

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 10월 17일 (17.10.2019) **WIPO | PCT**

WO 2019/199124 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0569* (2010.01) *H01M 12/08* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/004449 공개:
- (22) 국제출원일: 2019년 4월 12일 (12.04.2019) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0043396 2018년 4월 13일 (13.04.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 삼양사 (**SAMYANG CORPORATION**) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 종로33길 31, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이재훈 (**LEE, Jae Hoon**); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 502-1401, Daejeon (KR). 김영환 (**KIM, Young Hwan**); 13555 경기도 성남시 분당구 정자일로 232번길 25, A동 2201호, Gyeonggi-do (KR). 류훈 (**RYU, Hoon**); 35235 대전시 서구 둔산남로 30, 108-504, Daejeon (KR). 노재국 (**NOH, Jae Guk**); 34185 대전시 유성구 온천북로 51, 602호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한성 (**HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY**); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23, 4층, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 2차 전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte composition for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same. More specifically, the present invention relates to an electrolyte composition and a lithium secondary battery comprising same for stably providing a reversible cathodic reaction while maintaining a conventional cathode system in a lithium-air secondary battery, and at the same time enabling the use of a carbon material (graphite) as an anode by replacing a conventional lithium metal having a problem of generating dendrites.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 2차 전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 리튬-공기 2차 전지에서 기존의 양극 체계를 유지하면서 가역적인 양극 반응을 안정적으로 제공하는 동시에, 음극으로서 덴드라이트 생성 문제가 있는 기존 리튬 금속을 대체하여 탄소 재료(흑연) 사용을 가능하게 하는 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지에 관한 것이다.



WO 2019/199124 A1

명세서

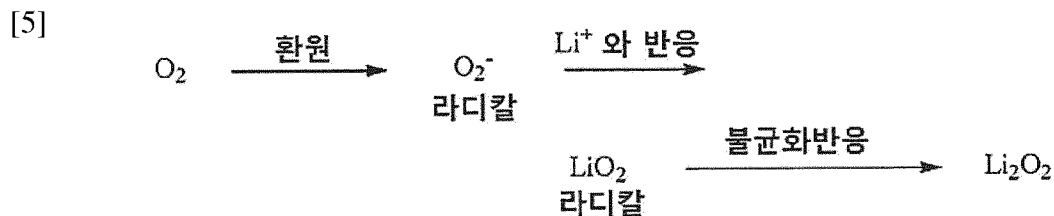
발명의 명칭: 리튬 2차 전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 2차 전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 리튬-공기 2차 전지에서 기존의 양극 체계를 유지하면서 가역적인 양극 반응을 안정적으로 제공하는 동시에, 음극으로서 텐드라이트 생성 문제가 있는 기존 리튬 금속을 대체하여 탄소 재료(흑연) 사용을 가능하게 하는 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래에는 휴대 전화, 노트북 및 전기 자동차 등의 분야에서 주요한 축전 장치로서 리튬 이온 2차 전지가 이용되어 왔지만, 최근에는 보다 소형 및 경량의 2차 전지가 요구되고 있다. 따라서 리튬 이온 2차 전지를 웃도는 높은 에너지 밀도를 가지는 차세대 2차 전지의 연구가 활발하게 진행되어 다양한 시도가 이루어지고 있다.
- [3] 그 중에서, 리튬-공기 2차 전지는 양극 활물질로서 공기 중의 산소를 이용하고, 음극 활물질로서 리튬 금속을 이용하므로, 양극 활물질인 산소를 전지 내에 내장할 필요가 없기 때문에 이론상 매우 큰 방전 용량을 나타낼 수 있는 점에서 포스트 리튬 이온 2차 전지로서 차세대 전기 자동차 및 태양광 또는 풍력 발전시설의 축전 시스템 등에 응용될 것으로 기대되고 있다.
- [4] 리튬-공기 2차 전지에서는, 양극에서 하기와 같은 산소 환원(방전) 및 산소 발생(충전)이 일어나고, 음극에서 리튬의 용해(방전) 및 석출(충전)이 일어나서, 충방전이 가능해진다.



- [6] 하지만, 리튬-공기 2차 전지에 사용되는 전해질 용매가 라디칼에 대해서 불안정한 경우에는 Li_2O_2 가 생성되지 않고, 전해질 용매의 분해 반응이 일어나게 되어, 결국 가역적으로 안정적인 충방전을 수행할 수 없게 된다. 따라서, 리튬-공기 2차 전지의 가역적인 양극 반응을 위해서는 상기 라디칼에 대해서 안정적인 전해질 용매가 요구된다.
- [7] 가역적인 양극 반응을 위한 전해질 용매로서 1,2-디메톡시에탄, 아세토니트릴, 이온성 액체 등이 검토되고 있다. 그러나, 아세토니트릴은 환원에 취약하여 리튬

이온 삽입의 전위까지 견디지 못하고, 1,2-디메톡시에탄은 리튬 이온과 함께 음극으로 삽입해 버리며, 이온성 액체에서도 유사하게 음극으로 양이온 종이 삽입해 버린다는 문제가 존재한다고 알려져 있다.

- [8] 나아가, 양극 반응에서의 가역성 문제가 해결된다 하더라도, 음극으로서 리튬 금속을 이용할 경우, 충전시에 금속 리튬이 수지상(덴드라이트)으로 석출되고, 충방전을 반복함으로써 덴드라이트가 양극까지 성장하여, 최종적으로 단락되는 문제가 있다.
- [9] 리튬 이온 2차 전지에서는, 음극 활물질로서 흑연 등의 탄소 재료를 이용함으로써 음극에서의 덴드라이트 석출 문제를 해결할 수 있다고 알려져 있다. 그러나, 리튬-공기 2차 전지의 경우, 양극 활물질로서 산소를 이용하는 양극에서의 가역 반응에 필요한 전해질 용매(예를 들면, 1,2-디메톡시에탄, 아세토니트릴, 이온성 액체 등)에서는 음극 탄소 재료로의 가역적인 리튬 이온의 삽입/제거를 일으킬 수 없다고 일반적으로 여겨져 왔고, 따라서 리튬-공기 2차 전지에 있어서 탄소 재료로 형성되는 음극은 고려 대상에서 제외되어 왔다.
- [10] 따라서, 리튬-공기 2차 전지에 있어서, 가역적인 양극 반응을 안정적으로 유지하는 동시에 음극에서의 덴드라이트 석출의 문제를 해결할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.
- [11] [선행기술문헌]
- [12] [특허문헌]
- [13] (특허문헌 1) 일본공개특허 2016-122657호
- [14] (특허문헌 2) 한국공개특허 10-2017-0061692호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 리튬-공기 2차 전지에서 기존의 양극 체계를 유지하면서 가역적인 양극 반응을 안정적으로 제공하는 동시에, 음극으로서 덴드라이트 생성 문제가 있는 기존 리튬 금속을 대체하여 탄소 재료(흑연) 사용을 가능하게 하는 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 2차 전지를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [16] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 무수당 알코올의 디에테르를 포함하는 비수계 전해질 용매; 및 리튬 염;을 포함하며, 상기 비수계 전해질 용매 100 중량% 내의 상기 무수당 알코올의 디에테르의 함량이 15 중량%를 초과하고, 조성물 내의 상기 리튬 염의 몰 농도가 0.4 M을 초과하는, 전해질 조성물을 제공한다.
- [17] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하는 리튬-공기 2차 전지로서, 상기 전해액이 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-공기 2차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 전해질 조성물은, 리튬-공기 2차 전지에 가역적인 양극 반응을 안정적으로 제공하는 동시에, 종래의 전해질 용매 시스템에서는 실현하기 어려웠던 리튬-공기 전지에서의 음극으로서 탄소 재료의 사용을 가능하게 한다. 이는 양극 활물질로서 산소 이용 시 일반적으로 적용되어 왔던 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르계 용매 시스템에서는 음극으로서 탄소 재료를 적용하기 어렵다는 기존 기술 상식을 뒤집는 것으로서, 종래의 리튬 이온 전지와 리튬-공기 전지의 쌍방의 장점을 발현시켰다고 볼 수 있다.
- [19] 더불어 종래 기술(일본공개특허 2016-122657호)에서는 전술한 리튬 이온 전지와 리튬-공기 전지의 쌍방의 장점을 구현하기 위하여 비수계 용매 내에 고가의 리튬 염을 2.2 M을 초과하는 수준으로 사용하고 있어, 경제성이 현저히 떨어지는 문제가 발생하나, 본 발명은 비수계 용매 내에 무수당 알코올 디에테르를 특정 함량 범위로 사용함으로써, 리튬 염의 농도를 0.4 M 초과로만 사용하여도 전지로서의 성능을 구현할 수 있도록 하였다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [21] 본 발명의 전해질 조성물에 포함되는 비수계 전해질 용매는 무수당 알코올의 디에테르를 포함한다.
- [22] 상기 무수당 알코올은 일반적으로 수소화 당(hydrogenated sugar) 또는 당 알코올(sugar alcohol)이라고 불리우는, 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물로부터 하나 이상의 물 분자를 제거하여 얻은 임의의 물질을 의미한다.
- [23] 상기 무수당 알코올은 헥시톨의 탈수물인 디안하이드로헥시톨일 수 있고, 보다 바람직하게는 이소소르비드(1,4:3,6-디안하이드로소르비드), 이소만니드(1,4:3,6-디안하이드로만니드), 이소이디드(1,4:3,6-디안하이드로이디드) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 가장 바람직하게는 이소소르비드일 수 있다.
- [24] 상기 무수당 알코올의 디에테르는 구체적으로, 무수당 알코올의 디C₁-C₄알킬 에테르일 수 있고, 보다 구체적으로는 무수당 알코올의 디C₁-C₂알킬 에테르일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 무수당 알코올의 디C₁알킬 에테르(즉, 무수당 알코올의 디메틸에테르)일 수 있다.
- [25] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서는, 상기 무수당 알코올의 디에테르로서 디메틸 이소소르비드(DMI)를 사용한다.
- [26] 본 발명의 전해질 조성물에 있어서, 비수계 전해질 용매 100 중량% 내의 무수당 알코올의 디에테르의 함량은 15 중량%를 초과한다. 비수계 전해질 용매 내의 무수당 알코올의 디에테르의 함량이 15 중량% 이하이면, 그 전해질 조성물을 포함하는 2차 전지의 충방전을 반복할수록 초기 방전용량 대비

유지율이 현저히 감소하는 문제가 있다.

- [27] 보다 구체적으로, 비수계 전해질 용매 100 중량% 내의 무수당 알코올의 디에테르의 함량은 16 중량% 이상, 17 중량% 이상, 18 중량% 이상, 19 중량% 이상 또는 20 중량% 이상일 수 있다. 비수계 전해질 용매 내의 무수당 알코올의 디에테르의 함량의 상한에는 제한이 없으며, 따라서 그 상한은 100 중량%일 수 있다(즉, 비수계 전해질 용매가 무수당 알코올의 디에테르로만 이루어질 수 있다).
- [28] 본 발명의 전해질 조성물에 포함되는 비수계 전해질 용매는, 상기 무수당 알코올의 디에테르 이외의 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.
- [29] 본 발명에서 추가로 사용 가능한 무수당 알코올의 디에테르 이외의 유기 용매로는, 비프로톤성이면서 비카보네이트계인 유기 용매, 예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아크릴로니트릴, 말로노니트릴 등의 니트릴; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 1,2-디옥산, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 2,2-디메틸-1,3-디옥소란, 2-메틸테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 크라운에테르 등의 에테르; 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드; 이소프로필이소시아네이트, n-프로필이소시아네이트, 클로로메틸이소시아네이트 등의 이소시아네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산비닐, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등의 에스테르; 글리시딜메틸에테르, 에폭시부탄, 2-에틸옥시란 등의 에폭시 화합물; 옥사졸, 2-에틸옥사졸, 옥사졸린, 2-메틸-2-옥사졸린 등의 옥사졸; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤; 무수 아세트산, 무수 프로피온산 등의 산무수물; 디메틸설펜, 설포란 등의 설펜; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드; 1-니트로프로판, 2-니트로프로판 등의 니트로알칸; 푸란, 푸르푸랄 등의 푸란; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, δ -발레로락톤 등의 고리형 에스테르; 티오펜, 피리딘 등의 방향족 헤테로고리 화합물; 테트라하이드로-4-피론, 1-메틸피롤리딘, N-메틸모르폴린 등의 헤테로고리 화합물; 또는 인산트리메틸, 인산트리에틸 등의 인산에스테르 등을 들 수 있고, 바람직하게는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 1,2-디옥산, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 2,2-디메틸-1,3-디옥소란, 2-메틸테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 크라운에테르 등의 에테르; 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아크릴로니트릴, 말로노니트릴 등의 니트릴; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, δ -발레로락톤 등의 고리형 에스테르; 또는 설포란 등의 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1,2-디메톡시에탄, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤, 설포란, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [30] 이러한 무수당 알코올의 디에테르 이외의 유기 용매가 본 발명에 사용되는 경우, 그 사용량은, 비수계 전해질 용매 100 중량% 기준으로, 85 중량% 이하(예컨대, 0.1 내지 85 중량%)이며, 보다 구체적으로는 0.1 내지 80 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [31] 본 발명의 전해질 조성물에 포함되는 상기 리튬 염은 LiSCN , LiBr , LiI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBPh_4 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SFO}_2)_2$, 또는 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서 Ph는 페닐을 의미한다.
- [32] 본 발명의 전해질 조성물에 있어서, 상기 리튬 염의 몰 농도는 0.4 M을 초과한다. 전해질 조성물 내의 리튬 염 몰 농도가 0.4 M 이하이면 그 전해질 조성물을 포함하는 2차 전지의 초기(1회째) 방전용량이 현저히 감소하는 문제가 있다.
- [33] 보다 구체적으로, 전해질 조성물 내의 리튬 염 몰 농도는 0.42 M 이상, 0.44 M 이상, 0.46 M 이상, 0.48 M 이상 또는 0.5 M 이상일 수 있다. 리튬 염 몰 농도의 상한에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대, 5 M 이하, 4.5 M 이하, 4 M 이하, 3.5 M 이하, 3 M 이하, 2.5 M 이하 또는 2 M 이하일 수 있으나, 바람직하게는 2 M 이하일 수 있다. 리튬 염의 몰 농도가 2 M을 초과할 경우, 몰 농도 상승에 따른 별다른 효과 없이, 원가 상승의 원인이 될 수 있다.
- [34] 본 발명의 전해질 조성물은 상기 설명한 전해질 용매 성분 및 리튬 염 성분 이외에, 필요에 따라, 그 기능의 향상 등을 목적으로 기타 성분을 추가로 포함할 수도 있다.
- [35] 상기 기타 성분으로는, 예를 들면, 당업계에 통상적으로 알려져 있는 과충전 방지제, 탈수제, 탈산제, 고온 보존 후의 용량 유지 특성 및 사이클 특성을 개선하기 위한 특성 개선용 조제를 들 수 있다.
- [36] 상기 과충전 방지제로는, 예를 들면, 비페닐, 알킬비페닐, 터페닐, 터페닐의 부분 수소화물; 사이클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, t-아밀벤젠, 디페닐에테르 및 디벤조퓨란 등의 방향족 화합물; 2-플루오로비페닐, o-사이클로헥실 플루오로벤젠 및 p-사이클로헥실 플루오로벤젠 등의 상기 방향족 화합물의 부분 불소화물; 2,4-디플루오로아니솔, 2,5-디플루오로아니솔 및 2,6-디플루오로아니솔 등의 불소함유 아니솔 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 과충전 방지제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [37] 본 발명의 전해질 조성물이 과충전 방지제를 포함할 경우, 그 함량은 전해질 조성물 총 중량을 기준으로, 예컨대, 0.01 내지 5 중량%일 수 있다. 전해질 조성물 내의 과충전 방지제 함량이 0.01 중량% 이상이면, 과충전에 의한 리튬-공기 2차 전지의 파열 및 발화를 더욱 용이하게 억제할 수 있어, 리튬-공기 2차 전지를 더욱 안정적으로 사용할 수 있다.

- [38] 상기 탈수제로는, 예를 들면, 분자체(molecular sieve), 미라빌라이트(mirabilite), 황산마그네슘, 수소화칼슘, 수소화나트륨, 수소화칼륨 및 수소화리튬알루미늄 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 탈수제는 1종을 단독으로 상용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [39] 일 구체예에서, 본 발명의 전해질 조성물에 이용하는 비수계 용매로서 상기 탈수제로 탈수를 한 후, 이어서 정제한 것을 사용할 수도 있다. 또한 상기 탈수제에 의한 탈수만을 수행하고, 정제를 하지 않은 비수계 용매를 사용할 수도 있다.
- [40] 상기 고온 보존 후의 용량 유지 특성이나 사이클 특성을 개선하기 위한 특성 개선용 조제로는, 예를 들면, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 글루타콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 디글리콜산 무수물, 사이클로헥산디카르복실산 무수물, 사이클로펜탄테트라카르복실산 이무수물 및 페닐숙신산 무수물 등의 카르복실산 무수물; 에틸렌 설파이트, 1,3-프로판설통, 1,4-부탄설통, 메틸 메탄설포네이트, 부설판, 설포란, 설포렌, 디메틸 설포, 디페닐 설포, 메틸페닐 설포, 디부틸 디설파이드, 디사이클로헥실 디설파이드, 테트라메틸티우람, 모노설파이드, N,N-디메틸메탄 설포아미드 및 N,N-디에틸메탄 설포아미드 등의 황 함유 화합물; 1-메틸-2-피롤리디논, 1-메틸-2-피페리돈, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 및 N-메틸 숙신이미드 등의 질소 함유 화합물; 헵탄, 옥탄 및 사이클로헵탄 등의 탄화수소 화합물; 및 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 및 벤조트리플루오라이드 등의 불소 함유 방향족 화합물을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 이러한 특성 개선용 조제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [41] 본 발명의 전해질 조성물이 상기 특성 개선용 조제를 포함할 경우, 그 함량은 전해액 조성물 총 중량 기준으로, 예컨대, 0.01 내지 5 중량%일 수 있다.
- [42] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하는 리튬-공기 2차 전지로서, 상기 전해액이 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-공기 2차 전지가 제공된다.
- [43] 본 발명의 리튬-공기 2차 전지에 있어서, 상기 음극은 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡수 및 방출할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 전극일 수 있다.
- [44] 상기 음극 활물질로는 공지의 리튬 이온 2차 전지용 음극 활물질을 이용할 수 있고, 예를 들면, 천연 그래파이트(흑연), 고배향성 흑연(Highly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG)), 비정질 탄소 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다. 또한 상기 음극 활물질의 다른 예로는, 리튬 금속; 또는 리튬 원소를 함유하는 합금, 금속 산화물, 금속 황화물 또는 금속 질화물과 같은 리튬 원소 함유 금속 화합물을 들 수 있다.
- [45] 상기 리튬 원소를 함유하는 합금으로는, 예를 들면, 리튬알루미늄 합금, 리튬주석 합금, 리튬납 합금, 또는 리튬규소 합금 등을 들 수 있다. 상기 리튬 원소를 함유하는 금속 산화물로는, 예를 들면, 리튬티탄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_6\text{O}_{12}$ 등)

- 등을 들 수 있다. 상기 리튬 원소를 함유하는 금속 질화물로는, 예를 들면 리튬코발트 질화물, 리튬철 질화물, 또는 리튬망간 질화물 등을 들 수 있다. 전술한 음극 활물질은 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [46] 바람직하게, 상기 음극 활물질은 그래파이트 등의 탄소 재료일 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 음극 활물질은 흑연 또는 흑연에 비해 비정질인 탄소질 재료로 표면 개질된 흑연일 수 있다.
- [47] 상기 음극은 음극 활물질만을 함유하는 것일 수도 있고, 음극 활물질 외에 도전성 재료 및 결합제(바인더) 중 적어도 하나를 함유하고 음극합체로서 음극 집전체에 부착시킨 형태일 수도 있다. 예를 들면, 음극 활물질이 박형일 경우에는 음극 활물질만을 함유하는 음극일 수 있고, 음극 활물질이 분말형일 경우에는 음극 활물질 및 결합제(바인더)를 가지는 음극일 수 있다. 분말형 음극 활물질을 이용하여 음극을 형성하기 위해서는 닥터 블레이드법이나 압착 프레스에 의한 성형 방법 등을 이용할 수 있다.
- [48] 상기 도전성 재료로는, 예를 들면, 탄소 재료, 금속섬유 등의 도전성 섬유, 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속 분말, 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료를 사용할 수 있다. 상기 탄소 재료로는 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 카본 블랙, 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 또한 방향족 고리를 포함한 합성수지, 석유 피치 등을 소성해 얻어진 메소플라스 카본을 사용할 수도 있다.
- [49] 상기 결합제로는, 예를 들면, 폴리비닐리덴 디플로라이드(polyvinylidene difluoride(PVDF)), 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체(ethylene-propylene-diene terpolymer), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber(SBR)), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 플루오로 엘라스토머(fluoro elastomer), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리에틸렌(polyethylene), 니트로 셀룰로오스(nitrocellulose), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [50] 상기 음극 집전체로는 구리, 니켈, 알루미늄 또는 스테인레스 스틸 등을 주체로 하는 봉상체, 판상체, 박형체 또는 망상체 등을 사용할 수 있다.
- [51] 본 발명의 리튬-공기 2차 전지에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질을 포함하는 전극일 수 있다. 상기 양극 활물질로는 산소가 사용되는 것이 바람직하다.
- [52] 상기 양극은 리튬-공기 2차 전지의 양극으로서 통상 사용되는 것일 수 있으며, 산소 및 리튬 이온이 이동할 수 있는 공극을 가지는 도전성 재료를 포함하고 결합제를 함유할 수도 있다. 또한 산소의 산화/환원 반응을 촉진하는 촉매를 함유할 수 있다.
- [53] 상기 도전성 재료 및 결합제(바인더)로는 상기 음극에서 사용된 것과 같은 것을 사용할 수 있다.
- [54] 상기 산소의 환원/산화 반응을 촉진하기 위한 촉매로는 MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CuO ,

Pt 또는 Co 등을 사용할 수 있다.

- [55] 상기 양극 집전체로는, 산소의 확산을 높이기 위하여, 탄소 기반인 카본 클로스(carbon cloth), 카본 페이퍼(carbon paper) 또는 카본 펠트(carbon felt) 등이 사용될 수 있다. 그 외에도 금속 기반인 메쉬(그리드)형 금속, 스펀지형(발포) 금속 또는 천공된 금속 등의 다공체가 사용될 수 있는데, 여기서 금속은, 예를 들면, 구리, 니켈, 알루미늄 또는 스테인레스 스틸 등일 수 있다.
- [56] 본 발명의 리튬-공기 2차 전지에 있어서, 상기 분리막은 양극과 음극을 전기적으로 분리하는 기능을 수행할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에스테르, 셀룰로오스 또는 폴리아미드 등의 수지로 구성되는 다공질 시트 또는 부직포이거나, 유리 섬유 부직포 등과 같은 부직포 등의 다공질 절연 재료 등을 사용할 수 있다.
- [57] 본 발명의 리튬-공기 2차 전지의 형상은 양극, 음극, 분리막 및 전술한 전해질 조성물을 수납할 수 있으면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 원통형, 코인형, 평판형 또는 라미네이트형 등일 수 있다.
- [58] 본 발명의 리튬-공기 2차 전지를 수납하는 케이스는 대기 개방형 전지 케이스일 수도 있고, 밀폐형 전지 케이스일 수도 있다. 대기 개방형 전지 케이스는 대기가 출입할 수 있는 통풍구를 가지며, 이를 통하여 대기가 공기극(양극)과 접촉 가능하다. 한편, 밀폐형 전지 케이스에는 기체(공기) 공급관 및 배출관을 마련하는 것이 바람직하다. 이 경우, 공급 및 배출되는 기체는 건조 기체인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 산소 농도가 높은 것이 바람직하며 순산소(99.99%)인 것이 더욱 바람직하다. 또한 방전 시에는 산소 농도를 높이고, 충전 시에는 산소 농도를 낮게 하는 것이 바람직하다.
- [59] 본 발명의 전해질 조성물 및 2차 전지는 2차 전지로서의 용도에 적합하기는 하지만, 1차 전지로서 이용하는 것을 배제하지는 않는다.
- [60] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [61] [실시예]
- [62] <리튬-공기 2차 전지의 제조>
- [63] 카본 블랙(Vulcan XC-72):폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)를 각각 90:10의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합물을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 층 조성물을 제조하였고, 상기 양극 활물질 층 조성물을 카본 페이퍼(TGP-H-030, 토레이(제))로 된 양극 집전체 위에 코팅한 후 건조하여 양극을 제조하였다.
- [64] 한편, 흑연(LiC₆), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시 메틸 셀룰로스(CMC)를 90:5:5의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합물의 총 100 중량부 기준으로 1.5 중량부의 증류수를 투입한 후, 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 구리(Cu) 집전체 위에 약 200 μm 의

두께로 도포하고 건조하며, 진공 및 110°C의 조건에서 다시 한번 건조하여 음극을 제조하였다.

[65] 전지 케이스에 상기 제조된 양극 및 음극을 넣고, 이들 사이에 분리막으로서 다공성 필터(와트만(Whatman))를 삽입하였으며, 하기 표 1에 기재된 조성의 전해질 조성물을 주입함으로서, 리튬-공기 2차 전지를 제조하였다.

[66] 상기 양극 제조 시에는 산소(O₂)가 유입되도록, 상기 양극 활물질 층에 산소(O₂) 이동 통로를 형성하였다.

[67] [표 1]

[68]

구분		리튬 염		비수계 전해질 용매	
		종류	물 농도 (M)	DMI (중량%)	추가 용매 종류 및 함량(중량%)
실시에예	1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	50	DME (50)
	2	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	20	DME (80)
	3	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	75	DME (25)
	4	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	100	-
	5	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.5	80	DME (20)
	6	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	2	50	DME (50)
	7	LiPF ₆	0.6	30	아세토니트릴 (70)
	8	LiCF ₃ SO ₃	1.5	70	디메틸설폭사이드 (30)
	9	LiCF ₃ SO ₃	0.5	90	설포란 (10)
비교예	1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	-	DME (100)
	2	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	15	DME (85)
	3	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.3	10	아세토니트릴 (90)
	4	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.4	50	DME (50)

DMI: 디메틸 이소소르비드

DME: 1,2-디메톡시에탄

[69] <방전 용량 측정>

[70] 포텐시오스탯(Potentiostat, bio-Logic, VMP3)을 이용하여 리튬-공기 2차 전지의 방전 실험을 진행하였다. 구체적으로 실시예 1 내지 9 또는 비교예 1 내지 4의 양극 내의 카본 블랙 중량에 대하여 100 mA/g의 전류 밀도를 가하여 전압 컷-오프(cut-off) 방법으로 방전시키고, 하한 전압을 2.0 V로 설정하였으며, 밀폐된 공간에서 순수한 산소를 1.5 atm으로 채운 조건 하에서 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬-공기 2차 전지의 방전 실험을 진행하였고, 상기 충방전을 10회 반복하여 10회째 경과 후 초기 방전용량 대비 유지율을 계산하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[71] [표 2]

[72]

구분	실시에								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
초기(1 회째) 방전용량 (mAh/g)	2,887	3,014	2,753	2,592	2,619	2,748	2,551	2,746	2,620
10 회째 경과 후, 초기 방전용량 유지율(%)	100	99	100	100	100	98	99	100	100

[73]

[표 2](계속)

[74]

구분	비교예			
	1	2	3	4
초기(1 회째) 방전용량 (mAh/g)	2,819	2,684	1,828	2,014
10 회째 경과 후, 초기 방전용량 유지율(%)	34	66	49	99

[75]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시에 1 내지 9의 경우, 초기(1회째) 방전용량이 2,500 mAh/g 이상으로 우수하였고, 또한 충방전 10회째 경과 후, 초기 방전용량 대비 유지율이 98% 이상으로 매우 우수하였다.

[76]

그러나 전해질 조성물의 DMI 함량이 실시에에 비하여 적은 비교예 1 내지 3의 경우, 충방전 10회째 경과 후, 초기 방전용량 대비 유지율이 70% 미만으로 현저히 감소하였다. 또한, 리튬 염 몰 농도가 실시에에 비하여 낮은 비교예 3 및 4의 경우, 초기(1회째) 방전용량이 2,500 mAh/g 미만으로 현저하게 감소하였다.

청구범위

- [청구항 1] 무수당 알코올의 디에테르를 포함하는 비수계 전해질 용매; 및 리튬 염;을 포함하며,
상기 비수계 전해질 용매 100 중량% 내의 상기 무수당 알코올의 디에테르의 함량이 15 중량%를 초과하고, 조성물 내의 상기 리튬 염의 물 농도가 0.4 M을 초과하는,
전해질 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 전해질 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 무수당 알코올의 디에테르가 무수당 알코올의 디C₁-C₄ 알킬 에테르인, 전해질 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 무수당 알코올의 디에테르가 디메틸 이소소르비드인, 전해질 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 비수계 전해질 용매가 무수당 알코올의 디에테르 이외의 유기 용매를 추가로 포함하는, 전해질 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 무수당 알코올의 디에테르 이외의 유기 용매가 1,2-디메톡시에탄, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, γ -부티로락톤, 설포란, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인, 전해질 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 리튬 염이 LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiClO₄, LiBPh₄, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SFO₂)₂, 또는 LiN(CF₃CF₂SO₂)₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 전해질 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 리튬 염의 물 농도가 0.4 M 초과 내지 2.0 M 이하인, 전해질 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 과충전 방지제, 탈수제, 탈산제, 고온 보존 후의 용량 유지 특성 및 사이클 특성을 개선하기 위한 특성 개선용 조제, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 추가로 포함하는, 전해질 조성물.
- [청구항 10] 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하는 리튬-공기 2차 전지로서, 상기 전해액이 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-공기 2차 전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 양극 활물질로서 산소를 사용하는, 리튬-공기 2차 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/004449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 12/08(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 10/0569; H01M 10/04; H01M 12/08

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: anhydrosugar alcohol, diether, electrolyte, lithium salt, lithium-air secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0050222 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See paragraphs [0018], [0021]-[0027], [0033]-[0050].	1-11
X	KR 10-2016-0050221 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See paragraph [0025] and claims 1-8.	1-11
X	KR 10-2016-0051059 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See paragraphs [0032], [0035]-[0038] and claim 1.	1-11
X	KR 10-2017-0001129 A (LG CHEM, LTD.) 04 January 2017 See paragraphs [0082]-[0087].	1-11
X	KR 10-2017-0020162 A (LG CHEM, LTD.) 22 February 2017 See paragraphs [0044]-[0050], [0053].	1-11
X	KR 10-2017-0020284 A (LG CHEM, LTD.) 22 February 2017 See paragraphs [0064]-[0070], [0073].	1-11
X	KR 10-2016-0090119 A (LG CHEM, LTD.) 29 July 2016 See paragraphs [0027]-[0033], [0036].	1-11



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

17 JULY 2019 (17.07.2019)

Date of mailing of the international search report

18 JULY 2019 (18.07.2019)

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

International application No.

PCT/KR2019/004449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0064529 A (LG CHEM, LTD.) 08 June 2016 See paragraphs [0026]-[0032].	1-11
X	KR 10-2016-0051058 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See paragraphs [0067]-[0074].	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/004449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0050222 A	11/05/2016	KR 10-1771295 B1	24/08/2017
KR 10-2016-0050221 A	11/05/2016	KR 10-1811484 B1	21/12/2017
KR 10-2016-0051059 A	11/05/2016	KR 10-1771296 B1	24/08/2017
KR 10-2017-0001129 A	04/01/2017	None	
KR 10-2017-0020162 A	22/02/2017	None	
KR 10-2017-0020284 A	22/02/2017	CN 107534118 A EP 3264520 A1 JP 2018-507520 A JP 6445712 B2 US 2018-076466 A1 WO 2017-030332 A1	02/01/2018 03/01/2018 15/03/2018 26/12/2018 15/03/2018 23/02/2017
KR 10-2016-0090119 A	29/07/2016	CN 107004813 A EP 3206251 A1 JP 2018-500751 A JP 6374612 B2 KR 10-1790840 B1 US 2017-0358834 A1 WO 2016-117873 A1	01/08/2017 16/08/2017 11/01/2018 15/08/2018 26/10/2017 14/12/2017 28/07/2016
KR 10-2016-0064529 A	08/06/2016	KR 10-1771297 B1	24/08/2017
KR 10-2016-0051058 A	11/05/2016	KR 10-1868197 B1	15/06/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 12/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0569; H01M 10/04; H01M 12/08

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: 무수당 알코올(anhydrosugar alcohol), 디에테르(diether), 전해질(electrolyte), 리튬염(lithium salt), 리튬-공기 2차전지(lithium-air secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0050222 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 단락 [0018], [0021]-[0027], [0033]-[0050] 참조.	1-11
X	KR 10-2016-0050221 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 단락 [0025] 및 청구항 1-8 참조.	1-11
X	KR 10-2016-0051059 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 단락 [0032], [0035]-[0038] 및 청구항 1 참조.	1-11
X	KR 10-2017-0001129 A (주식회사 엘지화학) 2017.01.04 단락 [0082]-[0087] 참조.	1-11
X	KR 10-2017-0020162 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.22 단락 [0044]-[0050], [0053] 참조.	1-11
X	KR 10-2017-0020284 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.22 단락 [0064]-[0070], [0073] 참조.	1-11
X	KR 10-2016-0090119 A (주식회사 엘지화학) 2016.07.29 단락 [0027]-[0033], [0036] 참조.	1-11

☒ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 07월 17일 (17.07.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 07월 18일 (18.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김진호

전화번호 +82-42-481-8699



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0064529 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.08 단락 [0026]-[0032] 참조.	1-11
X	KR 10-2016-0051058 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 단락 [0067]-[0074] 참조.	1-11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0050222 A	2016/05/11	KR 10-1771295 B1	2017/08/24
KR 10-2016-0050221 A	2016/05/11	KR 10-1811484 B1	2017/12/21
KR 10-2016-0051059 A	2016/05/11	KR 10-1771296 B1	2017/08/24
KR 10-2017-0001129 A	2017/01/04	없음	
KR 10-2017-0020162 A	2017/02/22	없음	
KR 10-2017-0020284 A	2017/02/22	CN 107534118 A EP 3264520 A1 JP 2018-507520 A JP 6445712 B2 US 2018-076466 A1 WO 2017-030332 A1	2018/01/02 2018/01/03 2018/03/15 2018/12/26 2018/03/15 2017/02/23
KR 10-2016-0090119 A	2016/07/29	CN 107004813 A EP 3206251 A1 JP 2018-500751 A JP 6374612 B2 KR 10-1790840 B1 US 2017-0358834 A1 WO 2016-117873 A1	2017/08/01 2017/08/16 2018/01/11 2018/08/15 2017/10/26 2017/12/14 2016/07/28
KR 10-2016-0064529 A	2016/06/08	KR 10-1771297 B1	2017/08/24
KR 10-2016-0051058 A	2016/05/11	KR 10-1868197 B1	2018/06/15