

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

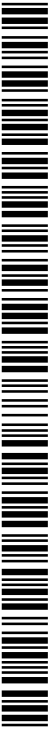
(43) 국제공개일  
2016년 3월 31일 (31.03.2016)



(10) 국제공개번호  
WO 2016/048104 A1

- (51) 국제특허분류:  
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010239
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 25일 (25.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0128880 2014년 9월 26일 (26.09.2014) KR  
10-2015-0135260 2015년 9월 24일 (24.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김슬기 (KIM, Shul Kee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 임영민 (LIM, Young Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김광연 (KIM, Gwang Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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 (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))



WO 2016/048104 A1

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

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

(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery comprising: a non aqueous electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and a fluorinated ether compound additive; a positive electrode comprising a lithium-nickel-manganese-cobalt oxide as the positive electrode active material thereof; a negative electrode; and a separation membrane. The non aqueous electrolyte for a lithium secondary battery, according to the present invention, forms a solid SEI film on the negative electrode during the initial charging of a lithium secondary battery comprising the non aqueous electrolyte, improving the output properties of the lithium secondary battery, and also improves the post-high-temperature-storage output properties and capacity properties.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 및 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제를 포함하는 비수성 전해액, 양극 활물질로서 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물을 포함하는 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 것인 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수성 전해액에 의하면, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시키고, 리튬 이차 전지의 출력 특성을 개선시키는 물론, 고온 저장 후 출력 특성 및 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2014년 09월 26일자 한국 특허 출원 제10-2014-0128880호 및 2015년 09월 24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0135260호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 및 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제를 포함하는 비수성 전해액, 양극 활물질로서 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물을 포함하는 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 것인 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배경기술

- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [6] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차 전지를 제조한다.
- [7] 이러한 리튬 이차 전지는 양극의 리튬 금속 산화물로부터 리튬 이온이 음극의 흑연 전극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiOH}$  등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 막이라고 하는데, 충전 초기에 형성된 SEI 막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다.
- [8] 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차 전지의 음극에 견고한 SEI 막을 형성하여야만 한다.

SEI 막은 최초 충전시 일단 형성되고 나면 이후 전지 사용에 의한 충방전 반복시 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 전해액과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널(Ion Tunnel)로서의 역할을 수행하게 된다.

- [9] 종래에는 전해액 첨가제를 포함하지 않거나 열악한 특성의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액의 경우 불균일한 SEI 막의 형성으로 인해 저온 출력 특성의 향상을 기대하기 어려웠다. 더욱이, 전해액 첨가제를 포함하는 경우에도 그 투입량을 필요량으로 조절하지 못하는 경우, 상기 전해액 첨가제로 인해 고온 반응시 양극 표면이 분해되거나 전해액이 산화 반응을 일으켜 궁극적으로 이차 전지의 비가역 용량이 증가하고 출력 특성이 저하되는 문제가 있었다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [10] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 고온 저장 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 및 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제를 포함하는 비수성 전해액, 양극 활물질로서 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물을 포함하는 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 것인 리튬 이차전지를 제공한다.
- [12] 상기 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함할 수 있고, 상기 리튬염과 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드의 혼합비는 몰비로서 1:0.01 내지 1:1이며, 상기 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.01 mol/l 내지 2 mol/l인 것인 리튬 이차전지일 수 있다.
- [13] 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [14] [화학식 1]
- [15]  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$
- [16] 상기 화학식 1에서,  $0.55 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.18 \leq b \leq 0.22$ ,  $0.18 \leq c \leq 0.22$ ,  $-0.2 \leq x \leq 0.2$ , 및  $x+a+b+c=1$ 이다.

### 발명의 효과

- [17] 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 의하면, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시키고, 고온 환경 시 가스발생을 억제하여 전지 두께 증가를 최소화하고, 양극 표면의 분해 및 전해액의 산화 반응을 방지함으로써, 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

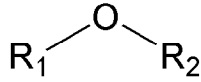
- [18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [19] 본 발명의 일 실시예를 따르는 비수성 전해액은 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI)를 포함한다.
- [20] 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 리튬염으로서 비수성 전해액에 첨가되어, 음극에 견고하고, 얇은 SEI 막을 형성함으로써 저온 출력 특성을 개선시키는 물론, 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지할 수 있다. 더욱이 상기 음극에 생성된 SEI 피막은 그 두께가 얇아 음극에서의 리튬 이온의 이동을 보다 원활하게 수행할 수 있고, 이에 따라 이차전지의 출력을 향상시킬 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.01 mol/l 내지 2 mol/l인 것이 바람직하며, 0.01 mol/l 내지 1 mol/l이 더욱 바람직하다. 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 0.1 mol/l보다 적으면 리튬 이차 전지의 저온 출력 개선 및 고온 사이클 특성의 개선의 효과가 미미하고, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 2 mol/l를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있고, 전해액 중에서 금속으로 이루어진 양극, 또는 음극 집전체의 부식을 유발 할 수 있다.
- [22] 이러한 부반응을 방지하기 위해, 본 발명의 비수성 전해액에는 리튬염을 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 리튬염을 사용할 수 있으며, 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  및  $\text{LiClO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [23] 상기 리튬염과 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드의 혼합비는 몰비로서, 1:0.01 내지 1인 것이 바람직하다. 상기 리튬염과 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드의 혼합비가 상기 몰비의 범위 이상인 경우, 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있고, 상기 몰비 범위 이하인 경우, 생성되는 이차전지의 출력 향상이 저하될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염과 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드의 혼합비가 몰비로서, 1:0.01 미만인 경우, 리튬 이온 전지에서 SEI 피막을 형성하는 과정, 및 카보네이트계 용매에 의하여 용매화된 리튬 이온이 음극 사이에 삽입되는 과정에서 다수 용량의 비가역 반응이 발생할 수 있으며, 음극 표면층(예를 들어, 탄소 표면층)의 박리와 전해액의 분해에 의해, 이차 전지의 저온 출력 개선, 고온 저장 후, 사이클 특성 및 용량 특성의 개선의 효과가 미비할 수 있다. 상기 리튬염과 리튬

- 비스플루오로 설펜 이미드의 혼합비가 몰비로서, 1:1 초과인 경우 과도한 용량의 리튬 비스플루오로 설펜 이미드가 전해액에 포함되어 충방전 진행시에 전극 집전체의 부식을 일으켜 이차전지의 안정성에 영향을 줄 수 있다.
- [24] 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물인 양극 활물질은, 이하 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [25] [화학식 1]
- [26]  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$
- [27] (상기 화학식 1에서,  $0.55 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.18 \leq b \leq 0.22$ ,  $0.18 \leq c \leq 0.22$ ,  $-0.2 \leq x \leq 0.2$ , 및  $x+a+b+c=1$ 이다.)
- [28] 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물인 양극 활물질을 양극에 이용함으로써, 리튬 비스플루오로 설펜 이미드와 조합되어 상승 작용을 가질 수 있다. 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 양극 활물질은 전이 금속 중 Ni의 함량이 증가할수록 충방전 과정에서 상기 양극활물질의 층상 구조내의 Li +1가 이온과 Ni +2가 이온의 자리가 바뀌는 현상(cation mixing)이 발생하여 그 구조가 붕괴되고, 이에 상기 양극활물질은 전해액과 부반응을 일으키거나, 전이금속의 용출현상 등이 나타난다. 이는 Li +1가 이온과 Ni +2가 이온의 크기가 유사하기 때문에 발생하는 것이다. 결국 상기 부반응을 통하여 이차 전지 내부의 전해액 고갈과 양극활물질의 구조 붕괴로 전지의 성능이 쉽게 저하된다.
- [29] 그렇기 때문에 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1의 양극활물질에 LiFSI 적용 전해액을 사용하여 양극 표면에 LiFSI에 기인한 성분으로 layer층을 형성하여 Li +1가 이온과 Ni +2가 이온의 cation mixing 현상을 억제하면서도, 양극 활물질의 용량 확보를 위한 충분한 니켈 전이금속량을 확보할 수 있는 범위를 찾아내었다. 본 발명의 상기 화학식 1에 따른 산화물을 포함하는 양극 활물질에 의하면 LiFSI 적용 전해액을 사용할 시에 전해액과 부반응, metal 용출현상 등을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [30] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 산화물에서 Ni 전이금속의 비가 0.65를 초과하는 경우에는 과량의 Ni이 양극 활물질 내에 포함됨으로 인하여, 상술한 전극 표면의 LiFSI로 생성된 layer층에 의해서도 Li +1가 이온과 Ni +2가 이온의 cation mixing 현상을 억제하지 못할 수 있다.
- [31] 더하여 과량의 Ni 전이금속이 양극 활물질 내에 포함시 Ni의 산화수 변동에 따라 고온 등의 환경에서 d 궤도를 가지는 니켈 전이금속이 배위 결합시 정팔면체 구조를 가져야 하나 외부의 에너지 공급에 의하여, 에너지 레벨의 순서가 뒤바뀌거나, 산화수가 변동되어(불균일화 반응) 뒤뜰어진 팔면체를 형성하게 된다. 결과적으로 니켈 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 결정 구조가 변형되어 양극 활물질 내의 니켈 금속이 용출될 확률이 높아진다.
- [32] 결과적으로, 본 발명자들은 상기 화학식 1의 범위에 따른 산화물을 포함하는 양극 활물질과 LiFSI 염 조합시에 높은 출력을 생성하면서도, 고온 안정성 및 용량 특성에서 우수한 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[33] 또한, 본 발명의 일 실시예를 따르는 전해액 첨가제로는 플루오르화 에테르계 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로 이하 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[34] [화학식 2]

[35]



[36] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 5 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기이고, 구체적으로 상기 플루오르화 에테르계 화합물은 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로펜틸)에테르, 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로펜틸)에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[37] 리튬 이차전지는 고온 환경시 양극에서 방출된 산소는 전해액 용매의 발열 분해 반응을 촉진시켜, 전지가 부풀어 오르는 이른바 스웰링 현상을 유발하여 전지의 수명과 충방전 효율이 급격히 저하되고, 경우에 따라서는 전지가 폭발되는 등 전지의 안전성이 크게 저하된다. 이에, 상기 플루오르화 에테르계 화합물은 플루오루 치환기가 난연성 화합물로서 전해액에 첨가되어 전지 내부에서 고온시의 음극 및 양극 표면과 전해액이 반응하여 전해액의 분해로 인하여 발생하는 가스를 억제하고, 점도가 낮아 이온 전도도를 높일 수 있는 에테르계 화합물을 이용함으로써 이차전지의 구동 전압범위 내에서 저항을 감소시킬 수 있다. 따라서, 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[38] 이때, 상기 플루오르화 에테르계 화합물의 함량은 전지의 고온 저장 특성 및 수명 특성 향상 등 본 발명의 효과를 달성하는 데 필요한 양이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 예를 들어 전해액 총량을 기준으로 1 내지 20 중량%일 수 있고, 바람직하게는 3.0 중량% 내지 15중량%일 수 있다. 상기 플루오르화 에테르계 화합물의 양이 1 중량% 보다 적으면 첨가에 따라 가스발생 억제, 난연성 및 저항 감소의 효과를 충분히 발휘하기가 어렵고, 상기 플루오르화 에테르계 화합물의 양이 20 중량%를 초과하면 효과 상승의 정도는 한정적인 반면에 비가역 용량을 증가시키거나 음극의 저항이 증가한다는 문제가 발생할 수 있다. 특히 상기 플루오르화 에테르계 화합물은 리튬 비스 플루오로 설펜닐 이미드의 첨가량에 따라 조절 가능하다. 다량의 리튬 비스 플루오로 설펜닐 이미드 첨가에 따라 발생될 수 있는 부반응을 보다 효율적으로 방지하기 위함이다.

[39] 또한, 상기 비수성 전해액은 비수성 유기 용매를 포함하고, 상기 비수성 전해액에 포함될 수 있는 비수성 유기 용매로는, 전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없고, 예를 들어 니트릴계 용매, 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤 등일 수 있다. 이들은

단독으로 사용될 수 있고, 2종 이상이 조합하여 사용될 수 있다.

- [40] 상기 유기 용매들 중 카보네이트계 유기 용매가 용이하게 이용될 수 있는데, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이고, 선형 카보네이트는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [41] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 용매는 아세토 니트릴을 이용할 수 있다.
- [42] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 상기 비수성 전해액을 포함할 수 있다. 상기 양극 및 음극은 각각 본 발명의 일 실시예 따른 양극 활물질 및 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [43] 한편, 상기 음극 활물질로는 비정질 카본 또는 정질 카본을 포함하며, 구체적으로는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금;  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , 및  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [44] 또한, 상기 분리막은 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 2종 이상이 적층된 것일 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [45] 상기 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 등 수행되는 목적에 따라 다양한 것이고, 당업계에 공지된 구성에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 파우치형 이차전지일 수 있다.

**발명의 실시를 위한 형태**

- [46] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [47] 실시예
- [48] **실시예 1**
- [49] [전해액의 제조]
- [50] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸 메틸 카보네이트(EMC) =3:7 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매 및 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로  $\text{LiPF}_6$  0.9 mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.1 mol/l, 첨가제로서 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로펜틸)에테르를 비수전해액 총 중량을 기준으로 5 중량%를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.
- [51] [리튬 이차 전지의 제조]
- [52] 양극 활물질로서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 $\mu\text{m}$  정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [53] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 $\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [54] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차 전지의 제조를 완성하였다.
- [55] **실시예 2**
- [56] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로  $\text{LiPF}_6$  0.7mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.3 mol/l를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [57] **실시예 3**
- [58] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로  $\text{LiPF}_6$  0.6mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.4 mol/l를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [59] **실시예 4**
- [60] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로  $\text{LiPF}_6$  0.5mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.5 mol/l를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[61] 실시예 5

[62] 상기 실시예 1에서 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로펜틸)에테르를 대신하여 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로펜틸)에테르를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[63] 실시예 6

[64] 상기 실시예 1에서 디(1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로펜틸)에테르를 대신하여  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (AE3000, 아사히글라스사제)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[65] 비교예 1

[66] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로  $\text{LiPF}_6$  0.4mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.6 mol/l를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[67] 비교예 2

[68] 상기 첨가제를 이용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[69] 비교예 3

[70] 상기 양극활물질로서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  제외하고는 실시예 2와 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[71] 실험예

[72] <고온 저장 후 출력 특성>

[73] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 이차전지를 60°C에서 16주 저장 후 23°C에서 5C으로 10초간 충전 및 방전하는 경우 발생하는 전압차를 이용하여 출력을 계산하였다. 최초 출력량을 기준으로 16주 후의 출력량을 백분율로 계산(16주 출력(W)/최초 출력(W)\*100(%))하여 측정된 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 시험은 SOC(충전 상태, state of charge)가 50%에서 수행하였다.

[74] <고온 저장 후 용량 특성>

[75] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 이차전지를 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 그 다음 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 이차전지를 60°C에서 16주 저장 후, 다시 상기 이차전지들을 각각 23°C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 최초 방전 용량을 기준으로 16주 후의 방전 용량을 백분율로 계산(16주 후 방전용량/최초 방전 용량\*100(%))하여 측정된 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[76] <전지 두께 측정>

[77] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 이차전지를 60°C에서 16주 저장

후 최초 전지의 두께를 기준으로 두께 증가율(%)을 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[78] [표1]

	고온 저장 후 특성		
	출력특성(%)	용량특성(%)	전지두께 증가율(%)
실시예 1	95.4	89.9	5.3
실시예 2	96.7	92.8	4.1
실시예 3	96.8	91.4	4.9
실시예 4	96.0	90.9	5.2
실시예 5	96.3	91.6	4.3
실시예 6	93.9	90.8	6.8
비교예 1	95.2	88.7	6.1
비교예 2	92.4	84.1	19.7
비교예 3	88.6	80.5	9.8

[79] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 이차전지는 플루오르화 에테르계 화합물을 첨가제로서 이용하여 고온에서의 안정성이 증가되고, 저항 증가율을 감소시켜 고온 저장 후 특성(용량, 출력 특성)에 있어서는 리튬염인 LiFSI와 조합되어 비교예 1 내지 3의 이차전지 보다 우수한 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[80] 한편, 비교예 2의 경우 플루오르화 에테르계 화합물이 첨가되지 않아 고온 저장 후 두께 증가율이 19.7로 현저한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 6의 이차전지는 플루오르화 에테르계 화합물을 첨가제로서 이용하였지만, 실시예 1 내지 5의 이차전지에 비해 상대적으로 낮은 출력특성 및 용량특성을 나타냈는데, 이는 실시예 1 내지 5의 이차전지가 포함하는 플루오르화 에테르계 화합물이 산소원자를 중심으로 양측에 각각 5 이상의 플루오르를 포함하는 알킬기가 위치하는데 비하여, 실시예 6의 이차전지가 포함하는 플루오르화 에테르계 화합물은 산소원자를 중심으로 양측에 각각 독립적으로 5 미만의 플루오르를 포함하는 알킬기가 위치하기 때문인 것으로 판단된다.

[81] <상온 수명 특성>

[82] 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 23°C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 800 사이클로 반복 실시하였고, 1회째 사이클을 기준으로 800회째의 사이클을 백분율로 계산(800회째 용량/1회째 용량\*100(%))하여 측정된 방전 용량을 표 2에 나타내었다.

[83] <고온 수명 특성>

[84] 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 45°C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 800 사이클로 반복 실시하였고, 1회째 사이클을 기준으로 800회째의 사이클을 백분율로 계산(800회째 용량/1회째 용량\*100(%))하여 측정한 방전 용량을 표 2에 나타내었다.

[85] [표2]

	수명 특성(%)	
	상온 수명 특성	고온 수명 특성
실시예 1	84.9	81.1
실시예 2	88.7	84.8
실시예 3	87.4	83.3
실시예 4	85.9	81.7
실시예 5	87.1	84.2
실시예 6	82.6	76.5
비교예 1	82.1	78.8
비교예 2	77.4	69.9
비교예 3	69.1	61.7

[86] 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5의 리튬 이차 전지는 상온 및 고온에서의 수명 특성이 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 양극활물질로서 Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>을 이용한 비교예 3의 경우에는 고온 수명 특성 및 상온 수명 특성이 현격히 낮아짐을 알 수 있었다.

[87] 한편, 실시예 6의 이차전지는 산소원자를 중심으로 양측에 각각 독립적으로 5 미만의 플루오르를 포함하는 알킬기가 위치하여, 실시예 1 내지 실시예 5의 리튬 이차 전지에 비해서는 상온 및 고온 수명특성이 상대적으로 낮았다.

## 청구범위

[청구항 1] 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 및 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제를 포함하는 비수성 전해액; 양극 활물질로서 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물을 포함하는 양극; 음극; 및 분리막을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하는 리튬 이차전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,  $0.55 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.18 \leq b \leq 0.22$ ,  $0.18 \leq c \leq 0.22$ ,  $-0.2 \leq x \leq 0.2$ , 및  $x+a+b+c=1$ 이다.)

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함하는 리튬 이차전지.

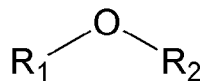
[청구항 4] 제 3 항에 있어서,  
상기 리튬염과 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드의 혼합비는 몰비로서 1:0.01 내지 1:1인 리튬 이차전지.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 리튬 비스플루오로 설포닐 이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.01 mol/l 내지 2 mol/l인 리튬 이차전지.

[청구항 6] 제 3 항에 있어서,  
상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  및  $\text{LiClO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
상기 플루오르화 에테르계 화합물은 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 이차전지.

[화학식 2]



(상기  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 각각 독립적으로 5 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기이다.)

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,  
상기 플루오르화 에테르계 화합물은  
디(1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로펜틸)에테르,  
디(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-운데카플루오로펜틸)에테르로 이루어진 군에서

- 선택되는 1종 이상인 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,  
상기 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제의 함량은 상기 비수 전해액 총  
중량을 기준으로 1~20 중량%인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,  
상기 비수성 전해액은 비수성 유기 용매를 포함하고, 상기 비수성 유기  
용매는 니트릴계 용매, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트, 에스테르,  
에테르, 케톤 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,  
상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(EC),  
프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서  
선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이고, 선형  
카보네이트는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC),  
디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC),  
메틸프로필카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로  
이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인  
리튬 이차전지.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,  
상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴,  
발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴,  
싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴,  
4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴,  
트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴,  
2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진  
군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 이차전지는 파우치형 리튬  
이차전지인 리튬 이차전지.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/010239**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(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 4/525; H01M 10/0525; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; 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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium bis(fluorosulfonyl)imide(LFSI), fluoroether-based compound additive, non-aqueous, electrolyte, lithium secondary battery

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0066082 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 May 2014 See claims 1-2, 7, 15; paragraphs [0043], [0049]-[0059], [0151]-[0153], [0156]-[0159], [0162]-[0163], [0165], [0188]-[0189].	1-6,9-13
A		7-8
A	KR 10-2012-0090755 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 August 2012 See claims 1-2, 11; paragraphs [0067], [0085]-[0088].	1-13
A	KR 10-2014-0082573 A (LG CHEM. LTD.) 02 July 2014 See claims 1-2, 12-13; paragraphs [0036]-[0037].	1-13
A	KR 10-2014-0104384 A (LG CHEM. LTD.) 28 August 2014 See claims 1-2, 14; paragraphs [0032]-[0034].	1-13
A	KR 10-2004-0024842 A (H.C. STARCK GMBH.) 22 March 2004 See claims 1, 10; pages 5-6.	1-13

 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	"I" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

28 DECEMBER 2015 (28.12.2015)

Date of mailing of the international search report

**28 DECEMBER 2015 (28.12.2015)**

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.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/010239**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0066082 A	30/05/2014	CN 103840127 A	04/06/2014
		EP 2736094 A1	28/05/2014
		JP 2014-103083 A	05/06/2014
		US 2014-0141313 A1	22/05/2014
KR 10-2012-0090755 A	17/08/2012	CN 102593511 A	18/07/2012
		EP 2469633 A1	27/06/2012
		EP 2469633 B1	26/02/2014
		JP 2012-134151 A	12/07/2012
		US 2012-0164519 A1	28/06/2012
		US 9123973 B2	01/09/2015
KR 10-2014-0082573 A	02/07/2014	CN 104011927 A	27/08/2014
		JP 2015-509271 A	26/03/2015
		TW 201503457 A	16/01/2015
		US 2014-0186722 A1	03/07/2014
		WO 2014-104710 A1	03/07/2014
KR 10-2014-0104384 A	28/08/2014	EP 2797155 A1	29/10/2014
		JP 2015-522210 A	03/08/2015
		TW 201500362 A	01/01/2015
		US 2014-0272605 A1	18/09/2014
		WO 2014-129824 A1	28/08/2014
KR 10-2004-0024842 A	22/03/2004	JP 2004-111393 A	08/04/2004
		US 2004-0053138 A1	18/03/2004

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 10/0567; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; 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:리튬 비스플루오로 셀로닐 이미드(LiFSI), 플루오르화 에테르계 화합물 첨가제, 비수성, 전해액, 리튬 이차전지

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0066082 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.05.30 청구항 1-2, 7, 15; 단락 [0043], [0049]-[0059], [0151]-[0153], [0156]-[0159], [0162]-[0163], [0165], [0188]-[0189] 참조.	1-6, 9-13
A		7-8
A	KR 10-2012-0090755 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.08.17 청구항 1-2, 11; 단락 [0067], [0085]-[0088] 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0082573 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.02 청구항 1-2, 12-13; 단락 [0036]-[0037] 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0104384 A (주식회사 엘지화학) 2014.08.28 청구항 1-2, 14; 단락 [0032]-[0034] 참조.	1-13
A	KR 10-2004-0024842 A (하.체. 스타르크 게엠베하) 2004.03.22 청구항 1, 10; 페이지 5-6 참조.	1-13

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 신구성 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 2015년 12월 28일 (28.12.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 12월 28일 (28.12.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0066082 A	2014/05/30	CN 103840127 A EP 2736094 A1 JP 2014-103083 A US 2014-0141313 A1	2014/06/04 2014/05/28 2014/06/05 2014/05/22
KR 10-2012-0090755 A	2012/08/17	CN 102593511 A EP 2469633 A1 EP 2469633 B1 JP 2012-134151 A US 2012-0164519 A1 US 9123973 B2	2012/07/18 2012/06/27 2014/02/26 2012/07/12 2012/06/28 2015/09/01
KR 10-2014-0082573 A	2014/07/02	CN 104011927 A JP 2015-509271 A TW 201503457 A US 2014-0186722 A1 WO 2014-104710 A1	2014/08/27 2015/03/26 2015/01/16 2014/07/03 2014/07/03
KR 10-2014-0104384 A	2014/08/28	EP 2797155 A1 JP 2015-522210 A TW 201500362 A US 2014-0272605 A1 WO 2014-129824 A1	2014/10/29 2015/08/03 2015/01/01 2014/09/18 2014/08/28
KR 10-2004-0024842 A	2004/03/22	JP 2004-111393 A US 2004-0053138 A1	2004/04/08 2004/03/18