	911.2	644.31	70.71
실시예 2	910.74	638.70	70.13
실시예 3	910.09	632.60	69.51
실시예 4	898.21	612.04	68.14
실시예 5	908.49	634.94	69.89
실시예 6	907.89	628.35	69.21
실시예 7	907.18	619.97	68.34
실시예 8	905.63	608.22	67.16
실시예 9	902.15	624.38	69.21
실시예 10	901.24	615.01	68.24
실시예 11	912.13	644.69	70.68
실시예 12	908.29	635.62	69.98
실시예 13	912.13	636.76	69.81
실시예 14	908.29	623.81	68.68

[128]

[129] [표2]

비고	고온 수명 특성		
	최초 사이클 용량(mAh)	300째 사이클 용량(mAh)	용량유지율(%)300 째 용량/초기용량*100 (%)
실시예 15	907.97	546.42	60.18
실시예 16	889.23	501.08	56.35
실시예 17	908.31	544.35	59.93
실시예 18	884.23	480.58	54.35

[130] 저온 수명 평가

[131] 상기 리튬 이차전지를 상온(25°C)-저온(-10°C)-저온(-20°C)-상온(25°C)에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.20V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프 (cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 상기와 같은 사이클 각 온도별로 순차적으로 10회 반복하였다. 10회 반복 후의 마지막 사이클 째에서의 용량을 측정하고, 상기 모든 사이클이 종료(상온(25°C)-저온(-10°C)-저온(-20°C)-상온(25°C))된 후의 최후의 사이클째 용량을 측정하여 용량 유지율을 계산하였다. 상기 충방전 실험 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[132] [표3]

비고	저온 수명 특성				
	상온 사이클 용량(mAh)	-10°C 사이클 용량(mAh)	-20°C 사이클 용량(mAh)	저온평가 후 상온 사이클 용량(mAh)	용량유지율 (%)저온평 가 후 상온 용량/초기 상온 용량*100(%)
실시예 1	899.25	536.72	218.85	415.82	46.24
실시예 2	898.16	534.12	217.5	413.17	46.00
실시예 3	897.84	532.48	216.82	411.15	45.79
실시예 4	896.68	529.28	214.96	405.29	45.20
실시예 5	896.81	533.18	215.18	412.3	45.97
실시예 6	895.18	531.84	214.79	407.17	45.48
실시예 7	893.37	529.76	213.14	402.23	45.02
실시예 8	890.19	526.27	211.41	399.41	44.87
실시예 9	890.84	527.18	208.24	405.74	45.55
실시예 10	887.21	526.87	206.74	401.84	45.29
실시예 11	900.84	537.86	219.72	416.62	46.25
실시예 12	897.75	534.74	216.71	413.21	46.03
실시예 13	898.54	532.18	216.48	413.96	46.07
실시예 14	896.43	530.26	214.86	411.52	45.91

[133] [표4]

비교	저온 수명 특성				
	상온 사이클 용량(mAh)	-10°C 사이클 용량(mAh)	-20°C 사이클 용량(mAh)	저온평가 후 상온 사이클 용량(mAh)	용량유지율(%)저온평가 후 상온 용량/초기 상온 용량*100(%)
실시예 15	896.96	363.06	111.68	285.82	31.87
실시예 16	889.19	353.45	104.18	272.14	30.61
실시예 17	895.86	361.06	110.2	283.13	31.60
실시예 18	887.52	352.13	102.23	270.17	30.44

[134] 60°C 저장 특성

[135] 25°C로 유지되는 챔버 내에 실시예 및 비교예의 이차전지를 배치하고, 충방전기를 이용하여 다음과 같이 충방전 시험을 하였다. 먼저, 1C로 SOC(state of charge)의 60%까지 충전한 후 0.2C로 10초 동안 방전/충전 시켰다. 그 다음, 0.5C로 10초 동안 방전/충전 시켰다. 그 이후 다음 순서로 동일하게 1C, 2C, 3C로 10초동안 방전 충전 시켰다. 마지막으로, 0.5C로 4.2V까지 충전하였다. 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 3C 방전 후의 전압값을 이용하여 전압 대 전류 그래프의 추세선의 기울기를 계산하여 초기 임피던스(DC-IR)를 구했다. 초기 임피던스를 측정할 상기 전지를, 60°C로 유지되는 챔버 내에 넣고 4주(매주 측정하여 4주차까지 측정)하였으며, 임피던스(DC-IR)를 계산하였다. 그 결과를 표 5 및 표 6에 나타내었다.

[136] [표5]

비교	저장 특성		
	초기 임피던스(mΩ)	60°C 저장 후 임피던스(mΩ) (4W 후)	변화율(%)60°C후(mΩ)/초기(mΩ)*100 (%)
실시예 1	47.5	79	166.32
실시예 2	47.8	80.6	168.62
실시예 3	48.4	81.9	169.21
실시예 4	50.1	85.6	170.86
실시예 5	48.4	84	173.55
실시예 6	48.9	85.1	174.03
실시예 7	49.8	87.4	175.50
실시예 8	51.4	91.7	178.40
실시예 9	48.1	81.1	168.61
실시예 10	50.1	87.5	174.65
실시예 11	47.2	78.8	166.95
실시예 12	48.1	83.4	173.39
실시예 13	47.9	80.8	168.68
실시예 14	48.2	82.1	170.33

[137] [표6]

비교	저장 특성		
	초기 임피던스(mΩ)	60°C 저장 후 임피던스(mΩ) (4W 후)	변화율(%)60°C후(mΩ)/초기(mΩ)*100 (%)
실시예 15	43.1	82.2	190.72
실시예 16	45.5	90.6	199.12
실시예 17	42.9	82.4	192.07
실시예 18	46.1	92.5	200.65

[138] 두께 변화율 측정

[139] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 이차전지의 두께 변화율을 알아보기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[140] 리튬 이차전지의 수명 특성은 첫번째 사이클은 0.1C로 충방전을 수행하고, 이후 사이클은 0.5C로 충방전을 실시하였다. 두께 변화율은 300번째 사이클의 충전 상태에서 리튬 이차전지를 각각 분해하여 전극 두께를 측정 후 첫번째 사이클 전의 전극 두께와 비교하였다. 결과를 표 7 및 표 8에 나타내었다.

[141] -두께 변화율: 300번째 사이클의 충전 상태에서의 전극 두께-첫번째 사이클 전의 전극 두께)/첫번째 사이클 전의 전극 두께×100

[142] [표7]

비교	두께 변화율(%)
실시예 1	107.24
실시예 2	107.66
실시예 3	108.18
실시예 4	109.14
실시예 5	108.53
실시예 6	108.75
실시예 7	109.09
실시예 8	110.24
실시예 9	108.19
실시예 10	109.23
실시예 11	108.36
실시예 12	109.98
실시예 13	108.96
실시예 14	108.78

[143] [표8]

비교	두께 변화율(%)
실시예 15	113.21
실시예 16	117.25
실시예 17	114.12
실시예 18	118.29

[144]

[145] 상기 표에서 확인 할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 이차전지가 비교예에 비해 이차전지 보다 고온, 저온 수명 특성, 고온저장 특성, 및 두께 변화율에 있어 전반적으로 현저히 우수함을 확인 할 수 있었다.

- [146] 실시예 19
- [147] [전해액의 제조]
- [148] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디에틸 카보네이트(DEC) =30:50:20 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매, 리튬염으로서 LiPF_6 를 비수성 전해액 총량을 기준으로 1.15 mole/l 첨가하고, 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트 1 중량%(중량비 1 : 2)를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.
- [149] [리튬 이차 전지의 제조]
- [150] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [151] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 $10\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [152] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 파우치형 전지를 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차 전지의 제조를 완성하였다.
- [153] 실시예 20
- [154] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트 0.5 중량%(중량비 1 : 1)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [155] 실시예 21
- [156] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트 2 중량%(중량비 1 : 4)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [157] 실시예 22
- [158] 상기 전해액 첨가제로서, 루비듐 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트 1 중량%(중량비 1 : 2)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬

이차 전지를 제조하였다.

[159] 실시예 23

[160] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트 0.25 중량%(중량비 1 : 0.5)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[161] 실시예 24

[162] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트 2.25 중량%(중량비 1 : 4.5)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[163] 실시예 25

[164] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(플루오로설포닐)이미드 0.5 중량% 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트 0.5 중량%(중량비 1 : 1)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 19와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[165] 비교예 1

[166] 상기 전해액 첨가제로서, 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 0.5 중량% 및 감마 부티로 락톤(γ butylo lacton: GBL)을 0.5 중량%(중량비 1 : 1)를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 15와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[167] 고온 출력 특성 평가

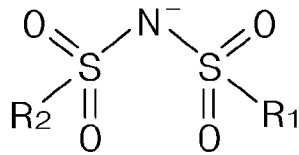
[168] 실시예 1, 실시예 19 내지 실시예 25 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 60°C에서 저장 후, SOC 50%에서 5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 1에 나타낸다.

[169] 도 1을 참조하면, 저장 기간에 상관 없이, 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(또는 루비듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 세슘 비스(플루오로설포닐)이미드) 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트를 소정의 중량비로 동시에 포함한 실시예 19 내지 25의 리튬 이차 전지의 고온 출력이 그렇지 않은 실시예 1, 비교예 1의 고온 출력에 비해 우수함을 알 수 있다. 특히, 저장기간이 7주 이후부터 고온 출력 특성의 차이가 더욱 커짐을 알 수 있다.

[170]

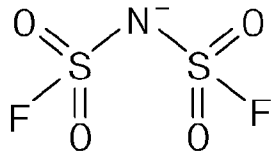
청구범위

- [청구항 1] 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs⁺ 또는 Rb⁺와의 염을 포함하는 전해액 첨가제.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온은 아미드계 음이온, 이미드계 음이온, 니트릴계 음이온, 니트리트 음이온, 및 니트레이트 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 전해액 첨가제.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 아미드계 음이온은 디메틸포름아미드 음이온, 디메틸아세트아미드 음이온, 디에틸포름아미드 음이온, 디에틸아세트아미드 음이온, 메틸에틸포름아미드 음이온, 및 메틸에틸아세트아미드 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 전해액 첨가제.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 이미드계 음이온은 이하 화학식 1로 나타내는 것인 전해액 첨가제.
[화학식 1]

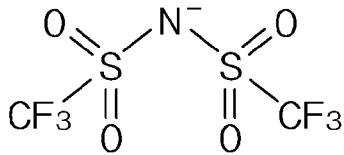


(여기서, R₁ 및 R₂는 각각 플루오로기 또는 탄소수 1 내지 4의 플루오로 알킬기이고, 또는 R₁ 및 R₂는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 4의 플루오로 시클로알킬렌(fluoro cycloalkylene) 고리를 형성하여도 된다.)

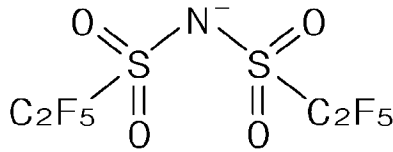
- [청구항 5] 청구항 2에 있어서,
상기 니트릴계 음이온은 아세트니트릴 음이온, 프로피오니트릴 음이온, 부티로니트릴 음이온, 발레로니트릴 음이온, 카프릴로니트릴 음이온, 헵탄니트릴 음이온, 싸이클로펜탄 카보니트릴 음이온, 싸이클로헥산 카보니트릴 음이온, 2-플루오로벤조니트릴 음이온, 4-플루오로벤조니트릴 음이온, 다이플루오로벤조니트릴 음이온, 트리플루오로벤조니트릴 음이온, 페닐아세트니트릴 음이온, 2-플루오로페닐아세트니트릴 음이온, 및 4-플루오로페닐아세트니트릴 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 전해액 첨가제.
- [청구항 6] 청구항 4에 있어서,
상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 하기 화학식 2 내지 6으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 전해액 첨가제.
[화학식 2]



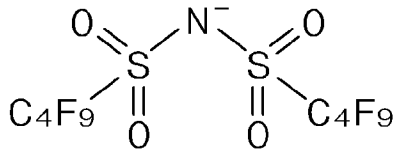
[화학식 3]



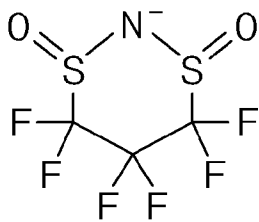
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 전해액 첨가제는 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 세슘
 니트레이트, 루비듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 루비듐
 니트레이트 및 세슘 비스(플루오로설포닐)이미드로 이루어진 군에서
 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 전해액 첨가제.

[청구항 8] 청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서,
 리튬 디플루오로 비스옥살레이토 포스페이트를 더 포함하는 것인 전해액
 첨가제.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
 상기 전해액 첨가제는 질소 원자 함유 화합물 유래 음이온과 Cs⁺ 또는 Rb⁺

와의 염 및 리튬 디플루오로 비스옥살레이트 포스페이트를 중량비로 1 : 1 내지 1 : 4로 포함하는 것인 전해액 첨가제.

- [청구항 10] 리튬염;
비수성 유기용매; 및
청구항 8의 전해액 첨가제를 포함하는 것인 비수성 전해액.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 전해액 첨가제의 함량은 상기 비수성 전해액 총량을 기준으로 0.05~10 중량%인 것인 비수성 전해액.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,
상기 리튬염은 LiPF_6 , LiFSI , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 , LiTFSI , LiDFOB 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 비수성 전해액.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 리튬염은 LiPF_6 를 포함하는 것인 비수성 전해액.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서,
상기 비수성 유기 용매는 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트, 인산계 화합물, 니트릴계 화합물, 불소화 에테르계 화합물, 및 불소화 방향족계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 비수성 전해액.
- [청구항 15] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및
청구항 10의 비수성 전해액을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 16] 청구항 15에 있어서,
상기 양극 활물질은 하기 화학식 7 내지 화학식 9의 화합물로 이루어진 군에서 1종 이상을 포함하는 것인 리튬 이차 전지:
[화학식 7]
 $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0.1 \leq c \leq 0.5$, $0 < a+b < 0.9$, $a+b+c=1$);
[화학식 8]
 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{P}, \text{S}, \text{Zr}, \text{Ti}$ 및 Al 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소, $0 < x \leq 2$);
[화학식 9]
 $\text{Li}_{1-a}\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{BX}_4$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Ga}, \text{Cu}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{In}, \text{Zn}$ 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X 는 O, F , 및 N 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, B 는 P, S 또는 이들의 혼합 원소이고, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.5 \leq x \leq 1$ 이다).
- [청구항 17] 청구항 15에 있어서,
상기 양극 활물질은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$

$\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 및 LiCoO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는
것인 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 6/16; H01G 9/035; H01M 10/36; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/0569; H01M 10/0525

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), Google & Keywords: electrolyte additives, nitrogen atom containing compound, anion, Cs⁺, Rb⁺, salt, lithium, anode, cathode, separation membrane, 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	KR 10-2014-0039234 A (SION POWER CORPORATION) 01 April 2014 See claims 1, 14; and paragraphs [0054], [0069], [0086].	1-7
Y		8-14
A		15-17
X	JP 2016-062820 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25 April 2016 See claims 1, 4; chemical formula (8); and paragraphs [0050]-[0068], [0080], [0084], [0110].	1-7
Y		8-17
Y	KR 10-2015-0050493 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See claim 1; and paragraphs [0031], [0032].	8-17
X	JP 2015-191851 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 02 November 2015 See claims 1-6; chemical formula (1); and paragraphs [0046], [0047], [0050]-[0054], [0077]-[0079], [0085], [0105].	1-7
Y		8-17
X	JP 2007-538375 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 27 December 2007 See claims 1, 2, 8, 14; and paragraphs [0006], [0007], [0016], [0029]-[0032], [0035].	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 DECEMBER 2017 (28.12.2017)

Date of mailing of the international search report

28 DECEMBER 2017 (28.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y		8-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0039234 A	01/04/2014	AT 549760 T	15/03/2012
		CA 2552563 A1	28/07/2005
		CN 100583519 C	20/01/2010
		CN 101939862 A	05/01/2011
		CN 101939862 B	12/03/2014
		CN 102144324 A	03/08/2011
		CN 102144324 B	30/09/2015
		CN 102576855 A	11/07/2012
		CN 102576855 B	25/11/2015
		CN 102598364 A	18/07/2012
		CN 102598364 B	27/01/2016
		CN 103380524 A	30/10/2013
		CN 103718368 A	09/04/2014
		CN 105206793 A	30/12/2015
		CN 1930710 A	14/03/2007
		EP 1726052 A2	29/11/2006
		EP 1726052 B1	14/03/2012
		EP 1726052 B8	18/04/2012
		EP 2240973 A2	20/10/2010
		EP 2240973 A4	01/05/2013
		EP 2324526 A1	25/05/2011
		EP 2365566 A1	14/09/2011
		EP 2409349 A2	25/01/2012
		EP 2409349 A4	01/05/2013
		EP 2471128 A2	04/07/2012
		EP 2471128 A4	04/12/2013
		EP 2471130 A2	04/07/2012
		EP 2471130 A4	19/02/2014
		EP 2669975 A1	04/12/2013
		EP 2678893 A2	01/01/2014
		EP 2678893 A4	08/10/2014
		EP 2715854 A1	09/04/2014
		IN 2063DEN2012 A	21/08/2015
		JP 05-094123 B2	12/12/2012
		JP 05-619622 B2	05/11/2014
		JP 05-731382 B2	10/06/2015
		JP 06-072779 B2	01/02/2017
		JP 2007-518229 A	05/07/2007
		JP 2011-509509 A	24/03/2011
		JP 2011-530784 A	22/12/2011
		JP 2013-502700 A	24/01/2013
JP 2013-503439 A	31/01/2013		
JP 2014-239047 A	18/12/2014		
JP 2014-511548 A	15/05/2014		
JP 2014-518001 A	24/07/2014		
JP 2017-084812 A	18/05/2017		
KR 10-1167334 B1	19/07/2012		
KR 10-1601992 B1	09/03/2016		
KR 10-2006-0125852 A	06/12/2006		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009758

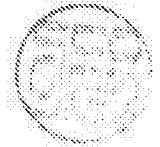
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-2010-0113553 A	21/10/2010
		KR 10-2011-0052594 A	18/05/2011
		KR 10-2012-0061932 A	13/06/2012
		KR 10-2012-0065367 A	20/06/2012
		KR 10-2014-0014169 A	05/02/2014
		KR 10-2017-0026653 A	08/03/2017
		US 2005-0147891 A1	07/07/2005
		US 2007-0082270 A1	12/04/2007
		US 2008-0187840 A1	07/08/2008
		US 2008-0193835 A1	14/08/2008
		US 2010-0035128 A1	11/02/2010
		US 2010-0239914 A1	23/09/2010
		US 2011-0006738 A1	13/01/2011
		US 2011-0008531 A1	13/01/2011
		US 2011-0059361 A1	10/03/2011
		US 2011-0068001 A1	24/03/2011
		US 2011-0070491 A1	24/03/2011
		US 2011-0070494 A1	24/03/2011
		US 2011-0076560 A1	31/03/2011
		US 2011-0177398 A1	21/07/2011
		US 2011-0206992 A1	25/08/2011
		US 2011-0256450 A1	20/10/2011
		US 2011-0287305 A1	24/11/2011
		US 2012-0070746 A1	22/03/2012
		US 2013-0059193 A1	07/03/2013
		US 2013-0316072 A1	28/11/2013
		US 2014-0079994 A1	20/03/2014
		US 2014-0255759 A1	11/09/2014
		US 2014-0335399 A1	13/11/2014
		US 2015-0155550 A1	04/06/2015
		US 2015-0180084 A1	25/06/2015
		US 7354680 B2	08/04/2008
		US 7553590 B2	30/06/2009
		US 7842421 B2	30/11/2010
		US 8735002 B2	27/05/2014
		US 8828610 B2	09/09/2014
		US 9005809 B2	14/04/2015
		US 9034421 B2	19/05/2015
		US 9105938 B2	11/08/2015
		US 9419274 B2	16/08/2016
		US 9716291 B2	25/07/2017
		US 9780404 B2	03/10/2017
		WO 2005-069404 A2	28/07/2005
		WO 2005-069404 A3	15/06/2006
		WO 2009-042071 A2	02/04/2009
		WO 2009-042071 A3	14/05/2009
		WO 2009-042071 A9	02/04/2009
		WO 2009-089018 A2	16/07/2009
		WO 2009-089018 A3	08/10/2009
		WO 2010-016881 A1	11/02/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2010-107499 A2	23/09/2010
		WO 2010-107499 A3	24/02/2011
		WO 2011-028251 A2	10/03/2011
		WO 2011-028251 A3	14/07/2011
		WO 2011-031297 A2	17/03/2011
		WO 2011-031297 A3	21/07/2011
		WO 2012-116156 A2	30/08/2012
		WO 2012-116156 A3	22/11/2012
		WO 2012-161989 A1	29/11/2012
JP 2016-062820 A	25/04/2016	NONE	
KR 10-2015-0050493 A	08/05/2015	CN 104823319 A	05/08/2015
		CN 104823319 B	04/08/2017
		EP 2887441 A1	24/06/2015
		EP 2887441 A4	05/08/2015
		EP 2887441 B1	05/04/2017
		JP 2016-503571 A	04/02/2016
		JP 6094843 B2	15/03/2017
		KR 10-1620214 B1	12/05/2016
		TW 201539836 A	16/10/2015
		TW 1562432 B	11/12/2016
		US 2016-0028115 A1	28/01/2016
		US 9614253 B2	04/04/2017
		WO 2015-065093 A1	07/05/2015
JP 2015-191851 A	02/11/2015	NONE	
JP 2007-538375 A	27/12/2007	EP 1751812 A2	14/02/2007
		EP 1751812 A4	12/08/2009
		JP 5090166 B2	05/12/2012
		US 2006-0088763 A1	27/04/2006
		US 2008-286649 A1	20/11/2008
		WO 2005-117175 A2	08/12/2005
		WO 2005-117175 A3	07/12/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567; H01M 6/16; H01G 9/035; H01M 10/36; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/0569; H01M 10/0525 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), 구글 & 키워드: 전해액 첨가제, 질소 원자 함유 화합물, 음이온, Cs+, Rb+, 염, 리튬, 양극, 음극, 분리막, 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0039234 A (시온 파워 코퍼레이션) 2014.04.01 청구항 1, 14; 및 단락 [0054], [0069], [0086] 참조.	1-7
Y		8-14
A		15-17
X	JP 2016-062820 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2016.04.25 청구항 1, 4; 화학식 (8); 및 단락 [0050]-[0068], [0080], [0084], [0110] 참조.	1-7
Y		8-17
Y	KR 10-2015-0050493 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 청구항 1; 및 단락 [0031], [0032] 참조.	8-17
X	JP 2015-191851 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2015.11.02 청구항 1-6; 화학식 (1); 및 단락 [0046], [0047], [0050]-[0054], [0077]-[0079], [0085], [0105] 참조.	1-7
Y		8-17
X	JP 2007-538375 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 2007.12.27 청구항 1, 2, 8, 14; 및 단락 [0006], [0007], [0016], [0029]-[0032], [0035] 참조.	1-7
<input checked="" 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 “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 2017년 12월 28일 (28.12.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 12월 28일 (28.12.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163	

C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y		8-17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0039234 A	2014/04/01	AT 549760 T CA 2552563 A1 CN 100583519 C CN 101939862 A CN 101939862 B CN 102144324 A CN 102144324 B CN 102576855 A CN 102576855 B CN 102598364 A CN 102598364 B CN 103380524 A CN 103718368 A CN 105206793 A CN 1930710 A EP 1726052 A2 EP 1726052 B1 EP 1726052 B8 EP 2240973 A2 EP 2240973 A4 EP 2324526 A1 EP 2365566 A1 EP 2409349 A2 EP 2409349 A4 EP 2471128 A2 EP 2471128 A4 EP 2471130 A2 EP 2471130 A4 EP 2669975 A1 EP 2678893 A2 EP 2678893 A4 EP 2715854 A1 IN 2063DEN2012 A JP 05-094123 B2 JP 05-619622 B2 JP 05-731382 B2 JP 06-072779 B2 JP 2007-518229 A JP 2011-509509 A JP 2011-530784 A JP 2013-502700 A JP 2013-503439 A JP 2014-239047 A JP 2014-511548 A JP 2014-518001 A JP 2017-084812 A KR 10-1167334 B1 KR 10-1601992 B1 KR 10-2006-0125852 A	2012/03/15 2005/07/28 2010/01/20 2011/01/05 2014/03/12 2011/08/03 2015/09/30 2012/07/11 2015/11/25 2012/07/18 2016/01/27 2013/10/30 2014/04/09 2015/12/30 2007/03/14 2006/11/29 2012/03/14 2012/04/18 2010/10/20 2013/05/01 2011/05/25 2011/09/14 2012/01/25 2013/05/01 2012/07/04 2013/12/04 2012/07/04 2014/02/19 2013/12/04 2014/01/01 2014/10/08 2014/04/09 2015/08/21 2012/12/12 2014/11/05 2015/06/10 2017/02/01 2007/07/05 2011/03/24 2011/12/22 2013/01/24 2013/01/31 2014/12/18 2014/05/15 2014/07/24 2017/05/18 2012/07/19 2016/03/09 2006/12/06

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2010-0113553 A	2010/10/21
		KR 10-2011-0052594 A	2011/05/18
		KR 10-2012-0061932 A	2012/06/13
		KR 10-2012-0065367 A	2012/06/20
		KR 10-2014-0014169 A	2014/02/05
		KR 10-2017-0026653 A	2017/03/08
		US 2005-0147891 A1	2005/07/07
		US 2007-0082270 A1	2007/04/12
		US 2008-0187840 A1	2008/08/07
		US 2008-0193835 A1	2008/08/14
		US 2010-0035128 A1	2010/02/11
		US 2010-0239914 A1	2010/09/23
		US 2011-0006738 A1	2011/01/13
		US 2011-0008531 A1	2011/01/13
		US 2011-0059361 A1	2011/03/10
		US 2011-0068001 A1	2011/03/24
		US 2011-0070491 A1	2011/03/24
		US 2011-0070494 A1	2011/03/24
		US 2011-0076560 A1	2011/03/31
		US 2011-0177398 A1	2011/07/21
		US 2011-0206992 A1	2011/08/25
		US 2011-0256450 A1	2011/10/20
		US 2011-0287305 A1	2011/11/24
		US 2012-0070746 A1	2012/03/22
		US 2013-0059193 A1	2013/03/07
		US 2013-0316072 A1	2013/11/28
		US 2014-0079994 A1	2014/03/20
		US 2014-0255759 A1	2014/09/11
		US 2014-0335399 A1	2014/11/13
		US 2015-0155550 A1	2015/06/04
		US 2015-0180084 A1	2015/06/25
		US 7354680 B2	2008/04/08
		US 7553590 B2	2009/06/30
		US 7842421 B2	2010/11/30
		US 8735002 B2	2014/05/27
		US 8828610 B2	2014/09/09
		US 9005809 B2	2015/04/14
		US 9034421 B2	2015/05/19
		US 9105938 B2	2015/08/11
		US 9419274 B2	2016/08/16
		US 9716291 B2	2017/07/25
		US 9780404 B2	2017/10/03
		WO 2005-069404 A2	2005/07/28
		WO 2005-069404 A3	2006/06/15
		WO 2009-042071 A2	2009/04/02
		WO 2009-042071 A3	2009/05/14
		WO 2009-042071 A9	2009/04/02
		WO 2009-089018 A2	2009/07/16
		WO 2009-089018 A3	2009/10/08
		WO 2010-016881 A1	2010/02/11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2010-107499 A2	2010/09/23
		WO 2010-107499 A3	2011/02/24
		WO 2011-028251 A2	2011/03/10
		WO 2011-028251 A3	2011/07/14
		WO 2011-031297 A2	2011/03/17
		WO 2011-031297 A3	2011/07/21
		WO 2012-116156 A2	2012/08/30
		WO 2012-116156 A3	2012/11/22
		WO 2012-161989 A1	2012/11/29
JP 2016-062820 A	2016/04/25	없음	
KR 10-2015-0050493 A	2015/05/08	CN 104823319 A	2015/08/05
		CN 104823319 B	2017/08/04
		EP 2887441 A1	2015/06/24
		EP 2887441 A4	2015/08/05
		EP 2887441 B1	2017/04/05
		JP 2016-503571 A	2016/02/04
		JP 6094843 B2	2017/03/15
		KR 10-1620214 B1	2016/05/12
		TW 201539836 A	2015/10/16
		TW I562432 B	2016/12/11
		US 2016-0028115 A1	2016/01/28
		US 9614253 B2	2017/04/04
		WO 2015-065093 A1	2015/05/07
JP 2015-191851 A	2015/11/02	없음	
JP 2007-538375 A	2007/12/27	EP 1751812 A2	2007/02/14
		EP 1751812 A4	2009/08/12
		JP 5090166 B2	2012/12/05
		US 2006-0088763 A1	2006/04/27
		US 2008-286649 A1	2008/11/20
		WO 2005-117175 A2	2005/12/08
		WO 2005-117175 A3	2006/12/07