

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 1월 9일 (09.01.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/009340 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/006974

(22) 국제출원일:

2019년 6월 11일 (11.06.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0079030 2018년 7월 6일 (06.07.2018) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김수진 (KIM, Soojin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 샤토폴파벨 (SHATUNOV, Pavel); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박상재 (PARK, Sangjae); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이혜림 (LEE, Hyerim); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

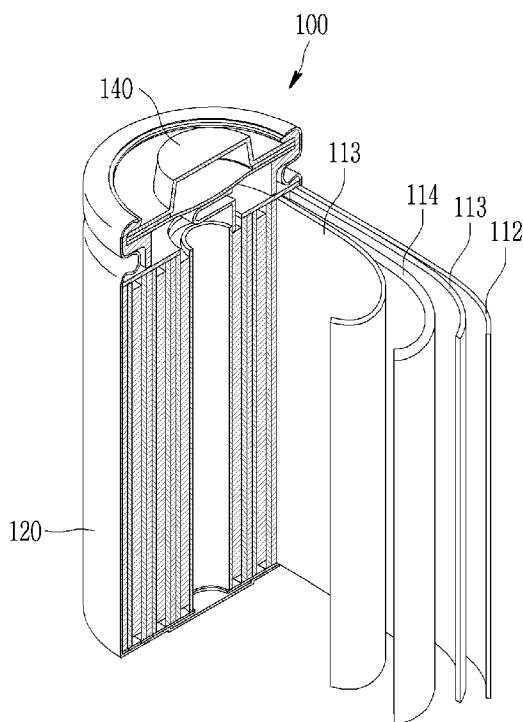
(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

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



(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte for a lithium secondary battery, comprising a non-aqueous organic solvent, a lithium salt, and an additive, wherein the additive includes lithium tetrafluoroborate (LiBF₄), lithium bis(oxalate)borate (LiBOB), lithium difluoro(oxalato)borate (LiFOB), lithium bis(2-methyl-2-fluoro-malonato)borate, at least one borate-based lithium salt selected from these compounds, and a compound represented by chemical formula 1. The detailed description of chemical formula 1 is the same as that defined in the specification.

(57) 요약서: 본 기재는 비수성 유기 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액에 대한 것으로서, 상기 첨가제는 리튬 테트라플루오로 보레이트(LiBF₄, lithium tetrafluoroborate), 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(LiBOB, lithium bis(oxalate)borate), 리튬 디플루오로(옥살라토) 보레이트(LiFOB, lithium difluoro(oxalato)borate), 리튬 비스(2-메틸-2-플루오로-말로네이트)보레이트(Lithium bis(2-methyl-2-fluoro-malonato)borate) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 보레이트계 리튬염; 및 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다. 화학식 1에 대한 상세 내용은 명세서에서 정의한 바와 같다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

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

기술분야

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

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 종래 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 노트북이나 핸드폰, 전동공구, 전기자전거용으로 상품화되고 있으며, 추가적인 에너지 밀도 향상을 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.
- [4] 특히, 전해액은 리튬염이 용해된 유기 용매를 사용하고 있으며, 리튬 이차 전지의 안정성 및 성능을 결정하는데 중요하다.
- [5] 전해액의 리튬염으로 가장 많이 사용되고 있는 LiPF_6 는 전해액 용매와 반응하여 용매의 고갈을 촉진시키고 다량의 가스를 발생시키는 문제를 가지고 있다. LiPF_6 가 분해되면 LiF 와 PF_5 를 생성하고, 이는 전지에서 전해액 고갈을 야기하며 고온 성능 열화 및 안전성에 취약한 결과를 초래한다.
- [6] 이러한 리튬염의 부반응을 억제하고 전지성능을 향상시키는 전해액이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 일 구현예는 고온 안정성을 확보하고 내저항 특성 및 수명 특성을 개선하여 전지 성능이 향상될 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.
- [8] 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 구현예는 비수성 유기 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 리튬 테트라플루오로 보레이트(LiBF_4 , lithium tetrafluoroborate), 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(LiBOB , lithium bis(oxalate)borate), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiFOB , lithium difluoro(oxlato)borate), 리튬 비스(2-메틸-2-플루오로-말로네이트)보레이트(Lithium bis(2-methyl-2-fluoro-malonato)borate) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의

보레이트계 리튬염; 및 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다.

- [10] [화학식 1]
- [11] $X-L-N=C=O$
- [12] 상기 화학식 1에서,
- [13] L은 단일 결합, O, S, (SO_2), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,
- [14] X는 $Si(R^1)(R^2)(R^3)$ 또는 R^4-SO_2 이고,
- [15] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.
- [16] 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기일 수 있다.
- [17] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은, 플루오로설포닐 이소시아네이트 (fluorosulfonyl isocyanate), 설퍼릴 디이소시아네이트 (sulfuryl diisocyanate), 트리메틸실릴 이소시아네이트 (trimethylsilyl isocyanate), 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 (3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate), 1,3-디이소시아네이트-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 (1,3-Diisocyanato-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane) 및 이들의 조합에서 선택되는 1종일 수 있다.
- [18] 상기 보레이트계 리튬염은 상기 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 20 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [19] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 상기 보레이트계 리튬염 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [20] 상기 첨가제는 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜술통(PST), 프로판술통(PS), 리튬테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬 비스(옥살라토)보레이트($LiBOB$), 숙시노니트릴(SN), 리튬 디플루오로포스페이트($LiPO_2F_2$), 2-플루오로 바이페닐(2-FBP) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 추가 첨가제를 더

포함할 수 있다.

[21] 상기 추가 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[22] 본 발명의 다른 일 구현예는 양극; 음극; 및 상기 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[23] 고온 저장 특성이 우수하고 내저항 특성 및 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.

[25] <부호의 설명>

[26] 100: 리튬 이차 전지

[27] 112: 음극

[28] 113: 세퍼레이터

[29] 114: 양극

[30] 120: 전지 용기

[31] 140: 봉입 부재

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[33] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C4 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[34] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

[35] 이하, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액에 대해 설명한다.

[36] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 비수성 유기 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하고,

[37] 상기 첨가제는 리튬 테트라플루오로 보레이트(LiBF₄, lithium tetrafluoroborate),

리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(LiBOB, lithium bis(oxalate)borate), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiFOB, lithium difluoro(oxlato)borate), 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiFOB, lithium difluoro(oxlato)borate), 리튬 비스(2-메틸-2-플루오로-말로네이트)보레이트 (Lithium bis(2-methyl-2-fluoro-malonato)borate) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 보레이트계 리튬염; 및 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다.

- [38] [화학식 1]
- [39] $X-L-N=C=O$
- [40] 상기 화학식 1에서,
- [41] L은 단일 결합, O, S, (SO₂), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,
- [42] X는 Si(R¹)(R²)(R³) 또는 R⁴-SO₂이고,
- [43] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.
- [44] 본 발명의 일 구현예에 따라 보레이트계 리튬염 및 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 조합하여 사용하는 경우, 음극 표면에 우수한 이온 전도성을 갖는 흡착형 및 반응형 SEI막(solid electrolyte interface)을 형성하고 LiPF₆의 열분해를 억제하여 고온 저장 시 전해액의 분해 반응이 감소됨에 따라 고온 안정성, 전지 내부 저항 감소 및 저온 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [45] 일 실시예에서 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기일 수 있다.
- [46] 예컨대, 상기 R¹ 내지 R³은 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기일 수 있고,
- [47] 상기 R⁴는 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.
- [48] 구체적인 일 실시예에서 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은, 플루오로설폰

이소시아네이트 (fluorosulfonyl isocyanate), 설퍼릴 디이소시아네이트 (sulfuryl diisocyanate), 트리메틸실릴 이소시아네이트 (trimethylsilyl isocyanate), 3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 (3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate), 1,3-디이소시아네이트-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 (1,3-Diisocyanato-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane) 및 이들의 조합에서 선택되는 1종일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

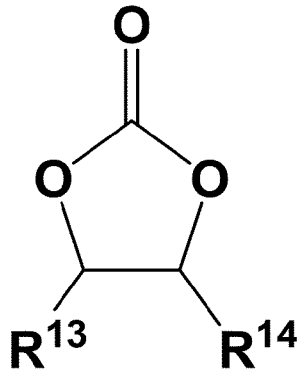
- [49] 상기 보레이트계 리튬염은 상기 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 20 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [50] 일 실시예에서 상기 보레이트계 리튬염은 상기 전해액 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 20 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [51] 예컨대 상기 보레이트계 리튬염은 상기 전해액 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되고, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 전해액 총량에 대하여 0.05 중량% 내지 1 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [52] 상기 함량비로 포함되는 경우, 저항이 낮으면서 열적 안정성이 우수한 SEI 피막을 형성하여 전해액 분해 반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [53] 즉, 보레이트계 리튬염의 함량이 0.05 중량% 미만인 경우 계면 저항 증가 억제 효과가 미미하고, 20 중량%를 초과하는 경우 점도가 증가하고 계면 저항이 증가하여 용량 확보 및 수명 등 전지 성능을 확보하는데 문제점이 있고, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 함량이 0.05 중량% 미만인 경우 고온 저장 및 스웰링 개선 효과가 저하되는 문제점이 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우 리튬염의 해리 상태 변경 및 계면 저항 증가로 전지 성능이 저하되는 문제점이 있다.
- [54] 일 실시예에서 상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 상기 보레이트계 리튬염 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 예컨대 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [55] 화학식 1로 표현되는 화합물이 상기 함량으로 포함되는 경우, 활물질 표면에 상기 물질이 흡착함으로써, 첨가제의 환원 분해에 앞서 Li^+ 이온의 전달성이 우수한 SEI 막을 형성할 수 있다.
- [56] 한편, 상기 첨가제는 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜술통(PST), 프로판술통(PS), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 숙시노니트릴(SN), 리튬 디플루오로포스페이트(LiPO_2F_2), 2-플루오로 바이페닐(2-FBP) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [57] 상기 추가 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 예컨대 0.5 중량% 내지 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[58] 추가 첨가제의 함량 범위가 상기와 같은 경우 전지 저항을 보다 효과적으로 억제하고 사이클 수명 특성이 더욱 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[59] 예컨대, 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 포함할 수 있다.

[60] [화학식 2]

[61]



[62] (상기 화학식 2에서, R^{13} 및 R^{14} 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{13} 및 R^{14} 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{13} 및 R^{14} 가 모두 수소는 아니다.)

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

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

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

[66] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄,

2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[67] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

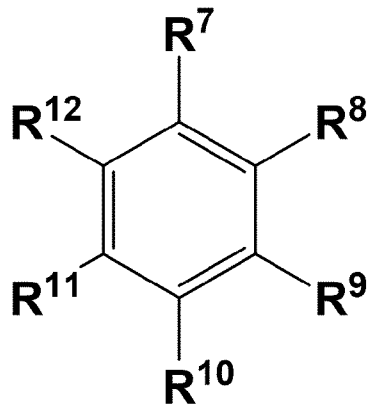
[68] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[69] 상기 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[70] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[71] [화학식 3]

[72]



[73] (상기 화학식 3에서, R⁷ 내지 R¹²는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[74] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-다이오도벤젠, 1,3-다이오도벤젠,

1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- [75] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [76] 본 발명의 다른 일 구현에는 양극; 음극; 및 전술한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [77] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 위에 형성된 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [78] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [79] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [80] 상기 양극 활물질의 예로 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다.
- [81] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq$

0.9, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

- [82] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [83] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [84] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 구체적인 예로, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1 \leq x \leq 1.2$, $0.5 \leq y \leq 1$, 그리고 $0 \leq z \leq 0.5$) 또는 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1 \leq x \leq 1.2$, $0.5 \leq y \leq 1$, 그리고 $0 \leq z \leq 0.5$)를 들 수 있다.
- [85] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [86] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [87] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드,

폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머,
 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴
 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버,
 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수
 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [88] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [89] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [90] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 위에 형성된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [91] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [92] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [93] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [94] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는

것을 사용할 수 있다.

- [95] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [96] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [97] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [98] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [99] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [100] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [101] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [102] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙,

케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- [103] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [104] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [105] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 음극(112)과 대향하여 위치하는 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [106] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [107] 리튬 이차 전지의 제작
- [108] 실시예 1
- [109] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 케첸블랙을 각각 96:2:2의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [110] 상기 양극 활물질 슬러리를 $12\mu\text{m}$ 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100°C 에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.
- [111] 음극 활물질로서 그라파이트, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 케첸블랙을 각각 97:2:1의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [112] 상기 음극 활물질 슬러리를 $8\mu\text{m}$ 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100°C 에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다.
- [113] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 $25\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터 그리고 전해액을 사용하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [114] 전해액 조성은 하기와 같다.

- [115] (전해액 조성)
- [116] 염: LiPF_6 1.25 M
- [117] 용매: 에틸렌 카보네이트/ 에틸메틸 카보네이트/ 디메틸 카보네이트
(EC:EMC:DMC = 20:35:45의 부피비)
- [118] 첨가제: LiBF_4 5 중량%/플루오로설포닐 이소시아네이트 0.3 중량%
- [119] (단, 상기 전해액 조성에서 “중량%”는 전해액 전체(리튬염+비수성 유기 용매+첨가제) 함량을 기준으로 한 것이다.)
- [120]
- [121] **실시예 2**
- [122] 상기 LiBF_4 대신 LiBOB 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [123]
- [124] **실시예 3**
- [125] 상기 LiBF_4 대신 LiFOB 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [126]
- [127] **비교예 1**
- [128] 첨가제로서 LiBF_4 및 플루오로설포닐 이소시아네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [129]
- [130] **비교예 2**
- [131] 첨가제로서 플루오로설포닐 이소시아네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [132]
- [133] **비교예 3**
- [134] 첨가제로서 플루오로설포닐 이소시아네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [135]
- [136] **비교예 4**
- [137] 첨가제로서 플루오로설포닐 이소시아네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [138]
- [139] **비교예 5**
- [140] 첨가제로서 LiBF_4 를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [141]
- [142] **비교예 6**
- [143] 실시예 1의 첨가제 대신 트리메틸실릴 이소시아네이트 0.3 중량%를 사용한

것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[144]

[145] 비교예 7

[146] 실시예 1의 첨가제 대신 리튬 말로네이트 디플루오로 보레이트 (LiMDFB, lithium malonate difluoro borate) 5 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[147]

[148] 비교예 8

[149] 실시예 1의 첨가제 대신 리튬 말로네이트 디플루오로 보레이트 (LiMDFB, lithium malonate difluoro borate) 5 중량% 및 트리메틸실릴 이소시아네이트 0.3 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[150]

[151] 전지 특성 평가

[152] 평가 1: 초기 DC-IR 측정

[153] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에 따라 제작된 각각의 리튬 이차 전지를 각각 50% 충전 상태에서 0.1C의 정전류로 방전하고 각각 10초간 1C의 정전류 방전하였다

[154] 초기 직류 저항 (DC-IR)은 1C와 5C의 10s 방전 데이터로부터 식 $\Delta R = \Delta V / \Delta I$ 에 의해 계산하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[155]

[156] 평가 2: 고온 수명 특성 평가

[157] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에 따른 리튬 이차 전지를 80°C에서 CC-CV 4A, 4.25V, 1/20C 컷-오프로 충전한 후, CC 1A, 3V 컷-오프로 방전하는 것을 1 사이클로 하여 500 사이클을 반복 실시하여 사이클 수명 특성을 평가하여, 500 사이클 후 용량 유지율을 표 1에 나타내었다.

[158]

[159] 평가 3: 고온 저장 안정성 평가

[160] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 8에 따라 제작된 각각의 리튬 이차 전지를 80°C에서 충전 상태(SOC, state of charge = 80%)로 500 사이클을 진행한 후, 고온(80°C) 방치 시의 저항 증가율을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[161] 초기 화성 조건은 첫 사이클시 0.2C 전류로 3.6V까지 CC 충전 후 2.6V까지 방전하였으며, 두 번째 사이클은 0.2C 전류로 4.25V까지 CC 충전 후 2.6V까지 방전하였고, 이에 따라 전극 표면에 산화 피막이 형성되었다.

[162] 초기 용량 및 500 사이클 진행 후의 용량은 1C 전류로 4.25V까지 CC-CV 충전 후 3C 전류로 3V 컷 오프(cut off) 방전 용량을 측정하였다.

- [163] 용량 유지율(%)은 초기 용량에 대한 500 사이클 진행 후의 용량의 백분율 값이다.
- [164] 직류 저항 (DC-IR) 측정 방법은 다음과 같다.
- [165] 직류 저항 (DC-IR)은 서로 다른 전류를 인가한 때의 각각의 전류 차 및 전압 차로부터 계산하였다.
- [166] SOC50% 상태에서 1C와 5C의 10s 방전 데이터로부터 식 $\Delta R = \Delta V / \Delta I$ 에 의해 계산하였다.
- [167] 저항 증가율(%)은 초기 DC-IR에 대한 500 사이클 진행 후의 DC-IR의 백분율 값이다.

[168]

[169] **평가 4: 저온 가용 시간 평가**

- [170] 상온에서 SOC100%인 4.25V까지 충전 후 -30°C 에서 6hr 이상 방치 후 8C rate로 방전하여 2.1V에 도달하기까지의 시간을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[171] [Table 1]

	초기 DC-IR(25°C, mΩ)	500 cycle 후 용량 유지율(80°C, %)	500 cycle 후 저항 증가율(80°C, %)	저온 가용 시간(-30°C, sec)
실시예 1	85.9	79.0	137	21.3
실시예 2	86.2	83.6	181	23.8
실시예 3	86.6	79.8	202	20.0
비교예 1	87.7	76.7	342	14.2
비교예 2	110.5	79.0	239	8.8
비교예 3	129.8	84.4	205	9.3
비교예 4	114.0	83.6	232	11.2
비교예 5	87.6	76.5	236	14.6
비교예 6	87.5	75.2	297	15.0
비교예 7	115.2	78.4	142	9.5
비교예 8	86.4	77.8	294	19.8

- [172] 표 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 3에 따른 리튬 이차 전지의 경우 비교예 1 내지 8 따른 리튬 이차 전지와 비교하여 초기 직류-저항, 극고온 수명 특성, 극고온 직류-저항 증가율 및 저온 가용 시간 등이 모두 개선됨을 확인할 수 있다.

[173]

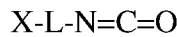
[174] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1]

비수성 유기 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하고,
상기 첨가제는 리튬 테트라플루오로 보레이트(LiBF₄, lithium tetrafluoroborate), 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트(LiBOB, lithium bis(oxalate)borate), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiFOB, lithium difluoro(oxlato)borate), 리튬 비스(2-메틸-2-플루오로-말로네이트)보레이트 (Lithium bis(2-methyl-2-fluoro-malonato)borate) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 보레이트계 리튬염; 및
하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L은 단일 결합, O, S, (SO₂), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

X는 Si(R¹)(R²)(R³) 또는 R⁴-SO₂이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[청구항 2]

제1항에서,

상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 할로젠기, 시아노기, 이소시아네이트기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴옥시기인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 3]

제1항에서,

상기 화학식 1로 표현되는 화합물은, 플루오로설포닐
이소시아네이트 (fluorosulfonyl isocyanate), 설퍼릴
다이소시아네이트 (sulfuryl diisocyanate), 트리메틸실릴
이소시아네이트 (trimethylsilyl isocyanate),
3-(트리에톡시실릴)프로필 이소시아네이트 (3-(triethoxysilyl)propyl
isocyanate), 1,3-다이소시아네이트-1,1,3,3-테트라메틸디실록산
(1,3-Diisocyanato-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane) 및 이들의 조합에서
선택되는 1종인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 4]

제1항에서,

상기 보레이트계 리튬염은 상기 전해액 총량에 대하여 0.05 중량%
내지 20 중량%의 함량으로 포함되고,

상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 전해액 총량에 대하여 0.05
중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되는 리튬 이차 전지용
전해액.

[청구항 5]

제1항에서,

상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 상기 보레이트계 리튬염 100
중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함되는 리튬 이차 전지용
전해액.

[청구항 6]

제1항에서,

상기 첨가제는 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 플루오로에틸렌
카보네이트(FEC), 프로펜술통(PST), 프로판술통(PS),

리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬

비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 숙시노니트릴(SN), 리튬

디플루오로포스페이트(LiPO₂F₂), 2-플루오로 바이페닐(2-FBP) 및
이들의 조합에서 선택되는 적어도 1종의 추가 첨가제를 더
포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 7]

제1항에서,

상기 추가 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액 총량에 대하여
0.1 중량% 내지 10 중량%의 함량으로 포함되는 리튬 이차 전지용
전해액.

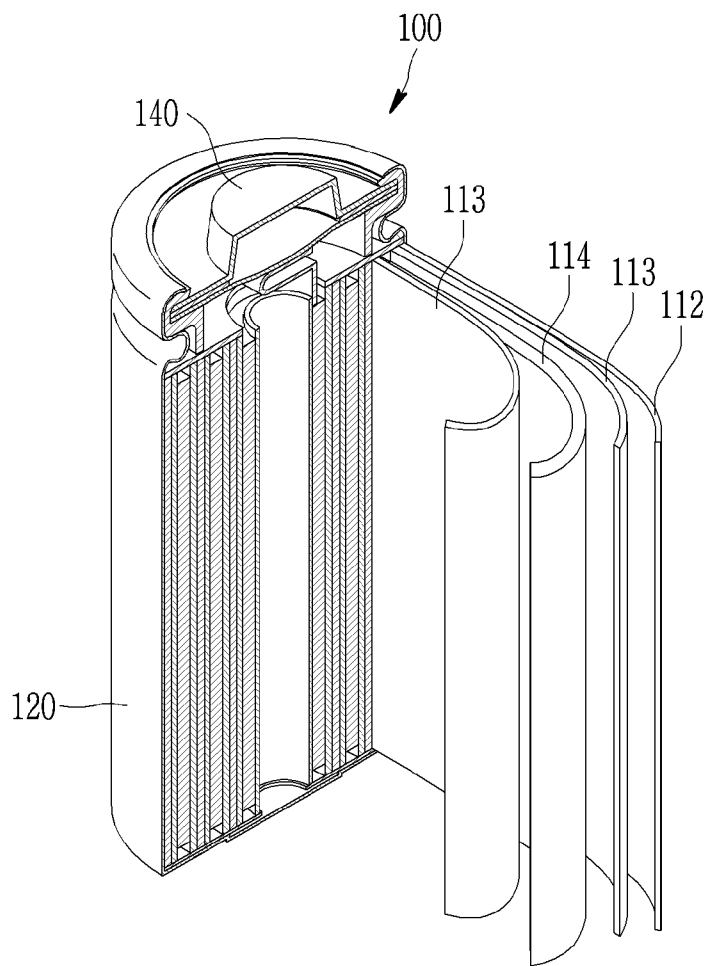
[청구항 8]

양극;

음극; 및

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 전해액
을 포함하는 리튬 이차 전지.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006974**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/40; H01M 4/58; H01M 6/16

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: non-aqueous organic solvent, lithium salt, additive, borate, chemical formula, isocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0022659 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 04 March 2015 See claims 1, 6-8; and paragraphs [0004], [0077], [0078], [0080], [0090]-[0092].	1-8
X	KR 10-2015-0135278 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 02 December 2015 See claims 1, 11; and paragraphs [0012], [0107], [0110], [0113], [0117], [0131], [0134], [0141], [0150], [0166], [0177], [0182], [0183], [0190], [0196].	1-8
A	KR 10-2017-0034333 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 28 March 2017 See claims 1-3, 13, 15, 17; and paragraphs [0019], [0046], [0223], [0224], [0238], [0239], [0243].	1-8
A	WO 2008-126800 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 23 October 2008 See claims 1-41.	1-8
A	WO 2006-115737 A1 (FERRO CORPORATION) 02 November 2006 See the entire document.	1-8



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

19 SEPTEMBER 2019 (19.09.2019)

Date of mailing of the international search report

20 SEPTEMBER 2019 (20.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/006974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0022659 A	04/03/2015	KR 10-2015-0022650 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022651 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022652 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022653 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022654 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022655 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022656 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022657 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022658 A	04/03/2015
		KR 10-2015-0022660 A	04/03/2015
		WO 2015-026180 A1	26/02/2015
KR 10-2015-0135278 A	02/12/2015	CN 105074994 A	18/11/2015
		CN 105074994 B	19/10/2018
		CN 109301162 A	01/02/2019
		JP 2018-125313 A	09/08/2018
		JP 6344381 B2	20/06/2018
		US 2016-0013517 A1	14/01/2016
		US 9947965 B2	17/04/2018
		WO 2014-157591 A1	02/10/2014
KR 10-2017-0034333 A	28/03/2017	KR 10-1702406 B1	03/02/2017
		KR 10-1938767 B1	15/01/2019
		KR 10-2017-0034313 A	28/03/2017
WO 2008-126800 A1	23/10/2008	CN 101652894 A	17/02/2010
		CN 102544585 A	04/07/2012
		CN 102569893 A	11/07/2012
		CN 102569893 B	11/05/2016
		CN 104868157 A	26/08/2015
		CN 105633345 A	01/06/2016
		CN 106848406 A	13/06/2017
		CN 108091826 A	29/05/2018
		EP 2144321 A1	13/01/2010
		EP 2144321 B1	23/01/2019
		EP 2378602 A2	19/10/2011
		EP 2378602 B1	19/12/2018
		EP 2418723 A1	15/02/2012
		EP 2418723 B1	19/09/2018
		EP 2450997 A1	09/05/2012
		EP 2450997 B1	22/03/2017
		EP 2597717 A1	29/05/2013
		EP 2597717 B1	31/07/2019
		EP 2940779 A1	04/11/2015
		EP 2940779 B1	22/11/2017
		JP 2008-258013 A	23/10/2008
		JP 2008-269979 A	06/11/2008
		JP 2008-269980 A	06/11/2008
		JP 2008-277000 A	13/11/2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/006974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2006-115737 A1	02/11/2006	JP 2008-277002 A	13/11/2008
		JP 2008-277004 A	13/11/2008
		JP 5268016 B2	21/08/2013
		JP 5374827 B2	25/12/2013
		JP 5418955 B2	19/02/2014
		JP 5628469 B2	19/11/2014
		KR 10-1844201 B1	30/03/2018
		KR 10-2010-0014725 A	10/02/2010
		KR 10-2015-0011013 A	29/01/2015
		KR 10-2015-0043551 A	22/04/2015
		KR 10-2015-0088910 A	03/08/2015
		KR 10-2015-0140855 A	16/12/2015
		KR 10-2017-0036816 A	03/04/2017
		KR 10-2018-0032692 A	30/03/2018
		KR 10-2019-0006070 A	16/01/2019
		US 2010-0119956 A1	13/05/2010
		US 2013-0011728 A1	10/01/2013
		US 2013-0216918 A1	22/08/2013
		US 2013-0337343 A1	19/12/2013
		US 2015-0380772 A1	31/12/2015
		US 9093716 B2	28/07/2015
		US 9281541 B2	08/03/2016
		US 9590270 B2	07/03/2017
		US 9853326 B2	26/12/2017
		AT 494640 T	15/01/2011
		CN 100583513 C	20/01/2010
		CN 101164187 A	16/04/2008
		CN 101432910 A	13/05/2009
		EP 1875540 A1	09/01/2008
		EP 1875540 B1	05/01/2011
		ES 2359260 T3	19/05/2011
		JP 2008-539548 A	13/11/2008
		KR 10-2008-0000595 A	02/01/2008
		KR 10-2008-0004459 A	09/01/2008
		KR 10-2014-0003614 A	09/01/2014
		KR 10-2014-0058602 A	14/05/2014
		US 2006-0236528 A1	26/10/2006
		US 2006-0240322 A1	26/10/2006
		US 2006-0240327 A1	26/10/2006
		US 2006-0284366 A1	21/12/2006
		US 2007-0231706 A1	04/10/2007
		US 7238453 B2	03/07/2007
		US 7255965 B2	14/08/2007
		US 7559547 B2	14/07/2009
		WO 2006-115681 A2	02/11/2006
		WO 2006-115681 A3	10/05/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/40; H01M 4/58; H01M 6/16

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: 비수성 유기 용매(non-aqueous organic solvent), 리튬염(lithium salt), 첨가제(additive), 보레이트(borate), 화학식
(chemical formula), 이소시아네이트(isocyanate)**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0022659 A (솔브레인 주식회사) 2015.03.04 청구항 1, 6-8; 및 단락 [0004], [0077], [0078], [0080], [0090]-[0092] 참조.	1-8
X	KR 10-2015-0135278 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2015.12.02 청구항 1, 11; 및 단락 [0012], [0107], [0110], [0113], [0117], [0131], [0134], [0141], [0150], [0166], [0177], [0182], [0183], [0190], [0196] 참조.	1-8
A	KR 10-2017-0034333 A (울산과학기술원) 2017.03.28 청구항 1-3, 13, 15, 17; 및 단락 [0019], [0046], [0223], [0224], [0238], [0239], [0243] 참조.	1-8
A	WO 2008-126800 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2008.10.23 청구항 1-41 참조.	1-8
A	WO 2006-115737 A1 (FERRO CORPORATION) 2006.11.02 전체 문헌 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2019년 09월 19일 (19.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 20일 (20.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

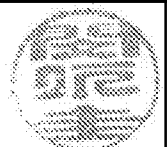
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0022659 A	2015/03/04	KR 10-2015-0022650 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022651 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022652 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022653 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022654 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022655 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022656 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022657 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022658 A	2015/03/04
		KR 10-2015-0022660 A	2015/03/04
		WO 2015-026180 A1	2015/02/26
KR 10-2015-0135278 A	2015/12/02	CN 105074994 A	2015/11/18
		CN 105074994 B	2018/10/19
		CN 109301162 A	2019/02/01
		JP 2018-125313 A	2018/08/09
		JP 6344381 B2	2018/06/20
		US 2016-0013517 A1	2016/01/14
		US 9947965 B2	2018/04/17
		WO 2014-157591 A1	2014/10/02
KR 10-2017-0034333 A	2017/03/28	KR 10-1702406 B1	2017/02/03
		KR 10-1938767 B1	2019/01/15
		KR 10-2017-0034313 A	2017/03/28
WO 2008-126800 A1	2008/10/23	CN 101652894 A	2010/02/17
		CN 102544585 A	2012/07/04
		CN 102569893 A	2012/07/11
		CN 102569893 B	2016/05/11
		CN 104868157 A	2015/08/26
		CN 105633345 A	2016/06/01
		CN 106848406 A	2017/06/13
		CN 108091826 A	2018/05/29
		EP 2144321 A1	2010/01/13
		EP 2144321 B1	2019/01/23
		EP 2378602 A2	2011/10/19
		EP 2378602 B1	2018/12/19
		EP 2418723 A1	2012/02/15
		EP 2418723 B1	2018/09/19
		EP 2450997 A1	2012/05/09
		EP 2450997 B1	2017/03/22
		EP 2597717 A1	2013/05/29
		EP 2597717 B1	2019/07/31
		EP 2940779 A1	2015/11/04
		EP 2940779 B1	2017/11/22
		JP 2008-258013 A	2008/10/23
		JP 2008-269979 A	2008/11/06
		JP 2008-269980 A	2008/11/06
		JP 2008-277000 A	2008/11/13

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2008-277002 A	2008/11/13
		JP 2008-277004 A	2008/11/13
		JP 5268016 B2	2013/08/21
		JP 5374827 B2	2013/12/25
		JP 5418955 B2	2014/02/19
		JP 5628469 B2	2014/11/19
		KR 10-1844201 B1	2018/03/30
		KR 10-2010-0014725 A	2010/02/10
		KR 10-2015-0011013 A	2015/01/29
		KR 10-2015-0043551 A	2015/04/22
		KR 10-2015-0088910 A	2015/08/03
		KR 10-2015-0140855 A	2015/12/16
		KR 10-2017-0036816 A	2017/04/03
		KR 10-2018-0032692 A	2018/03/30
		KR 10-2019-0006070 A	2019/01/16
		US 2010-0119956 A1	2010/05/13
		US 2013-0011728 A1	2013/01/10
		US 2013-0216918 A1	2013/08/22
		US 2013-0337343 A1	2013/12/19
		US 2015-0380772 A1	2015/12/31
		US 9093716 B2	2015/07/28
		US 9281541 B2	2016/03/08
		US 9590270 B2	2017/03/07
		US 9853326 B2	2017/12/26
WO 2006-115737 A1	2006/11/02	AT 494640 T	2011/01/15
		CN 100583513 C	2010/01/20
		CN 101164187 A	2008/04/16
		CN 101432910 A	2009/05/13
		EP 1875540 A1	2008/01/09
		EP 1875540 B1	2011/01/05
		ES 2359260 T3	2011/05/19
		JP 2008-539548 A	2008/11/13
		KR 10-2008-0000595 A	2008/01/02
		KR 10-2008-0004459 A	2008/01/09
		KR 10-2014-0003614 A	2014/01/09
		KR 10-2014-0058602 A	2014/05/14
		US 2006-0236528 A1	2006/10/26
		US 2006-0240322 A1	2006/10/26
		US 2006-0240327 A1	2006/10/26
		US 2006-0284366 A1	2006/12/21
		US 2007-0231706 A1	2007/10/04
		US 7238453 B2	2007/07/03
		US 7255965 B2	2007/08/14
		US 7559547 B2	2009/07/14
		WO 2006-115681 A2	2006/11/02
		WO 2006-115681 A3	2007/05/10