

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 10월 5일 (05.10.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/191386 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/003882

(22) 국제출원일: 2023년 3월 23일 (23.03.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0037980 2022년 3월 28일 (28.03.2022) KR

(71) 출원인: 서울대학교 산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울특별시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 유니버시티 오브 프리부르크 (UNIVERSITY OF FRIBOURG) [CH/CH]; 1700 프리부르크 에비뉴 드 엘'유럽 20, Fribourg (CH).

(72) 발명자: 최장욱 (CHOI, Jang Wook); 06737 서울특별시 서초구 강남대로34길 17, 101동 301호, Seoul (KR). 코스쿤알리 (COSKUN, Ali); 1752 빌라-슈어-글란 루흐 데그란-센 22, Villars-sur-Glane (CH). 짜오얀 (ZHAO, Yan); 1700 프리부르크 세망 두 무지 9, Fribourg (CH). 쯔우티안홍 (ZHOU, Tianhong); 1700 프리부르크 세망 두 무지 9, Fribourg (CH).

(74) 대리인: 특허법인 다해 (DAHAI INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM); 06775 서울특별시 서초구 논현로 87, 삼호물산빌딩 B동 703호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

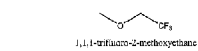
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ELECTROLYTE ADDITIVE FOR LITHIUM ION BATTERY, ELECTROLYTE COMPRISING SAME, AND LITHIUM ION BATTERY COMPRISING SAME

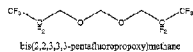
(54) 발명의 명칭: 리튬이온배터리용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온배터리

(57) Abstract: Provided is an electrolyte additive for a lithium ion battery, wherein the minimum electrostatic potential (ESP) of the electrolyte additive is -151 kJ mol^{-1} to -100 kJ mol^{-1} .

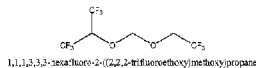
(57) 요약서: 리튬이온배터리용 전해질 첨가제로서, 상기 전해질 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)는 -151 kJ mol^{-1} 내지 -100 kJ mol^{-1} 인 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제가 제공된다.



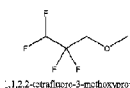
-136.18 kJ/mol



-144.05 kJ/mol



-102.69 kJ/mol



-150.23 kJ/mol



WO 2023/191386 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬이온배터리용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온배터리 기술분야

[1] 본 발명은 리튬이온배터리용 전해질 첨가제, 이를 포함하는 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온배터리에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이온 배터리(LIB)의 성공적인 상용화와 광범위한 적용은 휴대용 전자 제품에서 전기 자동차, 스마트 그리드에 이르기까지 우리의 일상 생활에 지대한 영향을 미쳤다.
- [3] 최근 몇 년 동안 고에너지 밀도 LIB에 대한 수요가 크게 증가한 반면, 흑연 양극(372 mAh g^{-1}) 기반의 기존 LIB는 에너지 저장 용량 측면에서 한계에 도달한 것으로 보여 이러한 수요를 따라가지 못하는 실정이다. 이러한 상황에서 리튬 금속은 낮은 밀도(0.59 g cm^{-3}), 낮은 전극 전위($-3.04 \text{ V vs. 표준 수소 전극}$) 및 극도로 높은 에너지 밀도($3,860 \text{ mAh g}^{-1}$)로 인해 궁극적인 양극으로 여겨진다.
- [4] 이는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (Ni가 풍부한 NCM, $\text{Ni} \geq 60\%$)과 같은 고전압 음극 재료와 쌍을 이룰 때 현재 LIB에 비해 에너지 밀도(500 Wh kg^{-1})를 두 배로 늘릴 수 있기 때문이다. 그러나 리튬 금속 양극(LMA)은 특히 탄산염에 대한 열역학적 불안정성을 가지며, 리튬 금속과 전해질 소모와, 불균일하고 기계적으로 약한 고체 전해질 계면(SEI)과 리튬 덴드라이트 형성, 이로 인한 낮은 사이클 수명과 쿨롱 효율 등의 문제를 일으킨다.
- [5] 용매 및 리튬염의 환원으로 얻어지는, 리튬 금속 애노드 표면 상의 SEI 층은 전해질과의 접촉과 부반응을 최소화하여 리튬 금속 애노드를 안정화시킬 수 있다. 하지만, 탄산염으로부터 발생하는 RCO_2Li 를 포함하는 유기물이 풍부한 SEI 층은 리튬 금속 애노드 표면과의 강한 상호작용과 낮은 계면 에너지로 인해 리튬 금속 애노드의 거대한 부피 변화와, 사이클링 동안 표면에 피할 수 없는 균열을 초래하고 결국 쿨롱 효율을 감소시킨다.
- [6] 즉, 탄산염 전해질은 (디)인터칼레이션 중 작은 부피 변화($\sim 13\%$)하에서 유기물이 풍부한 SEI와 흑연 양극의 호환성으로 인해 기존 LIB에 성공적으로 적용되었으나, 리튬 금속 애노드와 짝을 이룰 때 1 GPa 미만의 낮은 전단 계수를 갖는 다공성의 두껍고 깨지기 쉬운 SEI 층의 형성으로 인해 탄산염 전해질에서 낮은 CE($< 90\%$) 및 리튬 필라멘트 형성이 문제된다.
- [7] 이는 용매 환원에서 리튬알킬카보네이트(ROCO_2Li)가 존재하는 것에 기인하는 것으로, 결국 SEI의 두께와 조성, 그리고 특성을 제어하는 것이 리튬 금속 애노드를 LIB에 적용함에 있어 매우 중요하다.

- [8] 이러한 탄산염 전해질에 첨가하는 물질인 첨가제로, 이온성 액체, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 및 아미드 유도체 등이 연구되고 있다. 이러한 첨가제는 LiF, Li₂CO₃를 함유한 무기물이 풍부한 SEI 층의 형성을 촉진하여 탄산염 전해질의 CE 안정성을 개선하기 위해 연구되고 있다. 하지만, 첨가제의 분해로 인한 유기 부산물은 여전히 문제가 된다.
- [9] 탄산염 기반 전해질과 비교하여 에테르 기반 전해질은 더 안정적이고 Li 양극에 적합하며 다 두껍고 덴드라이트 상이 적은 Li₂O의 형성을 촉진한다.
- [10] 그러나 고전압 LMB에 에테르 기반 전해질 사용은 낮은 양극 안정성(<4V)으로 인하여 문제가 된다. 즉, 비록 개선된 CE를 얻을 수 있지만 유기리튬알콕시(ROLi) 층의 형성으로 인해 긴 사이클 동안 안정성을 유지하기는 어렵다. 따라서, SEI 층 조성을 최적화하고 CE 안정성을 개선하기 위한 새로운 전해질 첨가제 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 리튬금속애노드(Lithium Metal Anode, LMA)에 적용되어 SEI 층 조성을 최적화하고 CE 안정성을 달성할 수 있는 새로운 전해질 물질과, 조성, 그리고 이를 포함하는 리튬 금속 애노드 기반 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬이온배터리용 전해질 첨가제로서, 상기 전해질 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)는 -151 kJ mol⁻¹ 내지 -100 kJ mol⁻¹인 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제를 제공한다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬이온배터리의 애노드는 리튬금속을 포함한다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해질 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 1,1,1-트리플루오로-2-메톡시에탄, 비스(2,2,3,3-펜타플루오로프로폭시)메탄, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-((2,2,2-트리플루오로에톡시)메톡시)프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [15] 본 발명은 상술한 리튬이온배터리용 전해질 첨가제를 포함하는 리튬이온배터리용 전해질을 제공한다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬이온배터리용 전해질은, 상술한 첨가제; 전해질염; 및 에테르계 또는 카보네이트계 용매를 포함한다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 1,1,1-트리플루오로-2-메톡시에탄, 비스(2,2,3,3-펜타플루오로프로폭시)메탄, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-((2,2,2-트

리플루오로에톡시)메톡시)프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 첨가제와 상기 용매의 부피비는 8:1 내지 1:1이다.

[18] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해질염은 리튬 비스(플루오로술폰일)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI))이며, 상기 리튬이온배터리의 애노드는 리튬금속이다.

[19] 본 발명은 또한 상술한 전해질 첨가제를 포함하는 리튬이온배터리를 제공하며, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM)이다.

[20] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬이온배터리의 고체전해질계면(SEI)층 중 Li_2O 가 지배적이며, 상기 리튬이온배터리의 전해질의 전해질염은 (리튬 비스(플루오로술폰일)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI))이다.

[21] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해질의 용매는 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane, DME)이다.

발명의 효과

[22] 본 발명은 상기 전해질 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)는 -150 - 151 kJ mol^{-1} 내지 $-1200 \text{ kJ mol}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제를 제공한다. 즉, 최소 정전기 전위(ESP)는 -151 kJ mol^{-1} 내지 -100 kJ mol^{-1} 인 성분을 전해질로 사용함으로써 균일한 상분포와 함께 SEI에서 매우 높은 Li_2O 함량(63%)을 달성하였다. 또한 기계적인 안정성과 함께 99.72%의 높은 쿨롱 효율(CE)이 가능하며, 네거티브/포지티브 용량(N/P) 비율이 2.5인 $\text{LiLiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 완전 셀과, Cu/NCM811 애노드가 없는 완전 셀에서는 1C ($1\text{C} = 1.6\text{mA cm}^{-2}$)에서 우수한 용량 유지가 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 전해질 첨가제는 종래의 리튬 금속 애노드 기반 배터리의 상용화에 크게 기여할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 최소 정전기 전위(ESP) 값을 분류한 방법을 설명하는 도면이다.

[24] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)를 나타내는 도면이다.

[25] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)와 1,2-디메톡시에탄(DME)의 구조식이다.

[26] 도 4는 본 발명에 따른 BTFM를 혼합하지 않는 전해질(1M LiFSI-DME)과, 1M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질(실시예 1), 그리고 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)의 쿨롱 효율을 분석한 결과이다.

[27] 도 5는 기존 보고된 전해질의 쿨롱 효율을 보여준다.

[28] 도 6은 본 발명에 따른 BTFM를 혼합하지 않는 전해질(1M LiFSI-DME, 비교예)과, 1M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질(실시예 1), 그리고 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)을 사용한 LiCu 반쪽 셀 사이클 특성 평가 결과이다(전류밀도 1 mA cm^{-2} , 용량 1 mAh cm^{-2}).

- [29] 도 7은 도 6의 반쪽 셀에 대하여 다른 조건에서 진행한 사이클 특성 평가 결과이다(전류밀도 2 mA cm^{-2} , 용량 3 mAh cm^{-2}).
- [30] 도 8은 선형주사전위법으로 측정된 세 종류 전해질의 LiAl 반쪽 셀에서의 산화 안정성 평가 결과이다.
- [31] 도 9 내지 11은 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 첫번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상 SEM 이미지이다.
- [32] 도 12 내지 14는 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 20번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상 SEM 이미지이다.
- [33] 도 15 내지 17은 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 20번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상의 단면 SEM 이미지이다.
- [34] 도 18은 전해질 종류에 따른 LiNCM811 완전 셀 사이클 특성 비교 결과이다.
- [35] 도 19 내지 21은 비교예, 실시예 1 및 실시예 2의 전해질을 사용한 전지의 사이클 진행에 따른 충방전 전압 그래프이다.
- [36] 도 22는 포메이션 사이클 (0.1C 한 사이클, 1C 다섯 사이클, 2C 다섯 사이클) 이후 3C 전류 밀도에서의 BTFM 기반 전해질의 조성에 따른 사이클 특성을 비교한 결과이다.
- [37] 도 23은 전해질 종류에 따른 CuINCM811 무음극 완전 셀 사이클 특성 비교한 결과이다.
- [38] 도 24 내지 26은 비교예인 1 M LiPF₆-EC-EMC 전해질을 사용한 LiINCM811 완전 셀에서 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일과, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering 한 후의 O 1s, Li 1s 스펙트럼이다.
- [39] 도 27 내지 29는 각각 비교예인 1 M LiFSI-DME 전해질을 사용한 LiINCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering 한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [40] 도 30 내지 32는 각각 실시예 1인 1 M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질의 LiINCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering 한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [41] 도 33 내지 35는 각각 실시예 2인 2 M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질을 사용한 LiINCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering 한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [42] 도 36은 BTFM과 기 보고된 전해질에 대해, SEI 층에서의 Li+O의 원자 비율과 CE 값의 선형 관계를 보여주는 그래프이다.
- [43] 도 37은 다양한 용매와 전해질에 대한 라만 스펙트럼 분석결과이다.
- [44] 도 38 및 39는 다양한 용매와 전해질에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하도록 한다. 이에 앞서, 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.

- [46] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [47] 종래 흑연 기반 애노드가 가지는 근본적인 한계로 인하여 리튬 금속은 낮은 밀도, 낮은 전극 포텐셜과 극도로 높은 비용량 등의 이유로 새로운 애노드 전극물질로 각광을 받고 있다.
- [48] 하지만, 카보네이트로 표현되는 유기 용매에 대한 리튬 금속 애노드의 열적 불안정성과, 불균일하면서 기계적으로 취약한 고체전해질계면(SEI)층, 그리고 리튬 덴드라이트 형성 등의 다양한 문제는 결국 짧은 사이클 수명과 낮은 쿨롱 효율을 초래한다.
- [49] 특히 카보네이트계나 에테르계 전해질을 사용하는 경우 형성되는 RCO₂Li 함유 SEI 층은 리튬 애노드의 큰 부피 변화를 촉진, 기계적인 문제를 일으킨다. 따라서, 흑연 애노드가 아닌 리튬 금속 애노드(리튬 금속 애노드)의 경우 새로운 전해질의 첨가제(공용매) 개발이 필요하다. 본 명세서에 첨가제는 에테르계 또는 카보네이트계 용매와 혼합되는 공용매 또는 희석제로, 편의상 첨가제로 지칭하나 본 발명의 범위는 이러한 용어에 제한되지 않는다.
- [50] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 상기 전해질 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)는 -151 kJ mol⁻¹ 내지 -100 kJ mol⁻¹인 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제로, 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM)와 비스(2,2,2,3-테트라플루오로프로폭시)메탄(bis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)methane, BTFPM)을 제공한다. 그 결과, 높은 균일상 분포와 함께 SEI에서 매우 높은 Li₂O 함량(63%)을 달성하여 유기 용매에 대한 리튬 금속 애노드의 열적 불안정성과, 불균일하면서 기계적으로 취약한 고체전해질계면(SEI)층, 그리고 리튬 덴드라이트 형성 등의 다양한 문제를 모두 해결한다.
- [51] 그 결과, 본 발명에 따른 첨가제를 포함하는 전해질의 우수한 특성은 99.72%의 높은 쿨롱 효율(CE)을 가능하게 하였으며, 이것은 균일하게 분포된 높은 Li₂O 비율에 의한 것으로 판단된다.
- [52] 또한 네거티브/포지티브 용량(N/P) 비율이 2.5인 LiLiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811) 완전 셀의 1C에서 200사이클 후 90% 용량 유지를 달성하였으며, 3C에서 596 사이클 후에 80% 용량 유지를 달성하였다. 또한 Cu|NCM811 애노드가 없는 완전 셀의 1C(1C = 1.6mA cm⁻²)에서 80회 사이클 후에 64% 용량 유지를 나타냈다.

- [53] 이하 본 발명에 따른 전해질 첨가제 특성을 보다 상세히 설명한다.
- [54] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위한 전해질 조성물을 제조하기 위하여, 기존 보고된 용매 및 에테르 기반 희석제의 최소 정전기 전위(ESP) 값을 계산하고 분류하였다.
- [55] 도 1은 최소 정전기 전위(ESP) 값을 분류한 방법을 설명한다. 본 발명에서 최소 정전기 전위(Electrostatic Potential)이라 함은 전해질과의 정전기적 결합을 할 수 있는 최소 포텐셜을 의미한다.
- [56] 도 1을 참조하면, 낮은 전자 밀도($> -100 \text{ kJ mol}^{-1}$)를 갖는 기존의 에테르 기반 희석제는 비배위 희석제(non-coordinated diluent, NCD)로 정의되고 높은 전자 밀도($< -151 \text{ kJ mol}^{-1}$)를 나타내는 용매(strong-coordinated solvent, SCS)는 강한 배위 희석제로 분류되었다.
- [57] 본 발명은 NCD와 SCS 사이의 ESP 범위(-151 kJ mol^{-1} 내지 -100 kJ mol^{-1})를 약한 배위 희석제(weak-coordinated diluent, WCD)로 정의하였고, 이 범위의 ESP를 가지는 물질을 리튬 금속 애노드 기반 배터리의 전해질의 첨가제로 제공한다.
- [58] 이러한 NCD와 SCS 사이의 ESP 범위의 첨가제를 포함하는 전해질은 SEI 내에 높은 Li_2O 함량을 위한 최적의 음이온 분해를 달성하기 위하여 적합하다. 이러한 첨가제로 본 발명은 플루오르화 에테르인 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)을 제공한다. 하지만, 이 외에도 1,1,1-트리플루오로-2-메톡시에탄, 비스(2,2,3,3-펜타플루오로프로폭시)메탄, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-((2,2,2-트리플루오로에톡시)메톡시)프로판도 WCD의 범위에 속하며, 이는 본 발명의 범위에 속한다.
- [59] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)를 나타내는 도면이다.
- [60] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 첨가제는 151 kJ mol^{-1} 내지 -100 kJ mol^{-1} 수준의 ESP를 보이는 것을 알 수 있다.
- [61] 도 3은 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제인 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)와 용매인 1,2-디메톡시에탄(DME)의 구조식이다.
- [62] 이하 첨가제 성분인 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)을 일 실시예로 하여 본 발명을 설명한다.
- [63]
- [64] 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)
- [65] 본 발명의 일 실시예에서 1M 및 2M 리튬 비스(플루오로술폰)이미드(LiFSI)를, 7:1 또는 3:1 부피비로 용해하여 2 종류의 전해질(이하 실시예 1, 실시예 2 표시)을 제조하였다. 각 전해질은 모두 높은 Li_2O 함량의 무기물이 풍부한 SEI층 형성, 우수한 전지 특성을 보였다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에서 상기 첨가제와 용매의 부피비는 염의 농도에 따라 범위 설정이 가능한데, 2M 염의 경우, 3:1 보다 큰 영역 (예: 4:1)에서는 염이 용해가

안되며, 1M의 경우, 8:1 ~ 1:1이다. 따라서, 상기 첨가제와 용매의 부피비는 염의 농도와 사용 농도의 염이 용해될 수 있는 수준에서 자유로이 선택가능하며, 8:1 ~ 1:1 수준이 바람직하다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 성분인 플루오르화 에테르인 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(BTFM)에서 아세탈 작용기 O-CH₂-O가 도입되었는데, 이것은 입체 전자 효과에 의해 O-CH₂-CH₂-O에 비해 Li⁺ 친화도가 낮기 때문이다. 더 나아가, 전자 끄는 그룹(-CF₃)의 도입은 고전압 내성을 증가시킬 뿐만 아니라 WCD를 달성하기 위하여 용매화력을 감소시켰다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1과 실시예 2의 2 종류 전해질 모두 최대 5.5V까지 우수한 산화 내성을 나타냈었다. 특히, 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질 (실시예 2)는 Li₂O 함량이 매우 높은 무기 SEI의 형성을 가능하게 하여 Li|Cu 반쪽 셀에서 현재까지 보고된 수치 중 가장 높은 평균 CE 99.72%를 얻었다.

[69] N/P(네거티브/포지티브 용량) 비율이 2.5인 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질을 포함하는 약간의 과량 Li|NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂) 완전 셀은 90% 용량이라는 탁월한 전기화학적 성능을 나타내었다.

[70] 1C에서 200회 사이클 후 90% 용량 유지 및 3C에서 596회 주기 후 80% 용량 유지율, 양극이 없는 Cu|NCM811 전체 전지는 1C에서 80회 주기 후 64% 유지율을 유지하였다(1C = 1.6mA cm⁻², 1C = 200mA g⁻¹).

[71] 이하 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[72]

[73] 실시예 1

[74] 실시예 1-1

[75] 첨가제 합성

[76] 95%의 진한 황산(90mL)과 파라포름알데히드(18g) 용액을 얼음 배스에서 냉각시키고 2,2,2-트리플루오로에탄올(108g)을 교반하면서 이 용액에 신속하게 첨가하였다. 그 다음, 혼합물을 얼음 배스에서 10분 동안, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 상층을 분리하고 얼음물에 부은 후, 혼합물을 에테르(2 x 100mL)로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이후 에테르를 제거한 후, 생성물을 35°C(40 Torr)에서 진공 증류에 의해 수집하여 BTFM을 합성하였다. 수율: 37%. ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δH = 4.84(s, 2H), 3.96(q, 4H, J = 8.56Hz) ppm; ¹⁹F NMR(376MHz, CDCl₃) δF = -74.57(t, J = 8.17Hz, 6F) ppm; ¹³C NMR(100MHz, CDCl₃) δC = 123.62(q, J = 278.03Hz), 95.45(s), 64.99(q, J = 35.21Hz) ppm.

[77]

[78] 실시예 1-2

[79] 전해질 제조

[80] 본 명세서에서 전해질염인 1 M과 2 M의 리튬 비스(플루오로술폰일)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI))를 첨가제인 BTFM와 용매인 DME에

7 : 1과 3 : 1 부피비로 녹인 경우를 1 M LiFSI-7BTFM-1DME(실시예 1)과 2 M LiFSI-3BTFM-1DME(실시예 2)로 지칭한다.

[81] 첨가제인 BTFM을 사용 전에 4Å 분자 체(molecular seive)를 사용하여 건조시켰다. 1M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질(실시예 1)의 경우, 150mg의 LiFSI를 0.7mL BTFM 및 0.1mL DME에 용해시켰다. 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)의 경우, 374mg의 LiFSI를 0.75mL BTFM 및 0.25mL DME에 용해시켰다. 1M LiFSI-DME 및 4M LiFSI-DME의 경우, 각각 187mg 및 748mg LiFSI를 1mL DME에 용해시켰다. 모든 전해질을 주위 온도에서 글로브 박스(O₂<0.5ppm, H₂O<0.5ppm)에서 4시간 동안 교반하였다.

[82]

[83] 실험예 1

[84] 쿨롱 효율

[85] 도 4는 본 발명에 따른 첨가제인 BTFM를 혼합하지 않는 전해질(1M LiFSI-DME)과, 본 발명에 따른 첨가제인 BTFM를 첨가한 1M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질(실시예 1), 그리고 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)의 쿨롱 효율을 분석한 결과이다.

[86] 도 4를 참조하면, 실시예 1 및 2에 따른 전해질은 월등히 높은 쿨롱 효율을 보이는 것을 알 수 있다. 특히 실시예 2의 경우, 99.72% 수준의 높은 쿨롱 효율을 보였다.

[87] 도 5는 기존 보고된 전해질의 쿨롱 효율을 보여준다.

[88] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 2의 2 M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질의 경우 99.72%로 가장 높은 쿨롱효율 값을 가지는 것을 알 수 있다.

[89]

[90] 실험예 2

[91] 반쪽 셀 사이클 특성 평가

[92] 도 6은 본 발명에 따른 BTFM를 혼합하지 않는 전해질(1M LiFSI-DME, 비교예)과, 1M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질(실시예 1), 그리고 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)을 사용한 LiCu 반쪽 셀 사이클 특성 평가 결과이다(전류밀도 1 mA cm⁻², 용량 1 mAh cm⁻²).

[93] 도 6을 참조하면, 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질(실시예 2)을 사용한 LiCu 반쪽 셀의 경우, 경우 99.4%의 쿨롱효율, 500사이클 구동으로 가장 높은 사이클 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[94] 도 7은 도 6의 반쪽 셀에 대하여 다른 조건에서 진행한 사이클 특성 평가 결과이다(전류밀도 2 mA cm⁻², 용량 3 mAh cm⁻²).

[95] 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 BTFM 함유 전해질 조성물의 경우 99.3%의 쿨롱효율, 170사이클 구동으로 기존 전해질 (1 M LiFSI-DME)보다 개선된 사이클 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

[96]

[97] 실험예 3[98] 산화안정성 평가

[99] 도 8은 선형주사전위법으로 측정된 세 종류 전해질의 LiAlI 반쪽 셀에서의 산화 안정성 평가 결과이다.

[100] 도 8을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1과 2의 전해질의 경우 5.5 V 정도의 높은 산화 안정성을 가짐을 확인할 수 있다.

[101]

[102] 실험예 4[103] 표면 분석

[104] 도 9 내지 11은 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 첫번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상 SEM 이미지이다.

[105] 도 9를 참조하면, 필라멘트 형태로의 불균일한 리튬 전착 형상을 보이는 것을 알 수 있다. 하지만, 도 10 및 11을 참조하면, 도 9의 비교예에 따른 전해질 대비 균일하고 둥근 형태의 향상된 리튬 전착 형상을 보이는 것을 알 수 있다.

[106] 도 12 내지 14는 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 20번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상 SEM 이미지이다.

[107] 도 12를 참조하면, 사이클이 반복됨에 따라 수지상(텐드라이트) 형태의 리튬이 성장하며, 균열 등이 확인되었다. 하지만, 도 13 및 14를 참조하면, 20 사이클 이후 도 12의 비교예 대비 본 발명에 따른 전해질을 사용하는 경우 균일하고 평평한 리튬 전착 형상을 보이는 것을 알 수 있다.

[108]

[109] 도 15 내지 17은 각각 비교예와 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해질의 20번째 사이클 후 구리 표면 위 리튬 전착 형상의 단면 SEM 이미지이다.

[110] 도 15 내지 17을 참조하면, 비교예인 도 15 대비 본 발명에 따른 전해질을 사용하는 경우 낮은 리튬 두께를 통해 충/방전 시 수지상 형태의 리튬 성장이 억제되고 균일한 리튬 전착이 유도되는 것을 확인할 수 있다.

[111]

[112] 실험예 5[113] 완전 셀 사이클 특성 분석

[114] 도 18은 전해질 종류에 따른 LiNCM811 완전 셀 사이클 특성 비교 결과이다.

[115] 도 18을 참조하면, 본 발명에 따른 BTFM을 포함하는 전해질 조성물에서는 향상된 사이클 특성을 보이며, 특히 실시예 2인 2M LiFSI-3BTFM-1BME에서 200 사이클에서 90% 용량 유지를 보인다.

[116] 도 19 내지 21은 비교예, 실시예 1 및 실시예 2의 전해질을 사용한 전지의 사이클 진행에 따른 충방전 전압 그래프이다.

[117]

- [118] 도 19 내지 21을 참조하면, 본 발명에 따른 전해질 첨가제를 사용하는 경우, 완전 셀에서의 분극은 안정적으로 유지되었는데, 이것은 안정한 SEI(높은 Li₂O 함량 등) 형성 등에 기인한 것이다(도 20, 21 참조). 반면 카보네이트 기반 전해질 첨가제를 사용한 경우 분극이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 전해질 고갈과 반복된 SEI 층 형성 등에 기인한 것이다(도 19 참조).
- [119] 도 22는 포메이션 사이클 (0.1C 한 사이클, 1C 다섯 사이클, 2C 다섯 사이클) 이후 3C 전류 밀도에서의 BTFM 기반 전해질의 조성에 따른 사이클 특성을 비교한 결과이다.
- [120] 도 22를 참조하면, 특히 실시예 2인 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질에서 596 사이클까지 80% 용량 유지를 보이며 우수한 사이클 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [121] 도 23은 전해질 종류에 따른 Cu/NCM811 무음극 완전 셀 사이클 특성 비교한 결과이다.
- [122] 도 23을 참조하면, 실시예 2인 2M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질에서 80 사이클까지 64% 용량 유지를 보이며 1M LiPF₆-EC-EMC 전해질 대비 우수한 사이클 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [123]
- [124] 실험예 5
- [125] 성분 분석
- [126] 도 24 내지 26은 비교예인 1 M LiPF₆-EC-EMC 전해질을 사용한 Li/NCM811 완전 셀에서 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일과, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering한 후의 O 1s, Li 1s 스펙트럼이다.
- [127] 도 24를 참조하면, 다른 전해질에 비해 C 농도가 높고, SEI 외부로 갈수록 유기 성분이 많아지는 것을 알 수 있다. 또한 도 25 내지 26을 참조하면, 다른 전해질과 비교했을 때, Li₂O의 비율이 가장 적고, 대신 ROCO₂Li 비율이 매우 높은 것을 알 수 있다.
- [128] 도 27 내지 29는 각각 비교예인 1 M LiFSI-DME 전해질을 사용한 Li/NCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [129] 도 27을 참조하면, SEI 층 내에서의 무기 성분의 분포가 균일하지 않은 것을 알 수 있다. 또한 도 28 및 29를 참조하면, Li₂O의 비율이 적은 것을 알 수 있다.
- [130] 도 30 내지 32는 각각 실시예 1인 1 M LiFSI-7BTFM-1DME 전해질의 Li/NCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [131] 도 30 내지 32를 참조하면, 위에서 설명한 비교예에 따른 전해질을 사용한 완전 셀 분석 결과와 달리, Li₂O의 비율이 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 특히 도 29를

참조하면, 내부 SEI 층에서 무기 성분의 비율이 일정하게 유지되며, 균일하고 무기 성분이 풍부한 SEI 층이 형성되는 것을 알 수 있다.

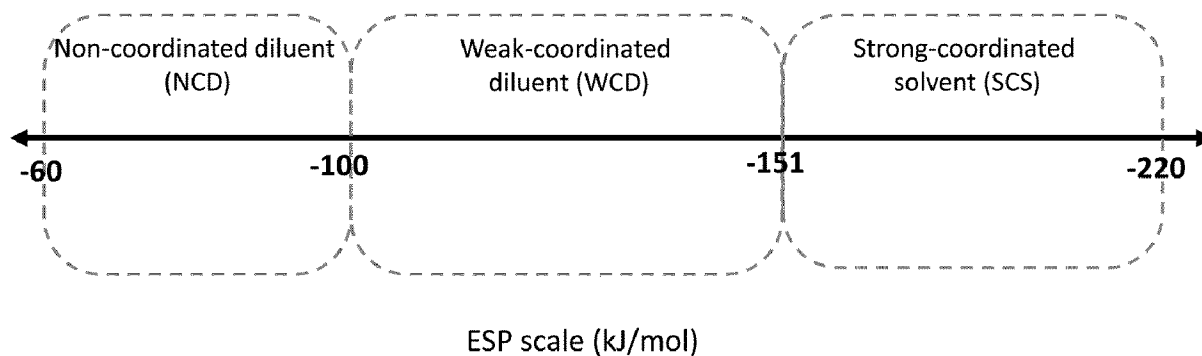
- [132] 도 33 내지 35는 각각 실시예 2인 2 M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질을 사용한 사용한 Li|NCM811 완전 셀에서, 음극 SEI 층에 대한 원소 별 XPS sputter-depth 프로파일, 음극 SEI 층을 1분간 sputtering한 후의 O 1s 와 Li 1s 스펙트럼이다.
- [133] 도 33 내지 35를 참조하면, 위에서 설명한 비교예에 따른 전해질을 사용한 완전 셀 분석 결과와 달리, Li_2O 의 비율이 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 특히 실시예 1의 첨가제를 사용한 경우보다도 높은 Li_2O 비율을 확인할 수 있다. 또한, 도 33을 참조하면, 내부 SEI 층에서 무기 성분의 비율이 일정하게 유지되며, 균일하고 무기 성분이 풍부한 SEI 층이 형성되는 것을 알 수 있다.
- [134] 도 36은 BTFM과 기 보고된 전해질에 대해, SEI 층에서의 Li+O의 원자 비율과 CE 값의 선형 관계를 보여주는 그래프이다.
- [135] 도 36을 참조하면, Li_2O 원자의 비율이 증가할수록, CE 값도 상승하는 경향이 있으며, 실시예 2인 2 M LiFSI-3BTFM-1DME 전해질은 가장 높은 Li+O 비율과 CE 값을 갖는 것을 알 수 있다.
- [136] 도 37은 다양한 용매와 전해질에 대한 라만 스펙트럼 분석결과이다.
- [137] 도 37을 참조하면, 종래의 카보네이트 기반 희석제와 달리 본 발명에 따른 WCD(Weak-coordinated Diluent)인 BTFM은 고농도 클러스터의 형성을 방해하지 않음을 확인할 수 있다.
- [138] 도 38 및 39는 다양한 용매와 전해질에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다.
- [139] 도 38을 참조하면, BTFM 기반 전해질에서 자유 DME 분자들이 사라짐과 더불어 FSI 음이온과 리튬이온 사이의 강한 결합을 확인할 수 있다. 또한 도 39를 참조하면, BTFM의 첨가에 따라 리튬 이온 주변의 FSI 음이온과 DME가 더 강한 용매화 껍질을 형성함을 확인할 수 있다.

청구범위

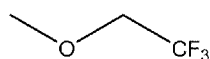
- [청구항 1] 리튬이온배터리용 전해질 첨가제로서,
상기 전해질 첨가제의 최소 정전기 전위(ESP)는 -151 kJ mol^{-1} 내지 -100 kJ mol^{-1} 인 것을 특징으로 하는 전해질 첨가제.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 리튬이온배터리의 애노드는 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리용 전해질 첨가제.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 전해질 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 1,1,1-트리플루오로-2-메톡시에탄, 비스(2,2,3,3,-펜타플루오로프로폭시)메탄, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-((2,2,2-트리플루오로에톡시)메톡시)프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리용 전해질 첨가제.
- [청구항 4] 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 리튬이온배터리용 전해질 첨가제를 포함하는 리튬이온배터리용 전해질.
- [청구항 5] 제 5항에 있어서, 상기 리튬이온배터리용 전해질은,
제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 첨가제;
전해질염; 및
에테르계 또는 카보네이트계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해질.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 1,1,1-트리플루오로-2-메톡시에탄, 비스(2,2,3,3,-펜타플루오로프로폭시)메탄, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-((2,2,2-트리플루오로에톡시)메톡시)프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해질.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 첨가제와 용매의 부피비는 8:1 내지 1:1인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해질.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 전해질염은 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI))인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리용 전해질.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,

- 상기 리튬이온배터리의 애노드는 리튬금속인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리용 전해질.
- [청구항 10] 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 전해질 첨가제를 포함하는 리튬이온배터리.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 첨가제는 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM)인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서,
상기 리튬이온배터리의 고체전해질계면(SEI)층 중 Li_2O 가 지배적인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.
- [청구항 13] 제 10항에 있어서,
상기 리튬이온배터리의 전해질의 전해질염은 (리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI))인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.
- [청구항 14] 제 10항에 있어서,
상기 전해질의 용매는 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane, DME)인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.

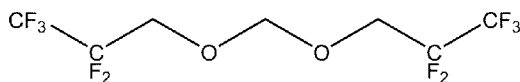
[도1]



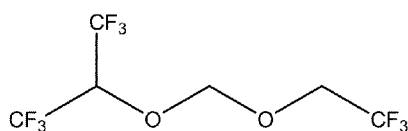
[도2]



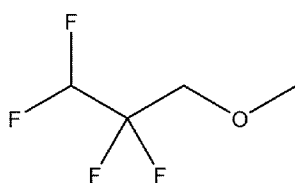
1,1,1-trifluoro-2-methoxyethane

-136.18 kJ/mol

bis(2,2,3,3,3-pentafluoropropoxy)methane

-144.05 kJ/mol

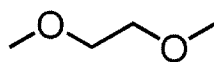
1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-((2,2,2-trifluoroethoxy)methoxy)propane

-102.69 kJ/mol

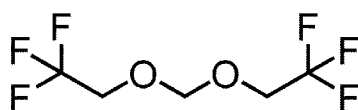
1,1,2,2-tetrafluoro-3-methoxypropane

-150.23 kJ/mol

[도3]

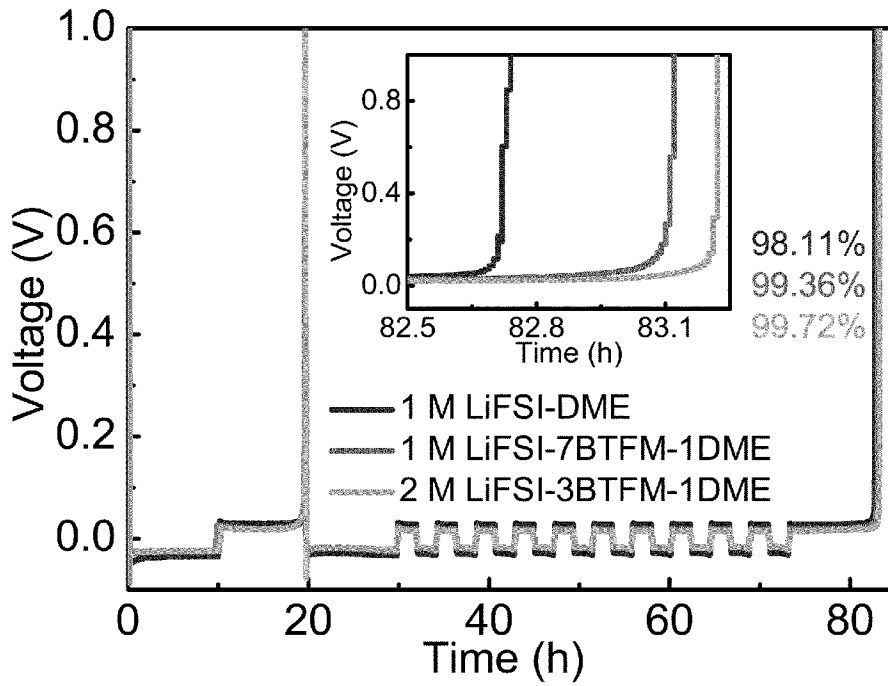


DME

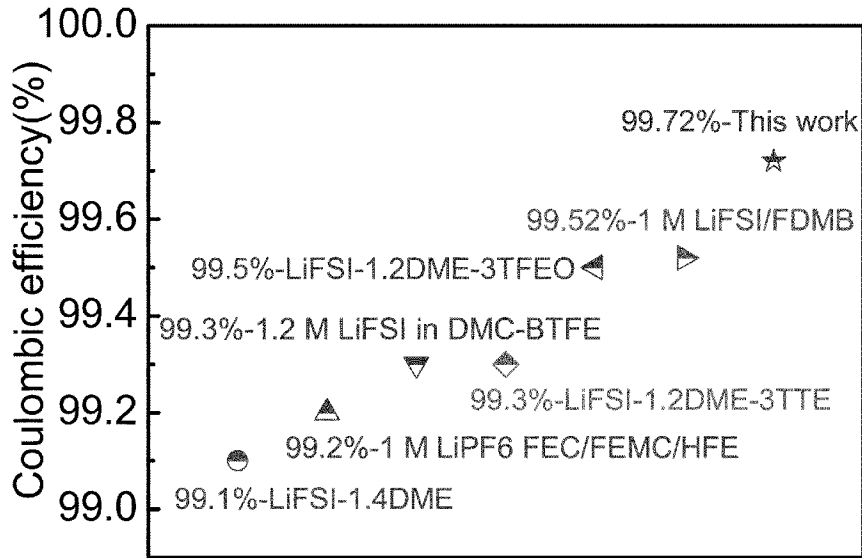


BTFM

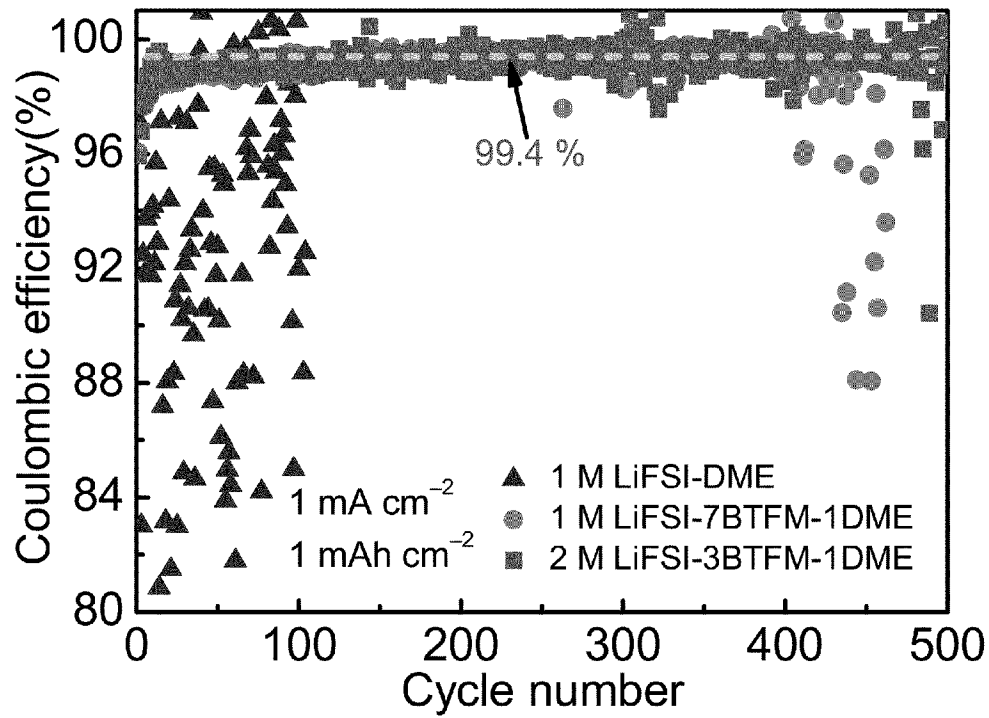
[도4]



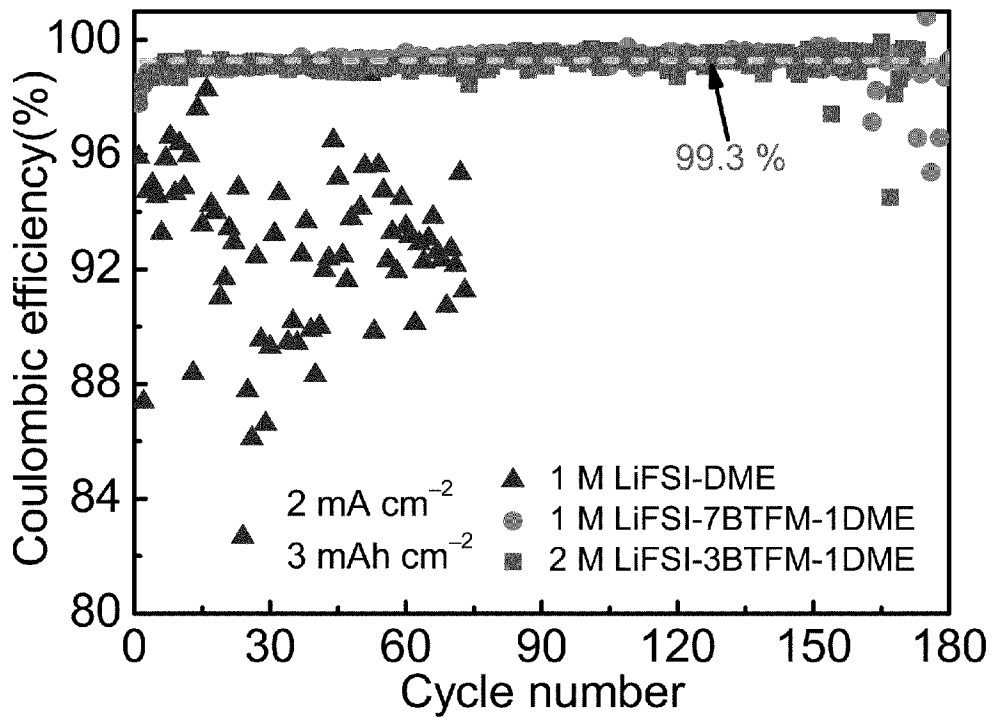
[도5]



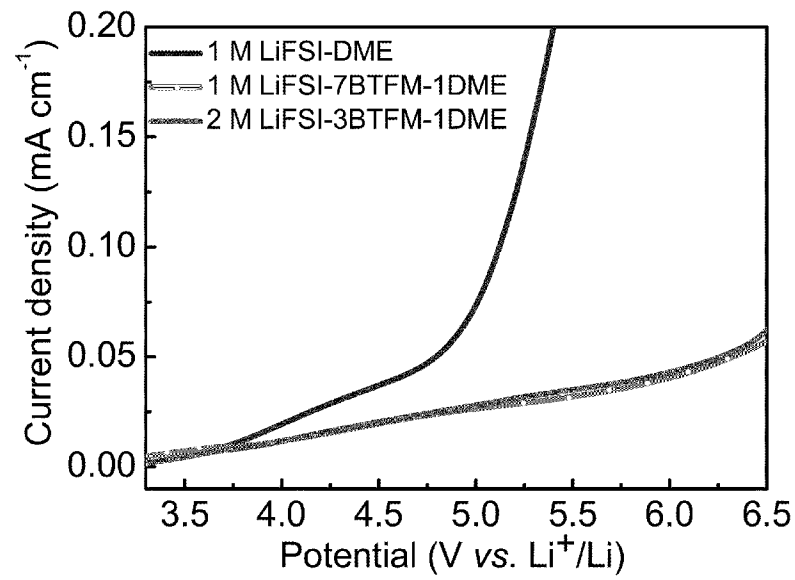
[도6]



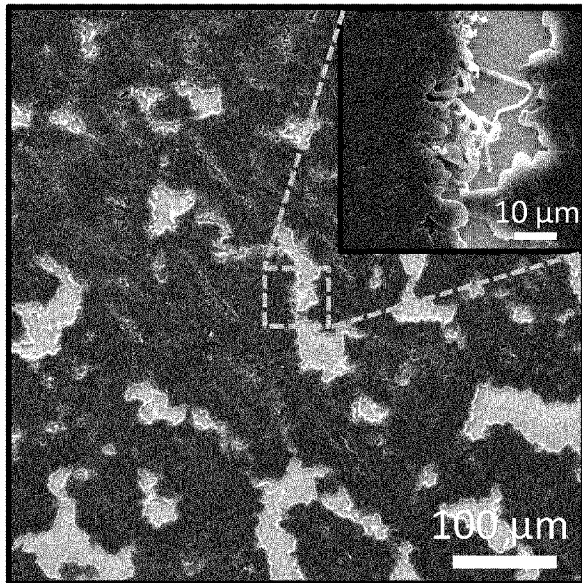
[도7]



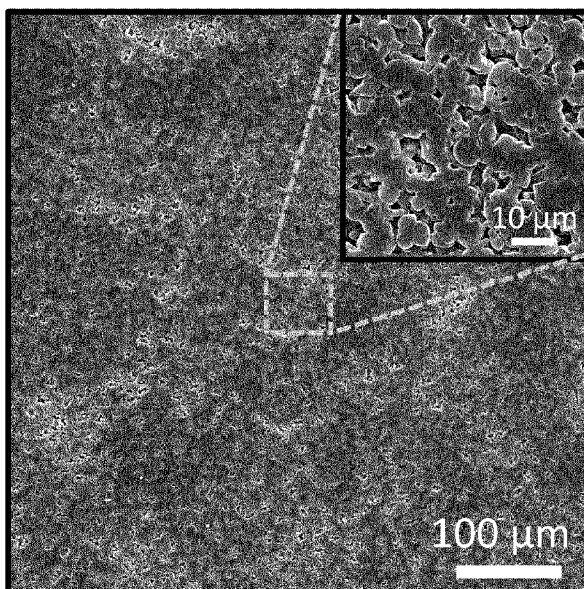
[도8]



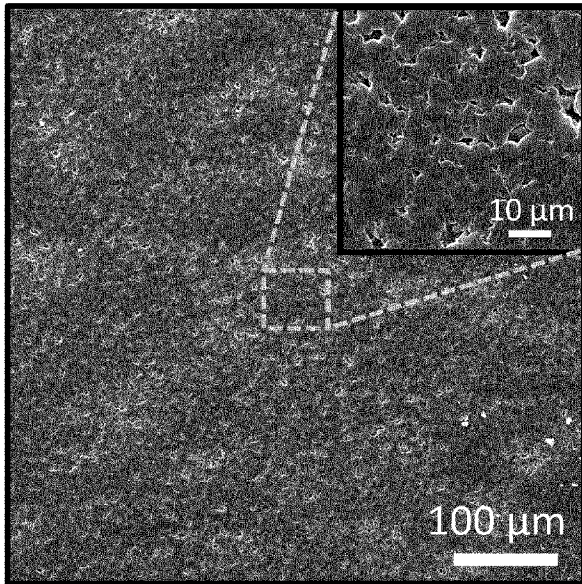
[도9]



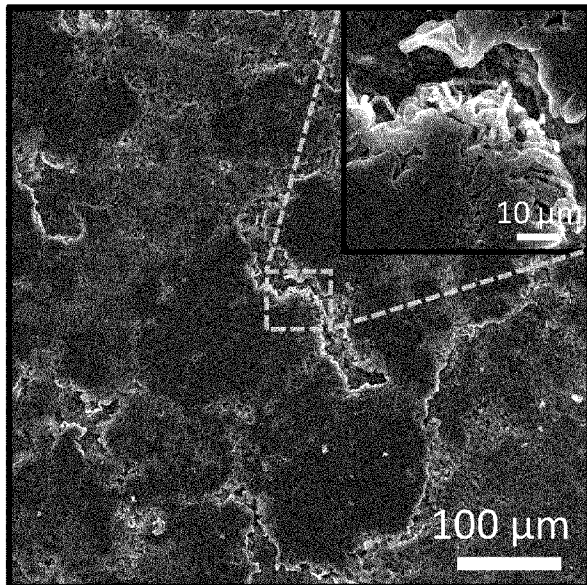
[도10]



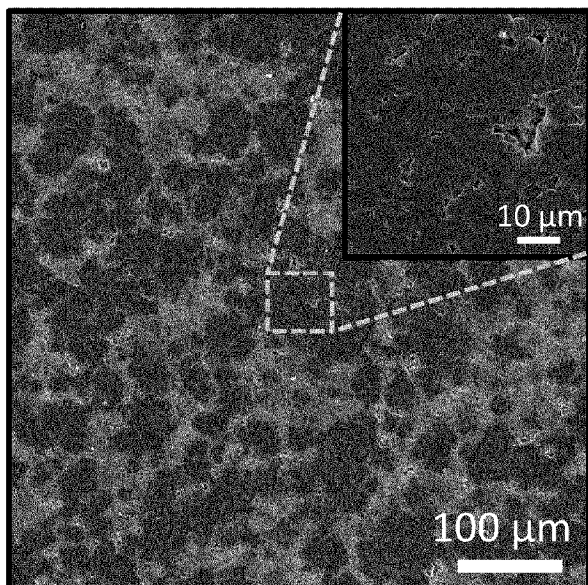
[도11]



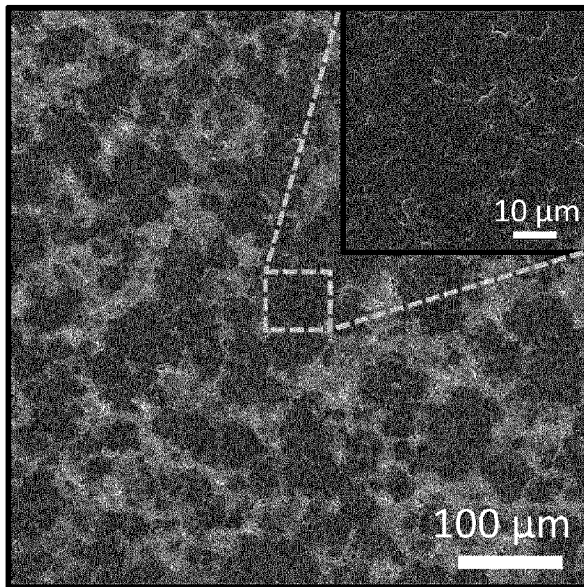
[도12]



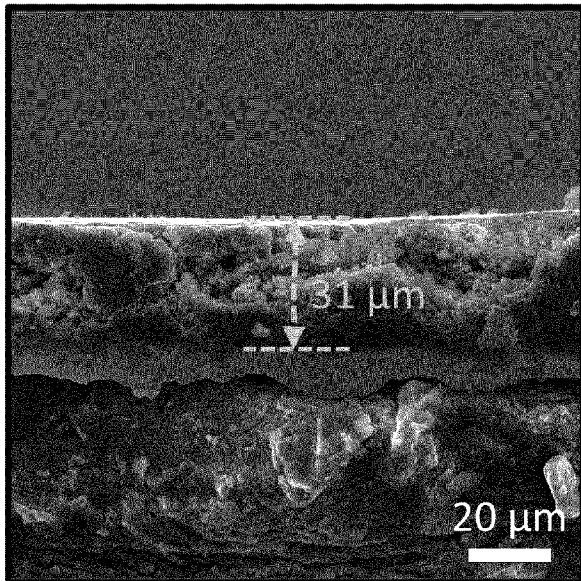
[도13]



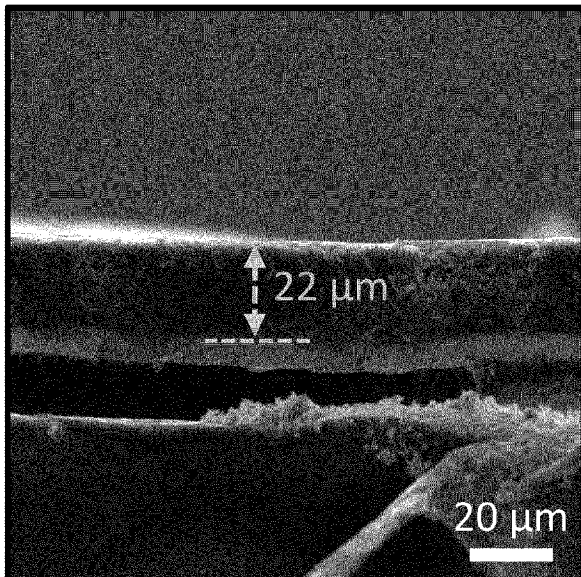
[도14]



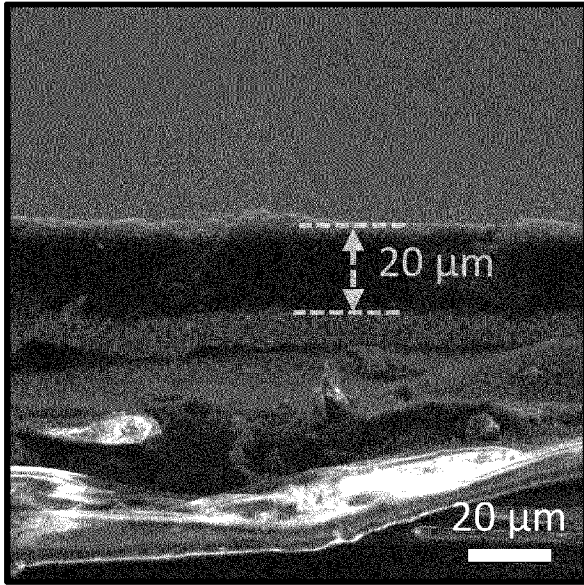
[도15]



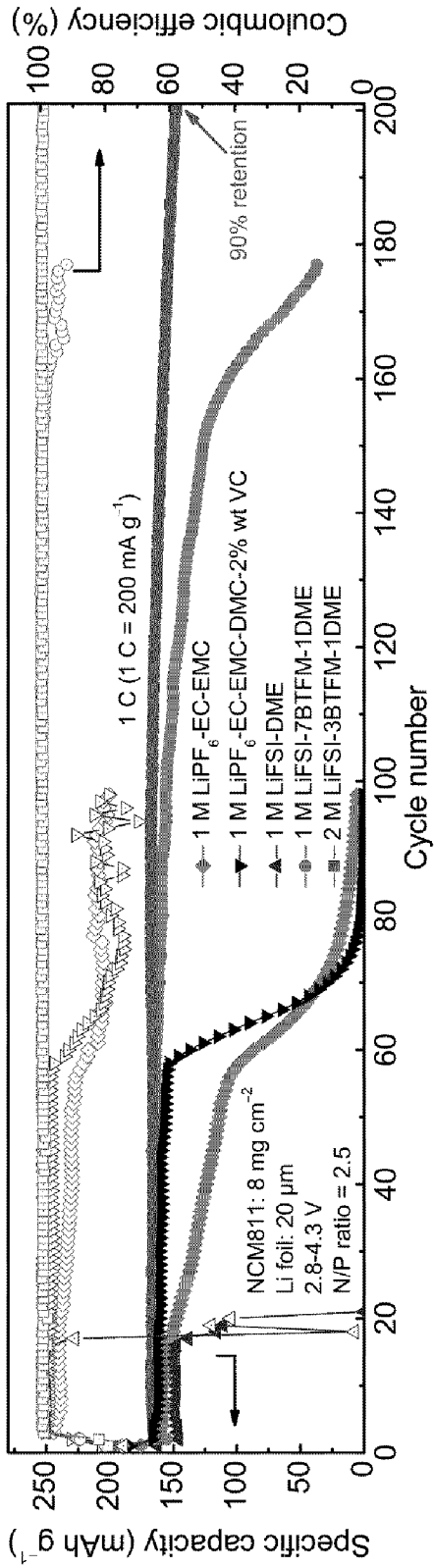
[도16]



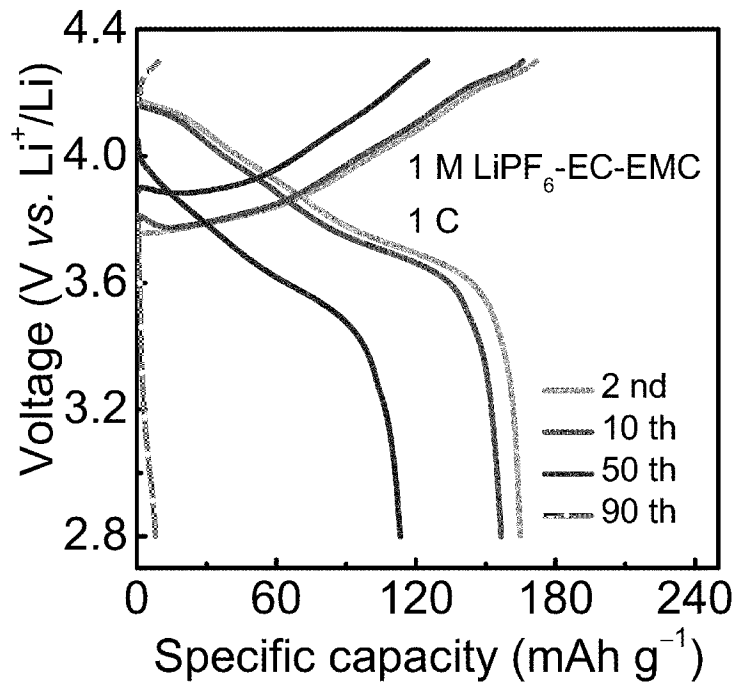
[도17]



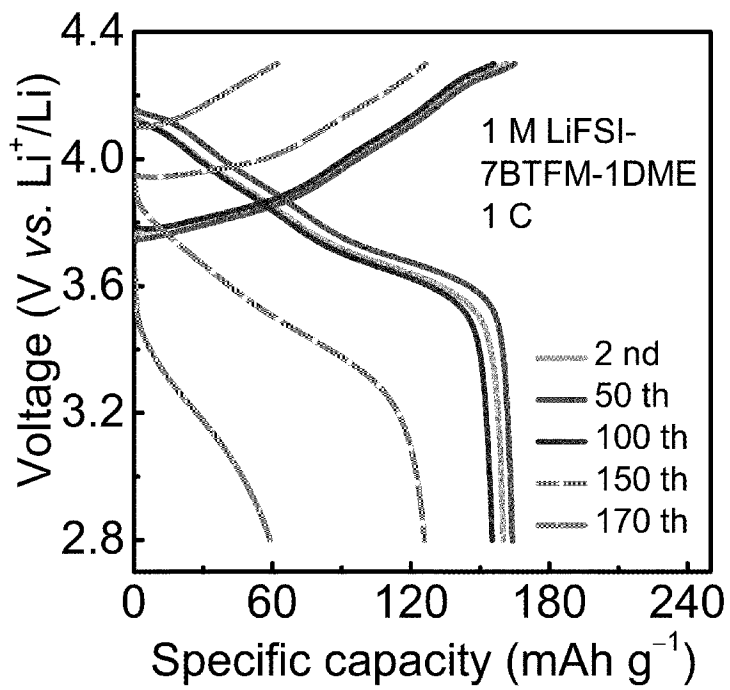
[85]



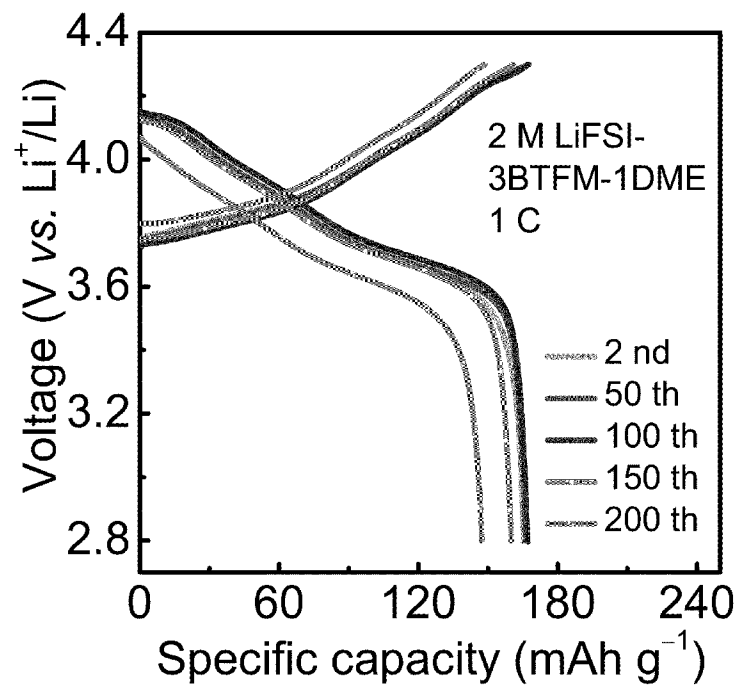
[도19]



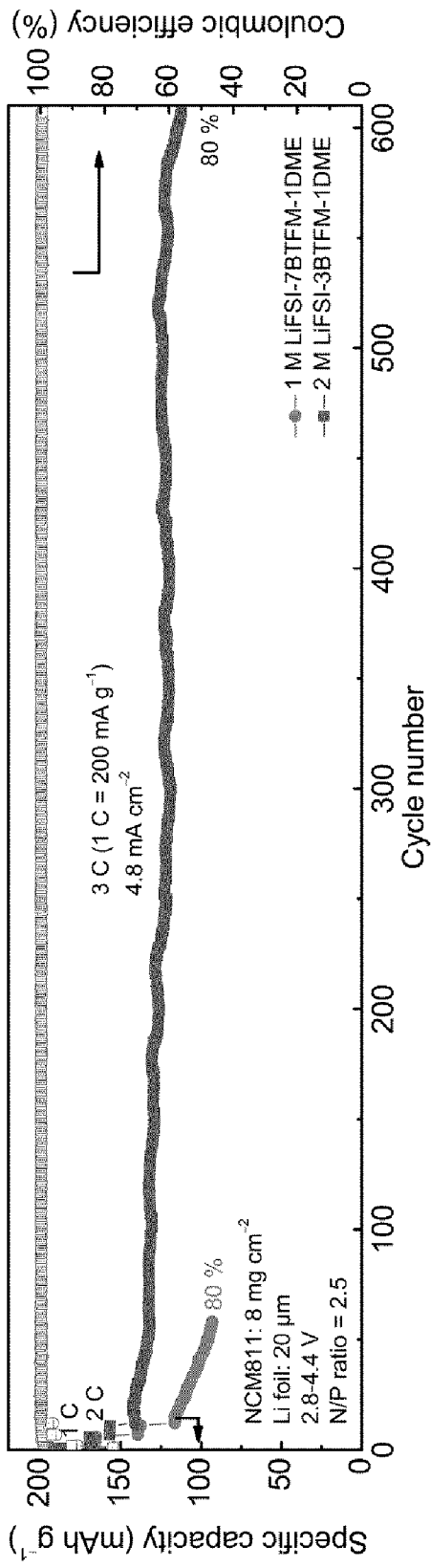
[도20]



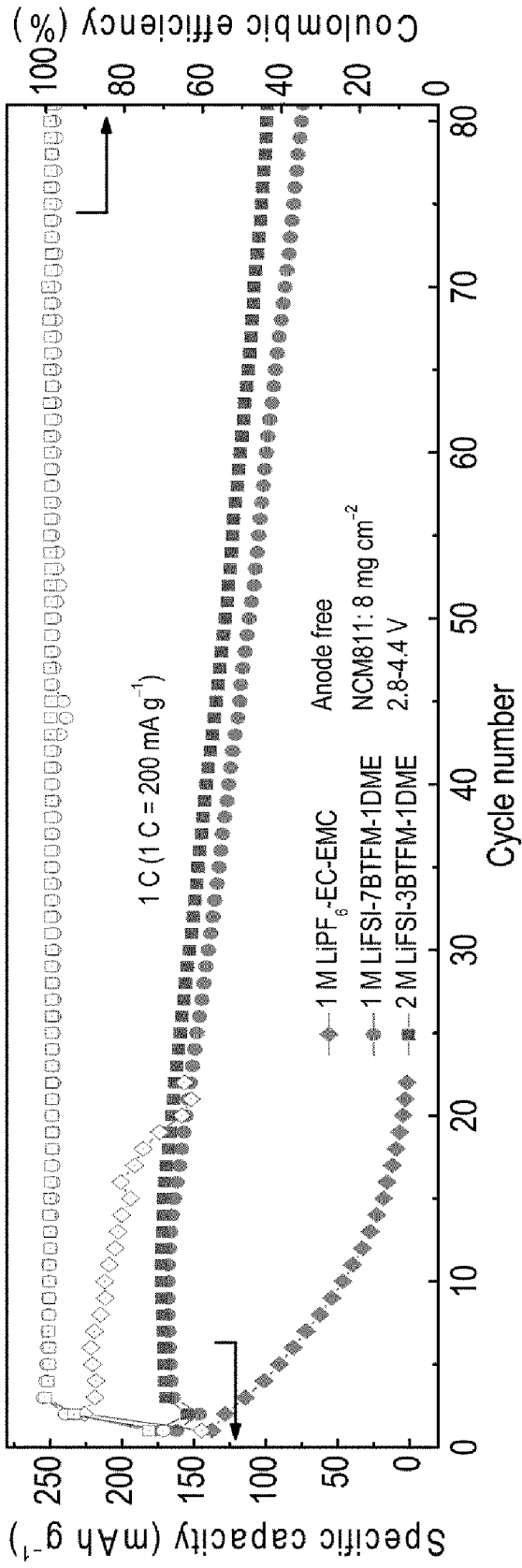
[도21]



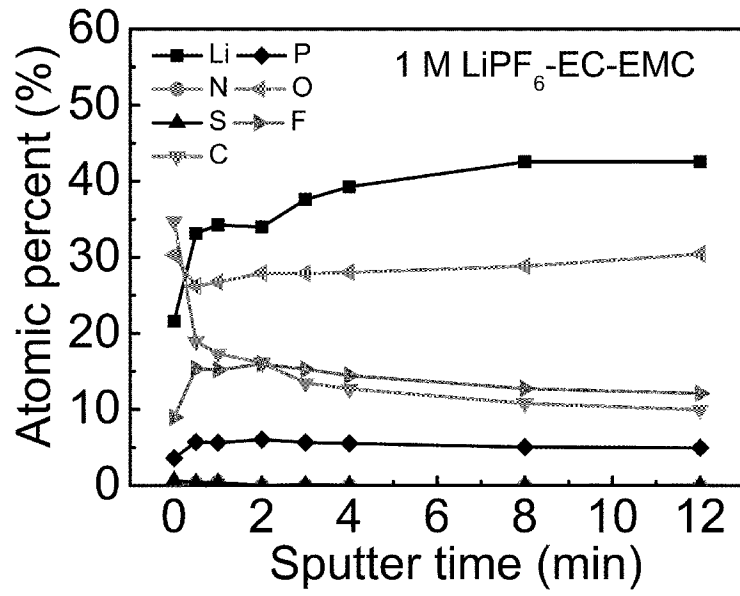
[22]



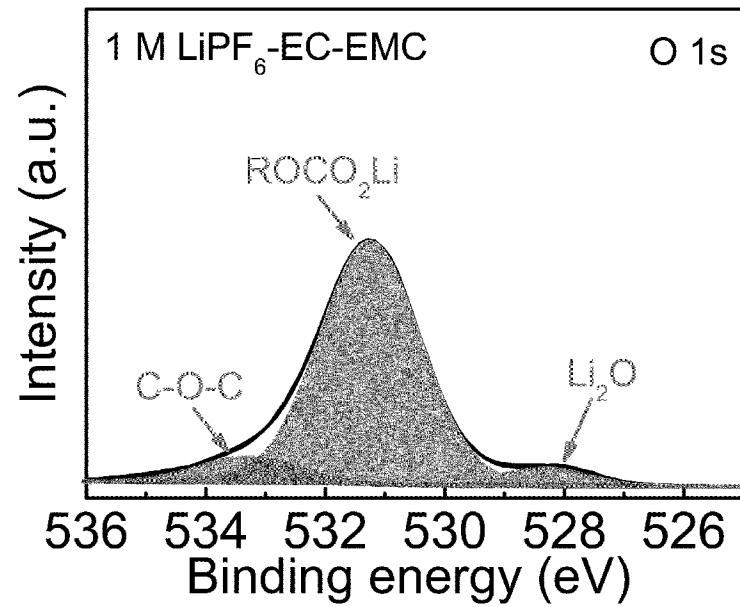
[도23]



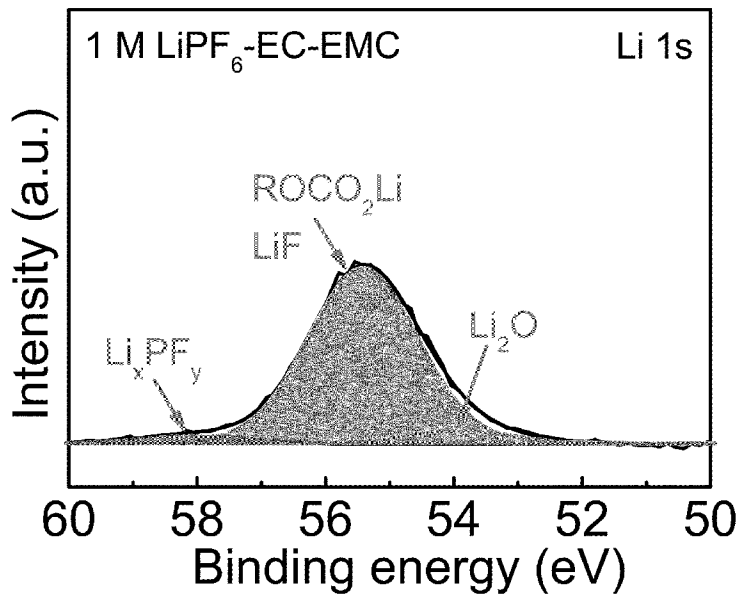
[도24]



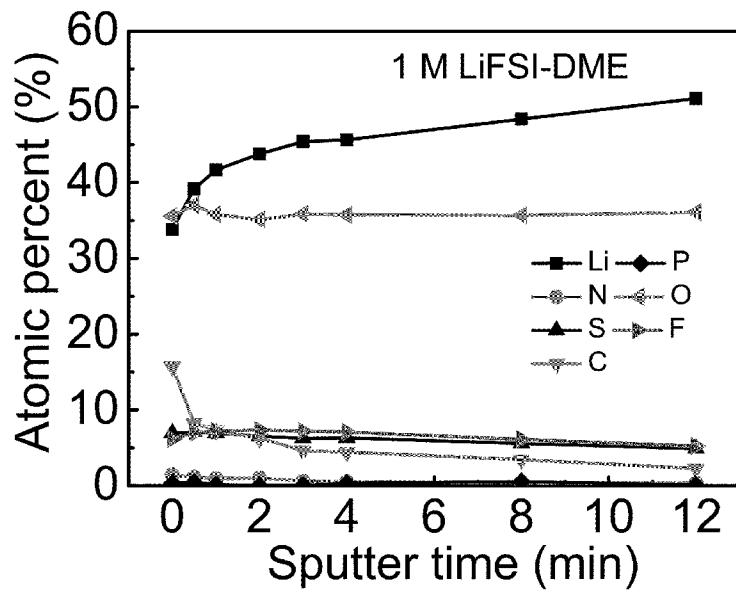
[도25]



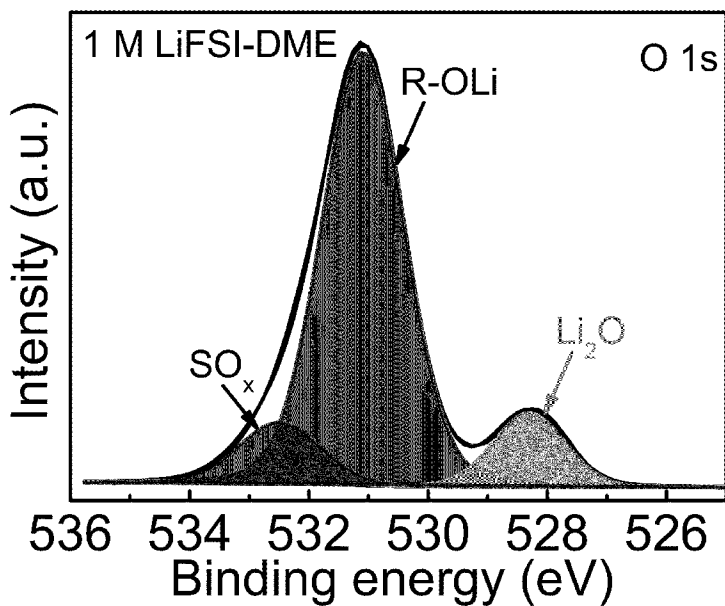
[도26]



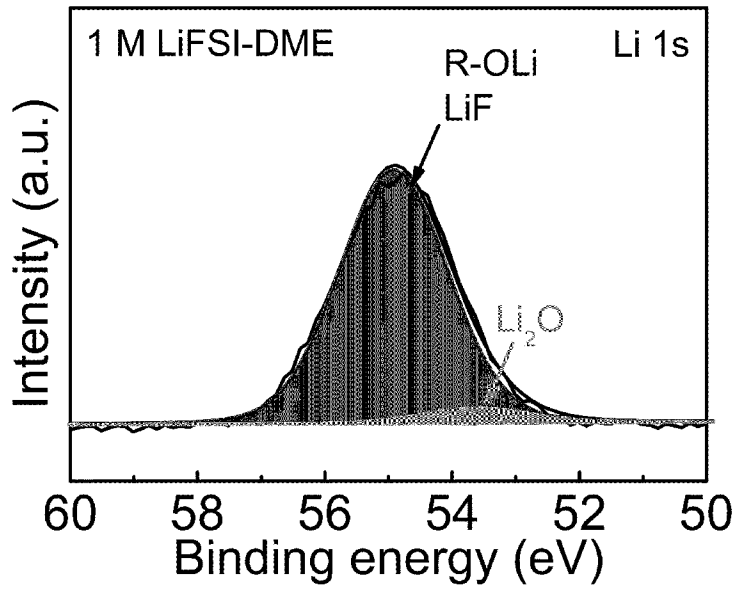
[도27]



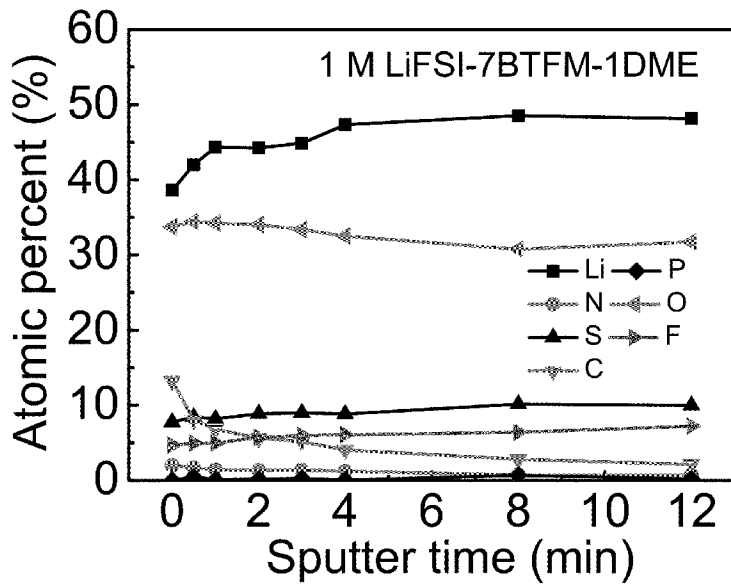
[도28]



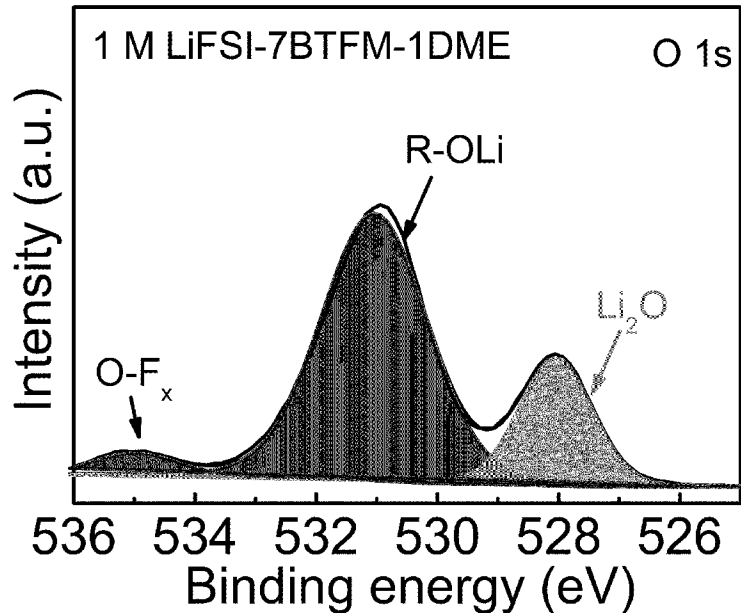
[도29]



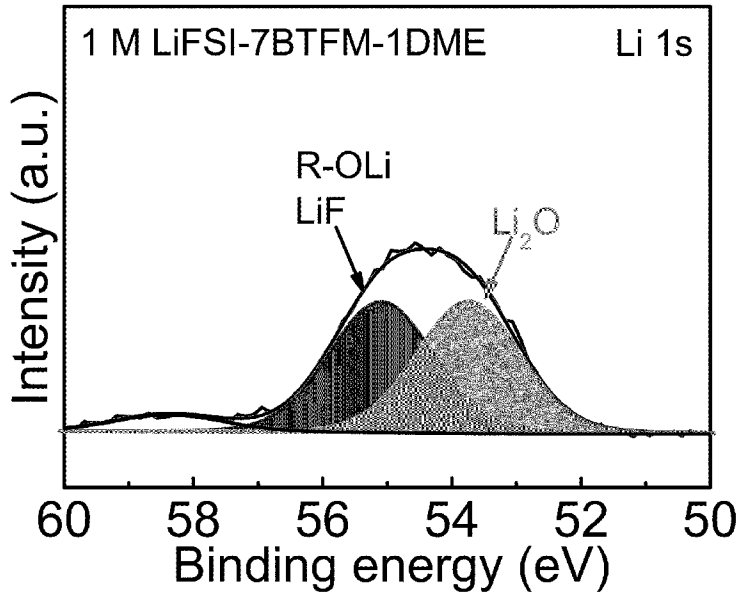
[도30]



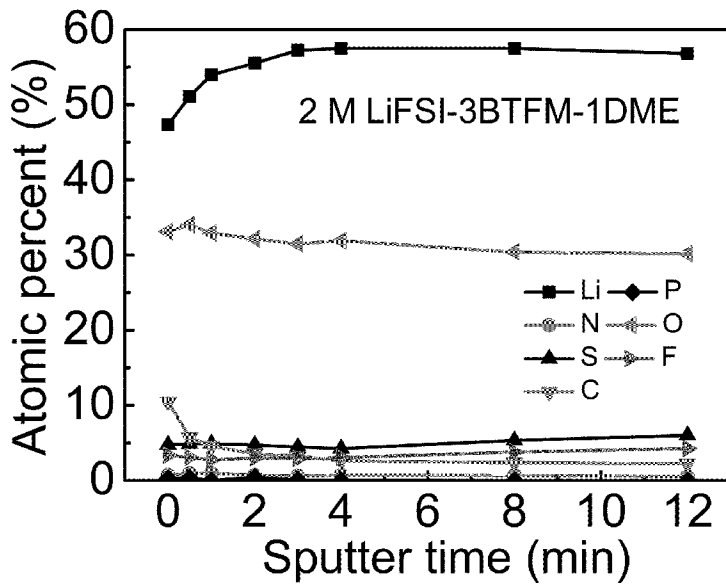
[도31]



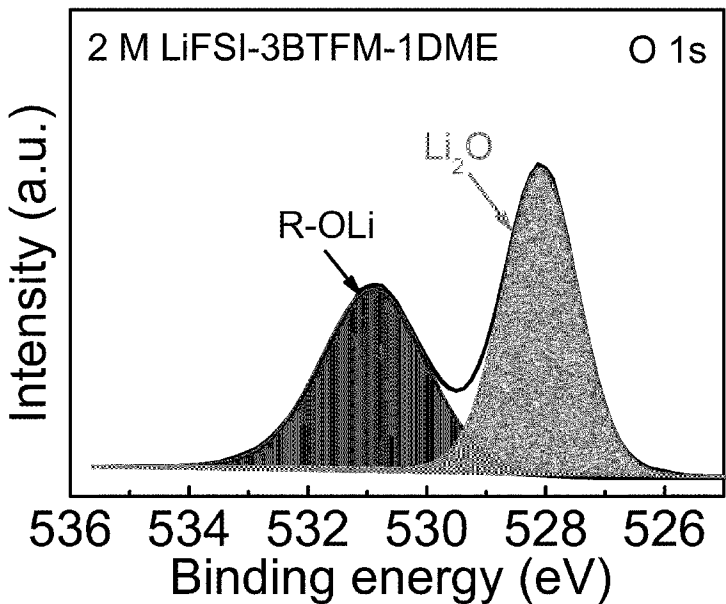
[도32]



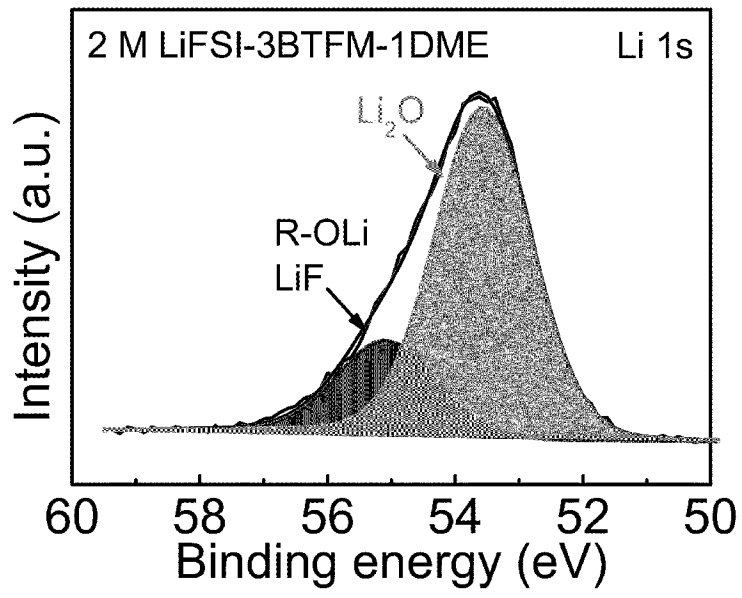
[도33]



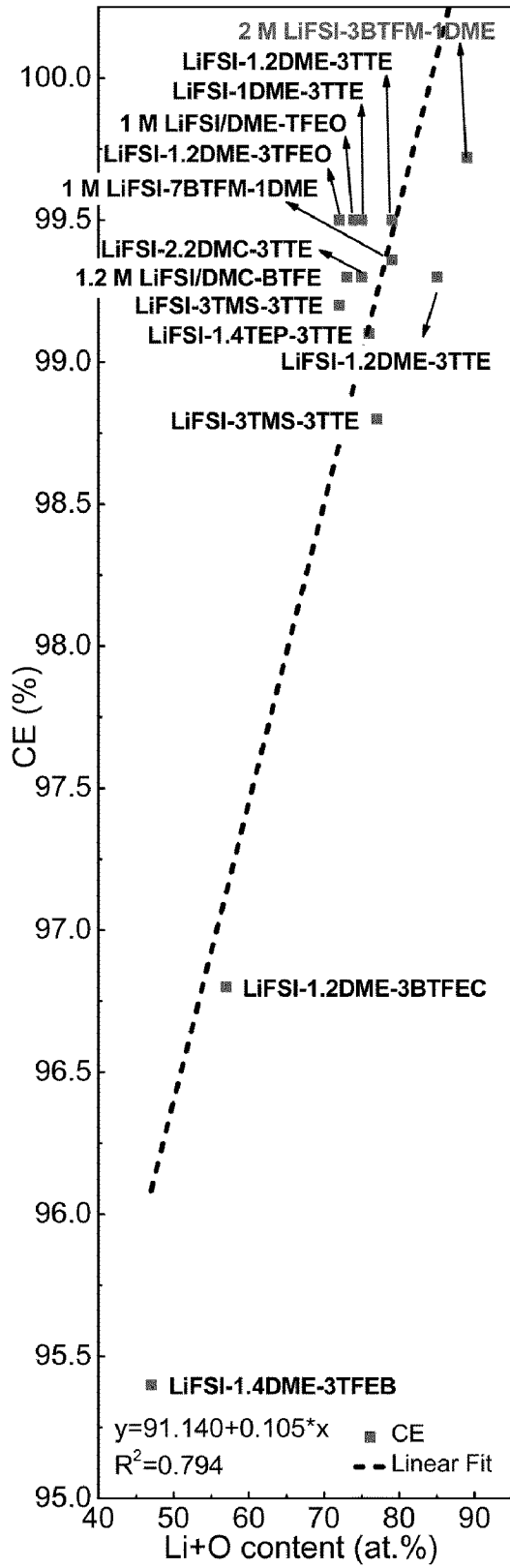
[도34]



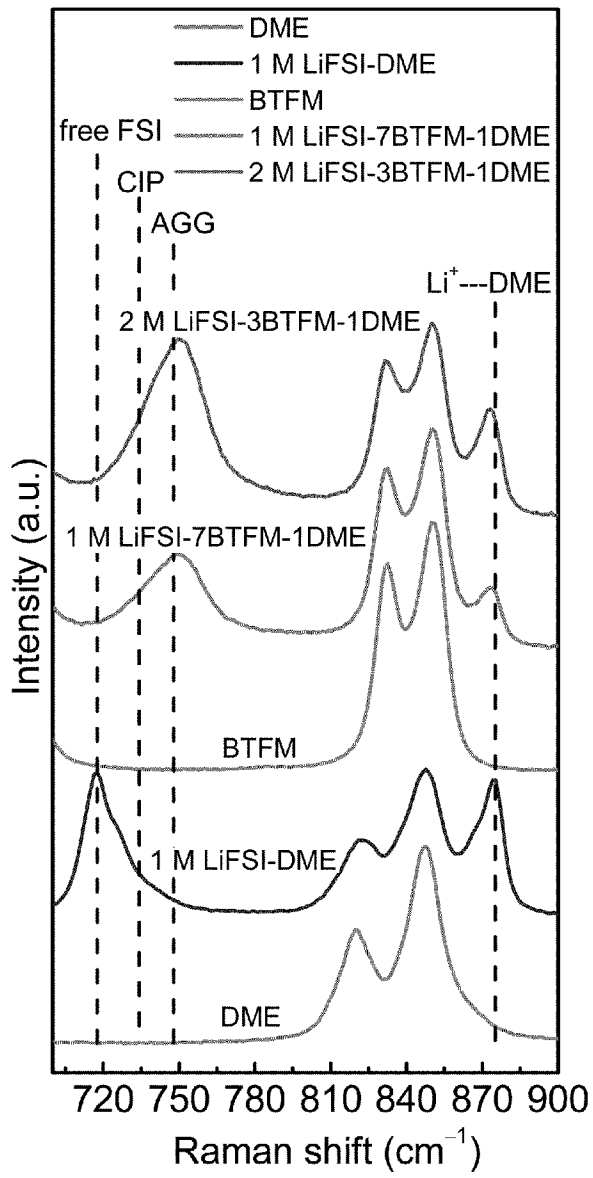
[도35]



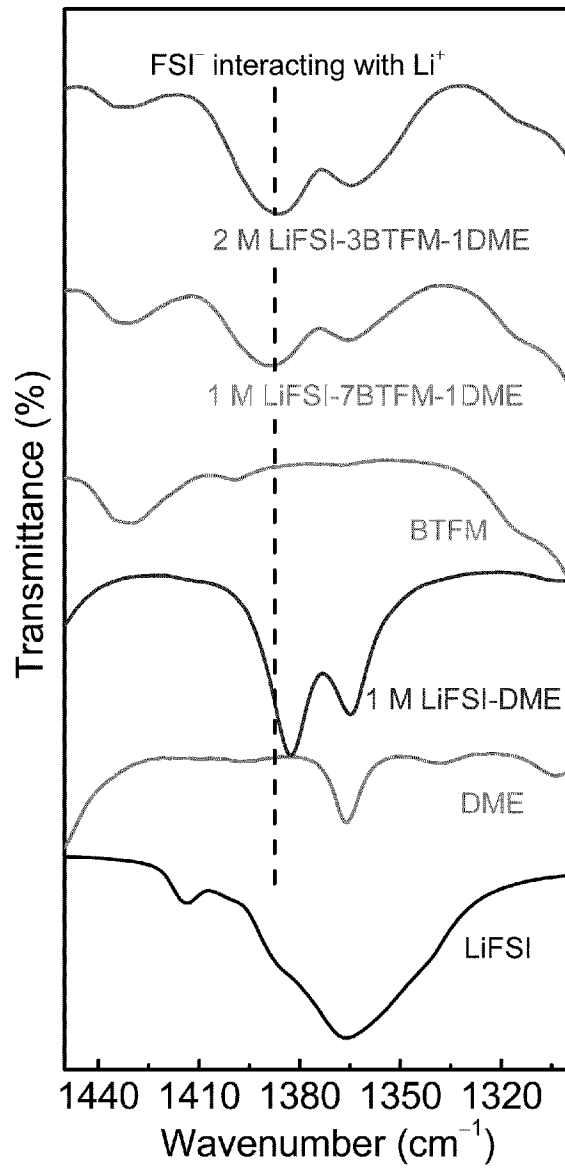
[도36]



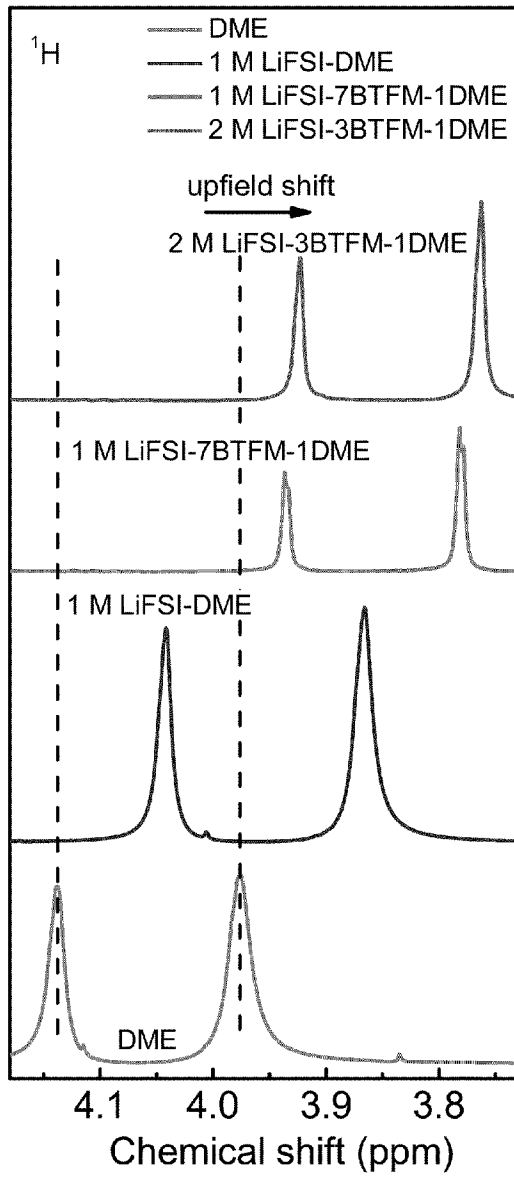
[도37]



[도38]



[도39]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)j		
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); C07C 69/63(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01)		
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: 리튬이온배터리(lithium ion battery), 전해질(electrolyte), 첨가제(additive), 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane, DME)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022-054343 A1 (TERAWATT TECHNOLOGY K.K. et al.) 17 March 2022 (2022-03-17) See claim 1; and paragraphs [0018]-[0021], [0045], [0049], [0057] and [0084].	1-14
A	CN 107394269 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) See entire document.	1-14
A	KR 10-2020-0079123 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 02 July 2020 (2020-07-02) See entire document.	1-14
A	CN 111934017 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 13 November 2020 (2020-11-13) See entire document.	1-14
A	WO 2021-055560 A1 (E3TRIGEN, INC.) 25 March 2021 (2021-03-25) See entire document.	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 13 July 2023		Date of mailing of the international search report 13 July 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/003882

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022-054343	A1	17 March 2022	CN	115989604	A	18 April 2023
				CN	116018696	A	25 April 2023
				CN	116195088	A	30 May 2023
				KR	10-2023-0048114	A	10 April 2023
				KR	10-2023-0052935	A	20 April 2023
				KR	10-2023-0061503	A	08 May 2023
				WO	2022-054279	A1	17 March 2022
				WO	2022-054338	A1	17 March 2022
				WO	2022-215160	A1	13 October 2022

CN	107394269	A	24 November 2017	CN	107394269	B	02 October 2020

KR	10-2020-0079123	A	02 July 2020	KR	10-2147925	B1	25 August 2020

CN	111934017	A	13 November 2020	None			

WO	2021-055560	A1	25 March 2021	EP	4032138	A1	27 July 2022
				JP	2022-549029	A	22 November 2022
				KR	10-2022-0062379	A	16 May 2022
				US	2022-384848	A1	01 December 2022

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); C07C 69/63(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01)		
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: 리튬이온배터리(lithium ion battery), 전해질(electrolyte), 첨가제(additive), 비스(2,2,2-트리플루오로에톡시)메탄(bis(2,2,2-trifluoroethoxy)methane, BTFM), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane, DME)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2022-054343 A1 (TERAWATT TECHNOLOGY K.K. 등) 2022.03.17 청구항 1; 단락 [0018]-[0021], [0045], [0049], [0057], [0084]	1-14
A	CN 107394269 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2017.11.24 전체 문헌	1-14
A	KR 10-2020-0079123 A (울산과학기술원) 2020.07.02 전체 문헌	1-14
A	CN 111934017 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD.) 2020.11.13 전체 문헌	1-14
A	WO 2021-055560 A1 (E3TRIGEN, INC.) 2021.03.25 전체 문헌	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		
국제조사의 실제 완료일 2023년07월13일(13.07.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년07월13일(13.07.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2022-054343 A1	2022/03/17	CN 115989604 A	2023/04/18
		CN 116018696 A	2023/04/25
		CN 116195088 A	2023/05/30
		KR 10-2023-0048114 A	2023/04/10
		KR 10-2023-0052935 A	2023/04/20
		KR 10-2023-0061503 A	2023/05/08
		WO 2022-054279 A1	2022/03/17
		WO 2022-054338 A1	2022/03/17
		WO 2022-215160 A1	2022/10/13
-----	-----	-----	-----
CN 107394269 A	2017/11/24	CN 107394269 B	2020/10/02
-----	-----	-----	-----
KR 10-2020-0079123 A	2020/07/02	KR 10-2147925 B1	2020/08/25
-----	-----	-----	-----
CN 111934017 A	2020/11/13	없음	
-----	-----	-----	-----
WO 2021-055560 A1	2021/03/25	EP 4032138 A1	2022/07/27
		JP 2022-549029 A	2022/11/22
		KR 10-2022-0062379 A	2022/05/16
		US 2022-384848 A1	2022/12/01
		-----	-----