(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 2 월 5 일 (05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/016560 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 2/30 (2006.01) *H01M 2/10* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006896

(22) 국제출원일: 2014 년 7 월 28 일 (28.07.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0089385 2013 년 7 월 29 일 (29.07.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **권지윤 (KWON, Ji Yoon)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김경호 (KIM, Kyoung Ho)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김제영 (KIM, Je Young)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **하희진 (HAH, Hoe Jin)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김일홍 (KIM, Il Hong)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **엄인성 (UHM, In Sung)**; 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 1403 호, Seoul (KR).

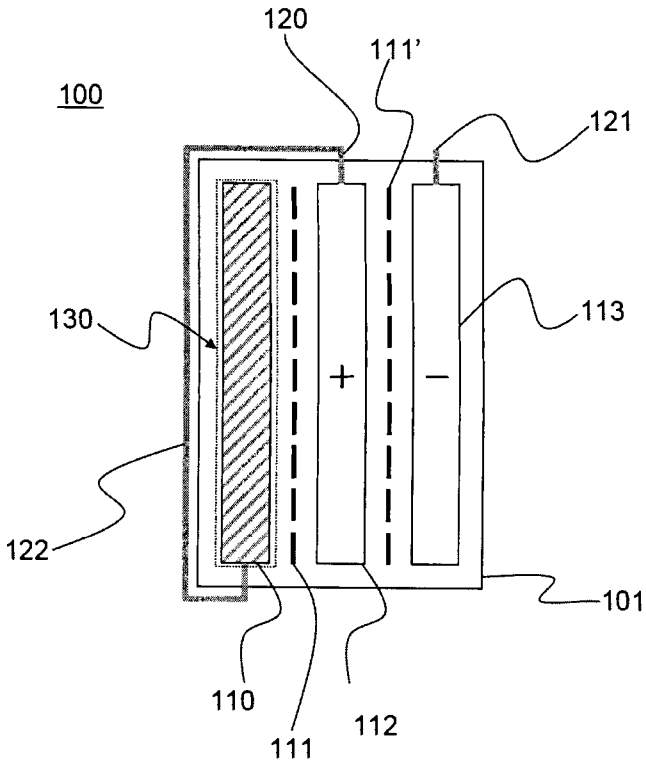
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: NEGATIVE ELECTRODE FOR PREVENTING PRECIPITATION OF MANGANESE AND BATTERY CELL COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 망간 석출을 방지하기 위한 음극 및 이를 포함하는 전지셀



(57) **Abstract**: The present invention provides a battery cell having an electronic assembly and an electrolyte sealed within a battery case thereof, the electronic assembly comprising: at least one positive electrode to which a positive electrode terminal is connected; at least one first negative electrode to which a first negative electrode terminal is connected; at least one second negative electrode to which a second negative electrode terminal is connected; and separation films which are interposed between the positive electrode and the first negative electrode or the second negative electrode, or between the positive electrode and the first negative electrode or the second negative electrode and between the first negative electrode and the second negative electrode, respectively.

(57) **요약서**: 본 발명은 양극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 양극들; 제 1 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 1 음극들; 제 2 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 2 음극들; 및 양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이, 또는 양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이 및 제 1 음극과 제 2 음극 사이에 각각 개재되어 있는 분리막들을 포함하는 전극조립체가 전해액과 함께 전지케이스의 내부에 밀봉되어 있는 것을 특징으로 하는 전지셀를 제공한다.

WO 2015/016560 A1

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 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 망간 석출을 방지하기 위한 음극 및 이를 포함하는 전지셀

기술분야

[1] 본 발명은 망간 석출을 방지하기 위한 음극 및 이를 포함하는 전지셀에 관한 것이다.

배경기술

[2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[3] 이러한 리튬 이차전지로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물($LiCoO_2$)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 $LiMnO_2$, 스피넬 결정구조의 $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물($LiNiO_2$)의 사용도 고려되고 있다.

[4] 특히, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 망간 함유 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점 뿐만 아니라, 고용량의 리튬 이차전지 제조가 가능하여, 근래 리튬 이차전지의 양극 활물질로 주목 받고 있다.

[5] 그러나, 리튬 망간 함유 산화물은 양극에 적용될 경우, 리튬 이차전지의 사이클이 계속됨에 따라 리튬 망간 함유 산화물의 Mn^{3+} 이온이 Mn^{2+} 및 Mn^{4+}로 분해되어 양극의 용량 저하가 심각하고, 특히, Mn^{2+}는 전해액에 녹아 전위가 더 낮은 음극에서 석출되면서 전해액을 분해하므로 사이클 특성이 급격히 저하되는 단점을 가지고 있다.

[6] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[8] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, Mn^{2+}의 석출을 유도하는 별도의 제 2 음극을 포함하고 있어, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

[9] 따라서, 본 발명에 따른 전지셀은 양극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 양극들;

[10] 제 1 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 1 음극들;

[11] 제 2 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 2 음극들; 및

[12] 양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이, 또는 양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이 및 제 1 음극과 제 2 음극 사이에 각각 개재되어 있는 분리막들을 포함하는 전극조립체가 전해액과 함께 전지케이스의 내부에 밀봉되어 있는 것을 특징으로 한다.

[13] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 제 2 음극들은, 전지셀의 활성화 과정에서 제 2 음극 단자 및 양극 단자를 통해 상기 양극들과 전기적으로 연결되는 구조일 수 있다.

[14] 일반적으로, Mn^{2+} 가 음극에서 석출되는 것은 전지셀 내부에 형성되어 있는 전기화학적인 구배가 이루어지기 때문이다. 만약 Mn^{2+} 이 반응하는 전압 이하로 전기화학적인 구배를 형성하면, Mn^{2+} 의 대부분은 양극에 다시 석출될 수 있다.

[15] 특히, 양극은 Li/Li^+ 대비 4.65 V까지 충전(Li extraction)될 수 있고, Mn^{2+} 는 Li/Li^+ 대비 약 1.86 V 이하 전압에서 석출(deposition)되므로, Mn^{2+} 의 석출을 유도하기 위해서는 제 2 음극의 전압은 1.86 V이하일 수 있다.

[16] 그러나, 제 2 음극이 1 V이하의 저전압을 가지는 경우에는, Mn^{2+} 뿐만 아니라, Li^+ 이 제 2 음극에 석출될 수 있고, 전해액이 환원되어, 전해액 분해반응이 촉진될 수 있다. 따라서, 전해액의 분해반응 없이, 리튬이 석출 되지 않으면서, Mn 만 석출되도록, 제 2 음극은 1.86 V 이하 내지 1 V 이상의 전압을 가질 수 있다.

[17] 이 경우, 양극과 제 2 음극 사이에는 Li/Li^+ 대비 약 2.8 V 내지 3.65 V의 전기화학적인 구배가 형성되며, 전지셀의 활성화 과정 시, 제 2 음극을 양극과 연결하여 Mn^{2+} 이 제 2 음극에 석출되도록 유도하여, 초기의 Mn^{2+} 상당량을 제 2 음극에 석출시킬 수 있다.

[18] 따라서, 상기 제 2 음극은 초기 활성화 과정에서 Mn^{2+} 의 농도를 감소시키는 희생전극에 해당하며, 상기 활성화 과정은 Li/Li^+ 대비 2.8 V 내지 3.65 V 의 전위에서 이루질 수 있다.

[19] 하나의 비제한적인 예에서, 상기한 양극과 제 2 음극의 활성화 과정 이후에, 상기 제 1 음극들은, 전지셀의 작동시 제 1 음극 단자 및 양극 단자를 통해 상기 양극들과 전기적으로 연결될 수 있다.

[20] 이 경우에, 표면에 상당량의 Mn^{2+} 이 석출된 제 2 음극은 더 이상 전기화학적인 구배를 형성하지 못하므로, 양극과 제 1 음극 단자사이의 전기화학적 구배에도 Mn^{2+} 이 반응할 가능성이 현저히 낮아진다.

[21] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 제 2 음극들의 위치는 크게 제한되는 것은 아니며, 일반적으로 양극과 제 2 음극의 활성화 과정 이후에, 양극과 제 1 음극이 전기적으로 연결되면, 리튬 이온의 이동 경로가 단축되도록 위치시킬 수 있다.

[22] 구체적으로, 제 2 음극들은 양극과 제 1 음극 사이 및 전극조립체의 최외각에 선택적으로 위치할 수 있다.

[23] 또한, 상기 전극조립체에 포함되는 제 2 음극들의 개수는 양극들의 개수보다

적거나, 동일하도록 구성할 수 있다.

[24] 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 상호간 전기적 연결 및 단락을 용이하게 하도록 전지케이스의 외부로 돌출된 구조일 수 있다.

[25] 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 전지케이스의 외부에서 전지케이스의 외주면을 감싸는 형태로 서로 접촉하지 않는 범위에서 형성될 수 있다.

[26] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 전극 탭 또는 전극 리드일 수 있다.

[27] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 양극들, 제 1 음극들, 및 제 2 음극들은 전극 집전체의 일면 또는 양면에 전극 활물질을 포함하는 전극 합제가 도포될 수 있다.

[28] 상기 집전체의 하나의 예로서, 상기 제 2 음극들의 전극 집전체는 메쉬(mesh) 형상의 다공성 금속일 수 있다. 따라서, 제 2 음극들이 양극과 제 1 음극 사이에 위치하더라도, 제 2 음극들의 메쉬 형상의 다공성 금속 전극 집전체는 양극과 제 1 음극 사이를 이동하는 리튬 이온의 이동성 보장할 수 있으므로 바람직하다.

[29] 상기 집전체의 또 다른 예로서, 상기 양극들, 제 1 음극들, 및 제 2음극들의 전극 집전체는 메쉬(mesh) 형상의 다공성 금속일 수 있다.

[30] 상기 다공성 금속은 전기전도도가 높은 물질이라면 크게 한정되지 않으나, 상세하게는 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 그것의 합금일 수 있으며, 이것들만으로 한정되는 것은 아니다.

[31] 한편, 상기 양극들의 전극 활물질은, 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[32] $Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

[33] 상기 식에서,

[34] M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

[35] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

[36] $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$이다.

[37]

[38] $(1-x)LiM'O_{2-y}A_y - xLi_2MnO_{3-y'}A_{y'}$ 2)

[39] 상기 식에서,

[40] M'은 Mn_aM_b이고;

[41] M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

[42] A는 PO_4, BO_3, CO_3, F 및 NO_3의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

[43] $0 < x < 1$, $0 < y \leq 0.02$, $0 < y' \leq 0.02$, $0.5 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $a + b = 1$이다.

[44] 상기 제 1 음극들 및 제 2 음극들의 전극 활물질은, 탄소계 물질, 및/또는 Si을 포함할 수 있다.

[45] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 전지케이스는 수지층과 금속층을 포함하는 라미네이트 시트로 이루어질 수 있다.

[46] 하나의 비제한적인 예에서, 상기 전지셀은 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.

[47] 본 발명은, 상기 전지셀을 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[48] 이 때, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[49] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 전지셀의 모식도이다;

[50] 도 2는 도 1의 전지셀이 활성화 과정 이후, 작동되는 전지셀의 모식도이다;

[51] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전지셀의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[52] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[53]

[54] 도 1에는 본 발명의 하나의 실시예 따른 전지셀을 모식적으로 도시하고 있고, 도 2에는 도 1의 전지셀이 활성화 과정 이후, 작동되는 전지셀을 모식적으로 도시하고 있다.

[55] 이들 도면을 참조하면, 전지셀(100)은 전극조립체의 최외각에 위치한 제 2 음극(110), 양극(112) 및 제 1 음극(113)의 사이에 분리막(111, 111')이 개제된 상태로 전지케이스(101) 내부에 장착되어 있다.

[56] 전지셀(100)은 제 2 음극(110)이 제 2 음극 단자(122)를 통해 양극(112)의 양극 단자(120)와 전기적으로 연결된 상태에서 활성화 과정을 수행한다. 이 과정에서, 양극(112)은 약 4.65 V의 전위를 나타내고, 제 2 음극은 약 1.86 V를 나타내고, 양극(112)과 제 2 음극(110) 사이에 약 2.8 V의 전기화학적 구배가 형성되며 제 2 음극(110)의 표면에 석출된다. 나아가, 활성화 과정이 지속될수록 석출되는 Mn^{2+}은 제 2 음극 표면에 망간 층을 형성한다.

[57] 그 후, 전지셀(100')은 제 2 음극 단자(122)와 양극 단자(120)와 전기적 연결을 차단한 상태에서, 양극 단자(120)와 제 1 음극 단자(121)를 전기적으로 연결 시켜 전지셀(100')을 작동 시키고, 제 2 음극(110)은 더 이상 양극(111)과 전기적으로 연결되지 않으므로, 전기화학적 구배가 형성되지 않아, Mn^{2+}의 석출은 중단되며, 상당량의 Mn^{2+}이 전지셀(100') 내부에서 고갈되었으므로, 제 1 음극(121)으로의 Mn^{2+}의 석출은 실질적으로 발생하지 않는다.

[58] 도 3에는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른, 전지셀을 모식적을 도시하고 있다.

[59] 도 3을 참조하면, 전지셀(200)은 양극들(201, 202), 제 1 음극들(203, 204) 및 제 2 음극들(210, 211)이 분리막(220)을 개제한 상태로 전지 케이스(230) 내부에 장착되어 있다.

[60] 양극들(201, 202)과 제 2 음극들(210, 211) 사이에 전기화학적 구배가 형성되는 활성화 과정에서, 양극들(201, 202)에서 발생된 망간이온이 제 2 음극들(210, 211)로 이동하게 되며, 이 때, 망간 이온의 이동 경로상에 제 1 음극(203, 204)들이 존재할 경우, 망간 이온이 제 1 음극(203, 204)들에 물리적으로 흡착되거나, 망간 이온의 이동 경로가 연장되어 이온의 이동성이 저하될 수 있으므로, 제 2 음극들(210, 211)은 각각의 양극들(201, 202)과 근접한 위치에 배치될 수 있다.

[61] 이와 관련하여, 본 발명의 또 다른 실시예를 도시한 도 3에서 제 2 음극(211)은 양극(201)에 근접한 전극조립체의 최외각에 배치되어 있고, 또 다른 제 2 음극(210)은 양극(202)과 제 1 음극(204)의 사이에 배치되어 있다.

[62] 또한, 양극(202)과 제 1 음극(204)의 사이에 배치되는 제 2 음극(210)은 활성화 과정 이후에, 양극(202)과 제 1 음극 사이(204)를 이동하는 리튬이온의 이동성을 제한하지 않도록, 제 2 전극(210)상에 이온 통로(230)가 형성될 수 있다. 상기 이온통로(230)는 미세기공 또는 관통구일 수 있다.

[63] 상기 제 2 음극들(210, 211)은 양극(201, 202)의 개수와 동일한 개수로 구성되어 있다.

[64] 한편, 본 발명에 따른 전지셀은 전극 활물질을 포함하는 전극 합제가 전극 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 한다.

[65] 하나의 구체적인 예에서, 상기 전극은 양극일 수 있다.

[66] 일반적으로, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물인 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다.

[67] 상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물 외에, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[68] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극

집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[69] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[70] 한편, 탄성을 갖는 흑연계 물질이 도전재로 사용될 수 있고, 상기 물질들과 함께 사용될 수도 있다.

[71] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[72] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[73] 한편, 상기 전지셀은 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지를 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

[74] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극에 개재되는 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며, 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 설명한다.

[75] 상기 음극은 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충진제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[76] 상기 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si,

주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq1$; $1\leq y\leq3$; $1\leq z\leq8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있고, 상세하게는 탄소계 물질 및/또는 Si을 포함할 수 있다.

[77] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[78] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[79] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[80] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[81] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

[82] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$,

$LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[83] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[84] 또한, 상기 리튬염 함유 비수 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[85] 하나의 구체적인 예에서, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[86] 본 발명은, 상기 전지셀을 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[87] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[88]

[89] 이상 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[90] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전지셀은, 전지셀의 활성화 과정에서 제 2 음극을 통해 상당량의 Mn^{2+} 의 석출을 유도한 후, 양극과 제 1 음극을 전기적으로 연결하므로, 제 1 음극을 이용하는 실제 전지셀 작동에서는,

Mn^{2+} 로 인한 사이클 특성 저하가 근본적으로 제거되어, 소망하는 전지셀 성능을 발현할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 양극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 양극들;
제 1 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 1 음극들;
제 2 음극 단자가 연결되어 있는 하나 이상의 제 2 음극들; 및
양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이, 또는 양극과 제 1 음극 또는 제 2 음극 사이 및 제 1 음극과 제 2 음극 사이에 각각 개재되어 있는 분리막들을 포함하는 전극조립체가 전해액과 함께 전지케이스의 내부에 밀봉되어 있는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 제 2 음극들은, 전지셀의 활성화 과정에서 제 2 음극 단자 및 양극 단자를 통해 상기 양극들과 전기적으로 연결되는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 활성화 과정은 Li/Li^+ 대비 2.8 V 내지 3.65 V 의 전위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 제 1 음극들은, 전지셀의 작동시 제 1 음극 단자 및 양극 단자를 통해 상기 양극들과 전기적으로 연결되는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 제 2 음극들은 양극과 제 1 음극 사이 및 전극조립체의 최외각에 선택적으로 위치하는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 전극조립체에 포함되는 제 2 음극들의 개수는 양극들의 개수보다 적거나, 동일한 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 전지케이스의 외부로 돌출된 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 전지케이스의 외부에서 전지케이스의 외주면을 감싸는 형태로 서로 접촉하지 않는 범위에서 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 양극 단자, 제 1 음극 단자, 및 제 2 음극 단자는 전극 탭 또는 전극 리드인 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 양극들, 제 1 음극들, 및 제 2 음극들은 전극 집전체의 일면 또는 양면에 전극 활물질을 포함하는 전극 합제가 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 제 2 음극들의 전극 집전체는 메쉬(mesh) 형상의 다공성 금속인 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 12] 제 10 항에 있어서, 상기 양극들, 제 1 음극들, 및 제 2음극들의 전극 집전체는 메쉬(mesh) 형상의 다공성 금속인 것을 특징으로 하는

전지셀.

[청구항 13] 제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 다공성 금속은 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 그것의 합금인 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 14] 제 10 항에 있어서, 상기 양극들의 전극 활물질은, 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지셀:

$Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z$ (1)

상기 식에서,

M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

$0.9\leq x\leq 1.2$, $0<y<2$, $0\leq z<0.2$이다.

$(1-x)LiM'O_{2-y}A_y - xLi_2MnO_{3-y'}A_{y'}$ (2)

상기 식에서,

M'은 Mn_aM_b이고;

M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

A는 PO_4, BO_3, CO_3, F 및 NO_3의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

$0<x<1$, $0<y\leq 0.02$, $0<y'\leq 0.02$, $0.5\leq a\leq 1.0$, $0\leq b\leq 0.5$, $a + b = 1$이다.

[청구항 15] 제 10 항에 있어서, 상기 제 1 음극들 및 제 2 음극들의 전극 활물질은, 탄소계 물질, 및/또는 Si을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 16] 제 1 항에 있어서, 상기 전지케이스는 수지층과 금속층을 포함하는 라미네이트 시트로 이루어진 것을 특징으로 하는 전지셀.

[청구항 17] 제 1 항에 있어서, 상기 전지셀은 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지인 것을 특징으로 하는 전지셀.

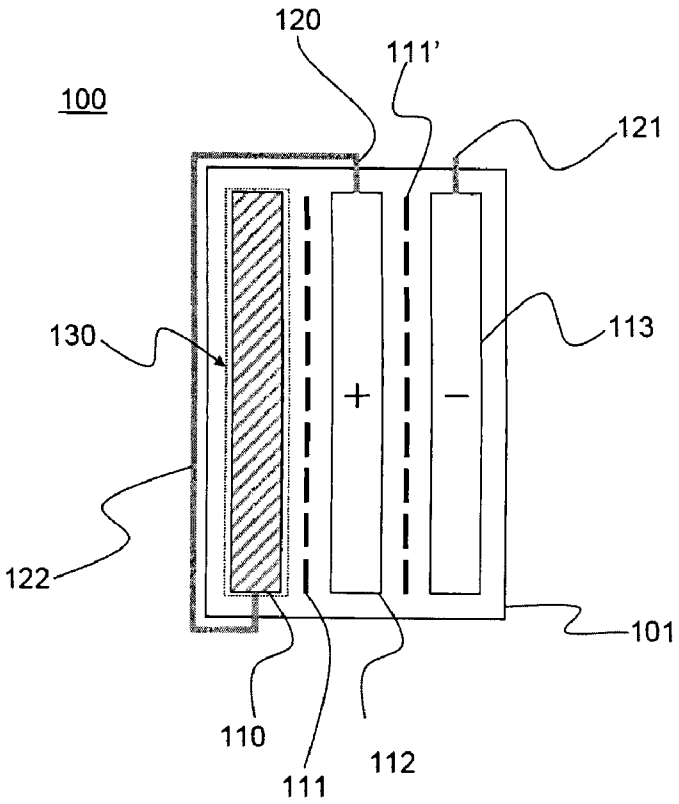
[청구항 18] 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 하나에 따른 전지셀을 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

[청구항 19] 제 18 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

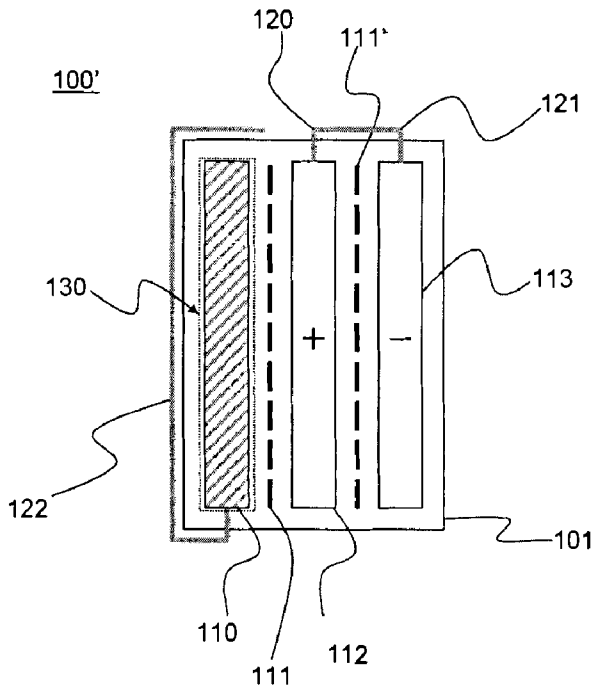
[청구항 20] 제 19 항에 따른 전지팩을 전원으로 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

[청구항 21] 제 20 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

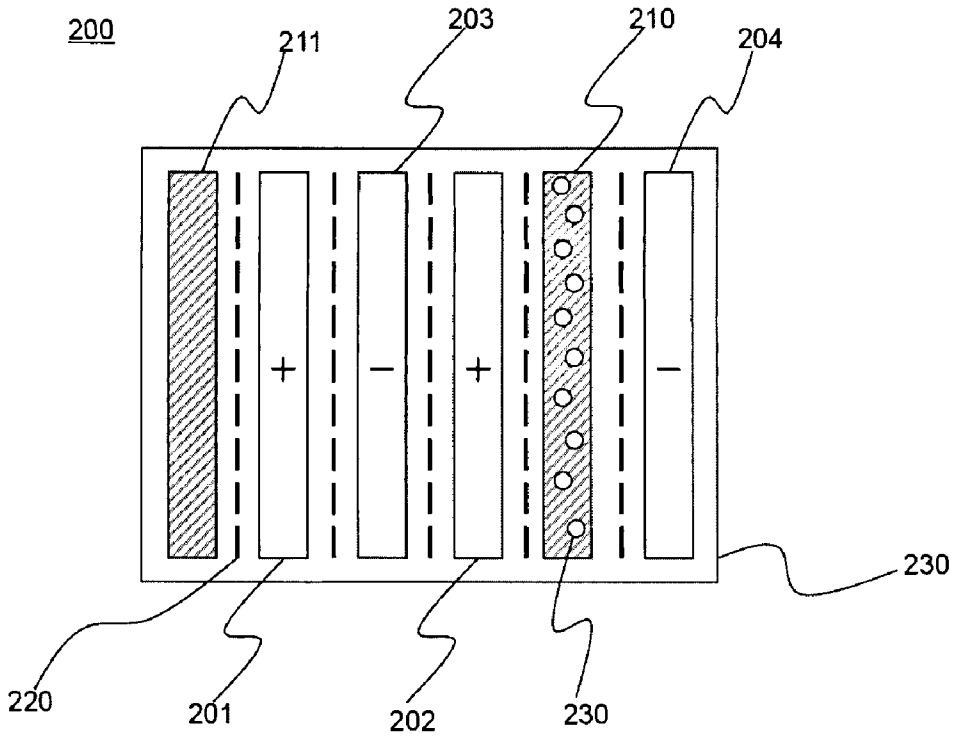
[Fig. 1]


120
111'
100
121
130
113
+
−
122
101
110
111
112

[Fig. 2]


120
111'
100'
121
130
113
+
−
122
101
110
111
112

[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/006896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/04(2006.01)i, H01M 2/30(2006.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)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 10/04; H01M 2/16; H01M 10/42; H01M 4/38; H01M 2/30; H01M 2/34; H01M 2/20; H01M 2/10; H01M 4/02; H01M 4/505

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: manganese, eduction, cathode, terminal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-228118 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 November 2011 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0009]-[0023], [0034]-[0036]; and figures 1-3, 7-9.	1-21
Y	US 2010-0009245 A1 (HOWARD, William G. et al.) 14 January 2010 See abstract; claims 1-30; paragraphs [0033]-[0087]; and figures 2-13.	1-21
A	JP 2003-297341 A (NEC CORPORATION) 17 October 2003 See abstract; claims 1-16; paragraphs [0011]-[0069]; and figures 1-2.	1-21
A	JP 2003-331813 A (SONY CORPORATION) 21 November 2003 See claims 1-9; paragraphs [0007]-[0025]; and figures 1-5.	1-21
A	KR 10-2007-0118715 A (LG CHEM. LTD.) 18 December 2007 See abstract; claims 1-10; paragraphs [15]-[58]; and figures 5-6.	1-21

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 OCTOBER 2014 (30.10.2014)	**30 OCTOBER 2014 (30.10.2014)**
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. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2014/006896

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-228118 A	10/11/2011	NONE	
US 2010-0009245 A1	14/01/2010	EP 1805831 A2	11/07/2007
		EP 1805831 B1	10/09/2014
		US 2006-0093871 A1	04/05/2006
		US 2006-0093872 A1	04/05/2006
		US 2006-0093918 A1	04/05/2006
		US 2006-0093923 A1	04/05/2006
		US 2009-0286158 A1	19/11/2009
		US 2010-0015528 A1	21/01/2010
		US 2010-0076523 A1	25/03/2010
		US 2011-0133699 A1	09/06/2011
		US 7582387 B2	01/09/2009
		US 7641992 B2	05/01/2010
		US 7642013 B2	05/01/2010
		US 7662509 B2	16/02/2010
		US 7794869 B2	14/09/2010
		US 7803481 B2	28/09/2010
		US 7858236 B2	28/12/2010
		US 7883790 B2	08/02/2011
		WO 2006-050023 A2	11/05/2006
		WO 2006-050023 A3	21/12/2006
		WO 2006-050100 A2	11/05/2006
		WO 2006-050100 A3	23/08/2007
JP 2003-297341 A	17/10/2003	JP 04078864 B2	23/04/2008
JP 2003-331813 A	21/11/2003	NONE	
KR 10-2007-0118715 A	18/12/2007	CN 101501919 A	05/08/2009
		CN 101501919 B	29/02/2012
		JP 2009-540523 A	19/11/2009
		JP 2012-134165 A	12/07/2012
		KR 10-0874387 B1	18/12/2008
		US 2010-0190081 A1	29/07/2010
		US 2012-0121964 A1	17/05/2012
		US 8119274 B2	21/02/2012
		US 8383262 B2	26/02/2013
		WO 2007-145441 A1	21/12/2007

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/006896

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/04(2006.01)i, H01M 2/30(2006.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/04; H01M 2/16; H01M 10/42; H01M 4/38; H01M 2/30; H01M 2/34; H01M 2/20; H01M 2/10; H01M 4/02; H01M 4/505

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: 망간, 석출, 음극, 단자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2011-228118 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2011.11.10 요약; 청구항 1-3; 단락 [0009]-[0023], [0034]-[0036]; 및 도면 1-3, 7-9 참조.	1-21
Y	US 2010-0009245 A1 (HOWARD, WILLIAM G. 외 2명) 2010.01.14 요약; 청구항 1-30; 단락 [0033]-[0087]; 및 도면 2-13 참조.	1-21
A	JP 2003-297341 A (NEC CORPORATION) 2003.10.17 요약; 청구항 1-16; 단락 [0011]-[0069]; 및 도면 1-2 참조.	1-21
A	JP 2003-331813 A (SONY CORPORATION) 2003.11.21 청구항 1-9; 단락 [0007]-[0025]; 및 도면 1-5 참조.	1-21
A	KR 10-2007-0118715 A (주식회사 엘지화학) 2007.12.18 요약; 청구항 1-10; 단락 [15]-[58]; 및 도면 5-6 참조.	1-21

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"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
2014년 10월 30일 (30.10.2014)	2014년 10월 30일 (30.10.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
신주철
전화번호 +82-42-481-8656

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/006896

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-228118 A	2011/11/10	없음	
US 2010-0009245 A1	2010/01/14	EP 1805831 A2	2007/07/11
		EP 1805831 B1	2014/09/10
		US 2006-0093871 A1	2006/05/04
		US 2006-0093872 A1	2006/05/04
		US 2006-0093918 A1	2006/05/04
		US 2006-0093923 A1	2006/05/04
		US 2009-0286158 A1	2009/11/19
		US 2010-0015528 A1	2010/01/21
		US 2010-0076523 A1	2010/03/25
		US 2011-0133699 A1	2011/06/09
		US 7582387 B2	2009/09/01
		US 7641992 B2	2010/01/05
		US 7642013 B2	2010/01/05
		US 7662509 B2	2010/02/16
		US 7794869 B2	2010/09/14
		US 7803481 B2	2010/09/28
		US 7858236 B2	2010/12/28
		US 7883790 B2	2011/02/08
		WO 2006-050023 A2	2006/05/11
		WO 2006-050023 A3	2006/12/21
		WO 2006-050100 A2	2006/05/11
		WO 2006-050100 A3	2007/08/23
JP 2003-297341 A	2003/10/17	JP 04078864 B2	2008/04/23
JP 2003-331813 A	2003/11/21	없음	
KR 10-2007-0118715 A	2007/12/18	CN 101501919 A	2009/08/05
		CN 101501919 B	2012/02/29
		JP 2009-540523 A	2009/11/19
		JP 2012-134165 A	2012/07/12
		KR 10-0874387 B1	2008/12/18
		US 2010-0190081 A1	2010/07/29
		US 2012-0121964 A1	2012/05/17
		US 8119274 B2	2012/02/21
		US 8383262 B2	2013/02/26
		WO 2007-145441 A1	2007/12/21