

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



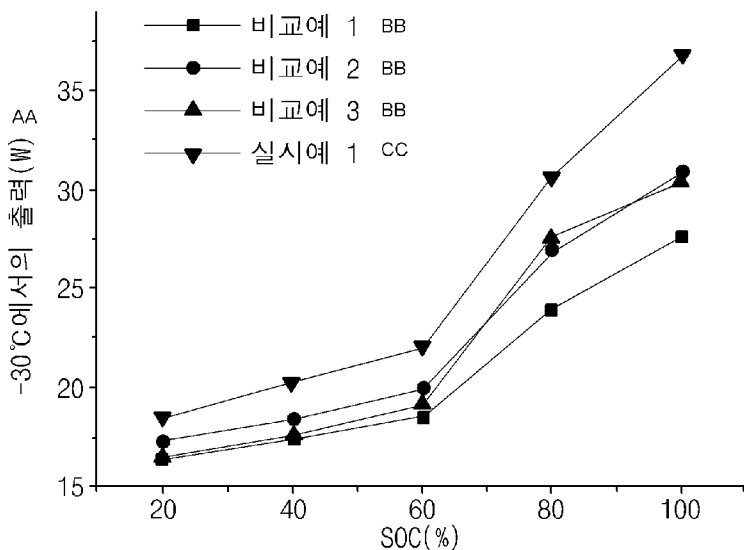
(10) 국제공개번호
WO 2014/104710 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0566 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012101
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 24일 (24.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0152043 2012년 12월 24일 (24.12.2012) KR
10-2013-0161528 2013년 12월 23일 (23.12.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임영민 (LIM, Young Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo Kyung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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).

[다음 쪽 계속]

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

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



(57) Abstract: The present invention provides a non-aqueous electrolyte including polypropylene carbonate (PC) and lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), and a lithium secondary battery including the same. The lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte of the present invention can improve a low-temperature output characteristic, a high-temperature cycle characteristic, an output characteristic after high-temperature storage, a capacity characteristic, and a swelling characteristic.

(57) 요약서: 본 발명은 프로필렌 카보네이트(PC) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)를 포함하는 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명의 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 저온 출력 특성, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성, 용량 특성 및 스웰링 특성을 향상시킬 수 있다.

AA ... Output (W) at temperature of -30°C
 BB ... Comparative example
 CC ... Example

WO 2014/104710 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

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

- [1] 본 발명은 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate; PC) 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)를 포함하는 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차 전지를 제조한다.
- [4] 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 Li_2CO_3 , LiO 또는 LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성할 수 있다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 피막이라고 하는데, 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아줄 수 있다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킬 수 있다. 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.
- [5] 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차 전지의 음극에 견고한 SEI 피막을 형성하여야만 한다. SEI 피막은 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.
- [6] 일반적으로, 리튬 이온 전지의 전해질로는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC)를 기본으로 한 이/삼 성분계 전해질이 사용된다. 그러나 EC는 녹는점이 높아서 사용 온도가 제한되어 있고, 저온에 있어서 상당한 전지 성능

저하를 가져올 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 저온 출력 특성을 개선할 뿐 아니라, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성, 용량 특성 및 스웰링 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 해결하고자 하는 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 i) 프로필렌 카보네이트(PC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)를 포함하는 비수성 전해액을 제공한다.
- [9] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명의 비수성 전해액에 의하면, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 출력 특성을 개선시킴은 물론, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성, 용량 특성 및 스웰링 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 실험예 1에 따라, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 SOC(충전심도)에 따른 저온 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [12] 도 2는 실험예 2에 따라, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [13] 도 3은 실험예 3에 따라, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 저장 기간에 따른 SOC 50%에서의 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [14] 도 4는 실험예 4에 따라, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 저장 기간에 따른 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [15] 도 5는 실험예 5에 따라, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 저장 기간에 따른 스웰링(swelling) 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [16] 도 6은 실험예 6에 따라, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지의 SOC(충전심도)에 따른 저온 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [17] 도 7은 실험예 7에 따라, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

- [18] 도 8은 실험예 8에 따라, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 저장 기간에 따른 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
발명의 실시를 위한 최선의 형태
- [19] 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.
- [20] 본 발명의 일 실시예를 따르는 비수성 전해액은 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate; PC)를 포함하는 비수성 유기 용매 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)를 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 프로필렌 카보네이트(PC)의 용매하에 리튬비스플루오로설포닐이미드를 조합하여 사용할 경우, 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 출력 특성을 개선시킴은 물론, 55°C 이상의 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지하여 스웰링(swelling) 현상을 억제하여 전지의 용량을 향상시킬 수 있다.
- [22] 일반적으로, 리튬 이온 전지의 전해질로 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC)를 기본으로 한 이/삼 성분계 전해질이 사용되어 왔다. 그러나 EC는 녹는점이 높아서 사용 온도가 제한되어 있고, 저온에 있어서 상당한 전지 성능 저하를 가져온다. 이에 반해, 프로필렌 카보네이트를 포함하는 전해질은 에틸렌 카보네이트의 전해질보다는 넓은 온도 범위를 가지면서 전해질로서 뛰어난 역할을 할 수 있는 장점이 있다.
- [23] 그러나, 용매로서 프로필렌 카보네이트를 LiPF₆ 등의 리튬염과 함께 사용할 경우, 프로필렌 카보네이트는 탄소 전극을 사용하는 리튬 이온 전지에서 SEI 피막을 형성하는 과정, 및 프로필렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 탄소층 사이에 삽입되는 과정에서 막대한 용량의 비가역 반응이 발생할 수 있다. 이는 고온 사이클 특성 등 전지의 성능이 저하되는 문제를 야기할 수 있다.
- [24] 또한, 프로필렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 음극을 구성하는 탄소층에 삽입될 때, 탄소 표면층의 박리(exfoliation)가 진행될 수 있다. 이러한 박리는 탄소층 사이에서 용매가 분해될 때 발생하는 기체가 탄소층 사이에 큰 뒤틀림을 유발함으로써 발생될 수 있다. 이와 같은 탄소 표면층의 박리와 전해액의 분해는 계속적으로 진행될 수 있으며, 이로 인하여 프로필렌 카보네이트를 포함하는 전해액을 탄소계 음극재와 병용하는 경우 효과적인 SEI가 생성되지 않아 리튬 이온이 삽입되지 않을 수 있다.

- [25] 본 발명에서는 에틸렌 카보네이트의 사용으로 인한 저온 특성의 문제를 용점이 낮은 프로필렌 카보네이트를 사용하여 해결하였으며, 프로필렌 카보네이트와 LiPF_6 등의 리튬염을 함께 사용할 경우의 상기와 같은 문제점을 리튬비스플루오로설포닐이미드를 사용하여 이들을 조합함으로써 해결할 수 있는 것이다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.1 mole/l 내지 2 mole/l인 것이 바람직하며, 0.6 mole/l 내지 1.5 mole/l이 더욱 바람직하다. 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 상기 범위 미만이면 전지의 저온 출력 개선 및 고온 사이클 특성의 개선의 효과가 미미하고, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 상기 범위를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있다.
- [27] 이러한 부반응을 더욱 방지하기 위해, 본 발명의 비수성 전해액에는 리튬염을 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 리튬염을 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 LiC_4BO_8 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비를 조절함으로써, 리튬 이차 전지의 저온 출력 특성, 고온 저장 후 용량 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [29] 구체적으로, 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서, 1:6 내지 9인 것이 바람직하다. 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비가 상기 몰비의 범위를 벗어날 경우, 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비가 몰비로서, 1:6 미만인 경우, 리튬 이온 전지에서 SEI 피막을 형성하는 과정, 및 프로필렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 음극 사이에 삽입되는 과정에서 막대한 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 미미할 수 있다.
- [30] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 비수성 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트는 비수성 유기용매 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 60 중량부, 바람직하게는 10 중량부 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 프로필렌 카보네이트의 함량이 5 중량부 보다 적으면 고온 사이클 시 양극 표면의 분해로 인해 가스가 지속적으로 발생되어 전지의 두께가 증가되는 스웰링 현상이 발생할 수 있고, 60 중량부를 초과할 경우 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시키기 어려울 가능성이 있다.

- [31] 또한, 상기 프로필렌 카보네이트 외에 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 없다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따르는 비수성 유기 용매는, 바람직하게는, 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하지 않는 것이 좋으며, 예를 들어 에틸 프로피오네이트(Ethyl Propionate; EP), 메틸 프로피오네이트(Methyl Propionate; MP), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에스테르계, 에테르계 및 케톤계 유기 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [33] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 비수성 전해액은 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통(sultone)계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [34] 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 SEI막을 형성하는 역할을 할 수 있다. 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 종류는 상기 역할을 할 수 있는 것이라면 제한이 없으며, 예를 들어, 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate; VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(vinylene ethylene carbonate; VEC), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 중에서도 특히 비닐렌 카보네이트를 포함하는 것이 바람직하다.
- [35] 또한, 본 발명에 일 실시예에 따라 추가로 포함될 수 있는 설통계 화합물은 전지의 저온 출력 및 고온 사이클 특성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 상기 설통계 화합물의 종류는 상기 역할을 할 수 있는 것이라면 제한이 없으며, 예를 들어, 상기 1,3-프로판설통(1,3-propane sultone; PS), 1,4-부탄 설통, 1,3-프로펜설통으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 중에서도 특히 1,3-프로판설통을 포함하는 것이 바람직하다.
- [36] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및 상기 비수성 전해액을 포함할 수 있다.
- [37] 여기서, 상기 양극 활물질은 망간계 스피넬(spinel) 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$)를 포함할 수 있다.
- [38] 한편, 상기 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은

탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는 결정질 탄소로 천연흑연과 인조흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소를 포함할 수 있다.

- [39] 또한, 상기 세퍼레이터는 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.

발명의 실시를 위한 형태

- [40] 실시예
- [41] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [42] 실시예 1
- [43] [비수성 전해액의 제조]
- [44] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디메틸 카보네이트(DMC) = 2:4:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매 및 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.1 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI) 0.9 mole/l, 비닐렌 카보네이트(VC) 3 중량% 및 1,3-프로판설통(PS) 0.5 중량%를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.
- [45] [리튬 이차 전지의 제조]
- [46] 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 의 혼합물 96 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 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.
- [47] 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.
- [48] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 PE 세퍼레이터와 함께 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차 전지의 제조를 완성하였다.

- [49]
- [50] 실시예 2
- [51] 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.1 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI) 0.6 mole/l을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [52]
- [53] 비교예 1
- [54] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디메틸 카보네이트(DMC) = 3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매를 사용하고, 리튬염으로서 LiPF_6 를 단독으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [55]
- [56] 비교예 2
- [57] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디메틸 카보네이트(DMC) = 3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [58]
- [59] 비교예 3
- [60] 리튬염으로서 LiPF_6 를 단독으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [61]
- [62] 비교예 4
- [63] 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.1 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI) 0.5 mole/l을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [64]
- [65] 실험예 1
- [66] <저온 출력 특성 시험>
- [67] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 -30°C 에서 SOC(충전 심도) 별로 0.5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [68] 도 1을 참조하면, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지에 비해 SOC 20%부터 출력 특성이 우수하였고, SOC가 60% 이후부터 출력 특성이 비교예들과 더욱 현저한 차이를 보기 시작하였다. 또한, SOC가 100%인 경우 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지에 비하여

약 1.2 내지 1.4배 정도 이상 저온 출력 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[69] 이는 비수성 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트를 사용하지 않고 프로필렌 카보네이트를 사용함으로써 저온 특성을 현저히 개선할 수 있음을 확인할 수 있다.

[70]

[71] 실험예 2

[72] <고온(55°C) 사이클 특성 시험>

[73] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 55°C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.03V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 900 사이클로 반복 실시하였고, 측정한 방전 용량을 도 2에 나타내었다.

[74] 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 200 회째 사이클까지는 본 발명에 따른 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지와 유사한 용량 보유율을 나타내었지만, 약 360 회째 사이클 이후부터 용량 보유율에 있어서 현저한 차이를 보였다.

[75] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라 프로필렌 카보네이트와 리튬비스플루오로설포닐이미드를 조합하여 사용한 리튬 이차 전지(실시예 1)는 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 55°C의 고온 조건에서 사이클 특성에 따른 방전 용량 특성이 현저히 우수함을 알 수 있었다.

[76]

[77] 실험예 3

[78] <고온 저장 후 출력 특성>

[79] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 60°C에서 14주 동안 저장 후, SOC 50%에서 5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[80] 도 3을 참조하면, 60°C에서 저장 후 SOC 50%에서의 출력특성은 본 발명의 실시예 1에 따라 프로필렌 카보네이트와 리튬비스플루오로설포닐이미드를 조합하여 사용한 리튬 이차 전지가 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 현저히 우수함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1의 경우 저장기간 2주부터 출력 특성이 증가하였고, 저장기간이 증가하여 저장기간 14주까지도 고온 조건에서도 지속적으로 출력 특성이 향상됨을 확인할 수 있다. 이에 반해 비교예 1 및 3은 초기 출력 특성부터 실시예 1과 차이가 있었고, 저장기간 14주 쯤에는 실시예와 현저한 차이를 보였다. 또한 비교예 2의 경우 초기 출력 특성은 실시예 1과 유사하였으나, 저장기간 2주째부터 서서히 감소하여 저장기간 14주째에는 비교예 1 및 3과 마찬가지로 실시예 1과 현저한 차이를 보였다.

[81]

[82] 실험예 4

[83] <고온 저장 후 용량 특성 시험>

- [84] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 60°C에서 14주 동안 저장 후, 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.0V까지 1C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [85] 도 4를 참조하면, 저장기간 2주까지 비교예 1 내지 3 및 실시예 1의 용량 특성에 차이가 없었으나, 저장기간 4주 이후 비교예 1 내지 3의 경우 저장기간이 증가할수록 용량특성이 점차 감소하였고, 저장기간 8주 이후 실시예 1은 비교예 1 내지 3의 용량 특성과 그 차이가 점차 커짐을 알 수 있다.
- [86] 따라서, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지에 비해 고온 저장 후 용량 특성이 개선되는 효과가 있음을 확인할 수 있다.
- [87]
- [88] 실험예 5
- [89] <고온 저장 후 스웰링(swelling) 특성 시험>
- [90] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 60°C에서 14주 동안 저장 후, SOC 95%로 저장 후 전지 두께를 측정하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [91] 도 5를 참조하면, 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지의 경우 저장 기간 2주 이후부터 전지 두께가 현저히 증가한 반면, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예들에 비해 두께 증가 폭이 작았다.
- [92] 이는, 프로필렌 카보네이트와 리튬비스플루오로설포닐이미드를 조합하여 사용함으로써, 고온 저장 후 저장 기간이 증가하여도 전지의 스웰링 억제 효과를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [93]
- [94] 실험예 6
- [95] <LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비에 따른 저온 출력 특성 시험>
- [96] LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비에 따른 저온 출력 특성을 알아보기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지를 -30°C에서 SOC(충전 심도) 별로 0.5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [97] 도 6을 참조하면, LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:9인 실시예 1의 리튬 이차 전지는 LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:5인 비교예 4의 리튬 이차 전지에 비해 SOC 20%부터 출력 특성이 현저히 우수하였고, SOC가 60% 이후부터 출력 특성이 비교예 4의 리튬 이차 전지와 더욱 현저한 차이를 보기 시작하였다.
- [98] 또한, LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:6인 실시예 2의 리튬 이차 전지는 LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:9인 실시예 1의 리튬 이차 전지에 비해 저온 출력 특성이 감소하였다.
- [99] 한편, LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:6인 실시예 2의 리튬 이차 전지는 LiPF₆ 및 LiFSI의 몰비가 1:5인 비교예 4의 리튬 이차 전지와 유사한 출력 특성을 보였으나, SOC 90% 이상부터 비교예 4의 리튬 이차 전지에 비해 저온 출력

특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[100] 따라서, LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비를 조절함으로써, 리튬 이차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[101]

[102] 실험예 7

[103] < LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온(55°C) 사이클 특성 시험>

[104] LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온(55°C) 사이클 특성을 알아보기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지를 55°C 에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 $4.2\text{V}/38\text{mA}$ 까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.03V 까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 1000 사이클로 반복 실시하였고, 측정된 방전 용량을 도 7에 나타내었다.

[105] 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 약 70 회째 사이클까지는 본 발명에 따른 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 4의 리튬 이차 전지와 유사한 용량 보유율을 나타내었지만, 약 70 회째 사이클 이후부터 1000회째 사이클까지 용량 보유율에 있어서 약 7% 이상의 현저한 차이를 보였다.

[106] 한편, 실시예 2의 리튬 이차 전지는 약 600회째 사이클까지 용량 보유율에 있어서 비교예 4와 현저한 차이를 보였다. 비교예 4의 리튬 이차 전지는 사이클수가 증가함에 따라, 그래프의 기울기가 현저히 떨어짐을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2의 리튬 이차전지는 비교예 4의 리튬 이차 전지에 비해 900회째 사이클부터 1000회째 사이클까지 용량 보유율에 있어서 약 3 내지 5% 정도 차이를 보임을 알 수 있다.

[107] 따라서, LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비가 1: 6 내지 1: 9인 경우, 이 범위를 벗어나는 경우에 비해 리튬 이차 전지의 고온(55°C) 사이클 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[108]

[109] 실험예 8

[110] < LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온 저장(60°C) 후 용량 특성 시험>

[111] LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온 저장(60°C) 후 용량 특성 시험을 확인하기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 4의 리튬 이차 전지를 60°C 에서 14주 동안 저장 후, 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 $4.2\text{V}/38\text{mA}$ 까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.0V 까지 1C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[112] 도 8을 참조하면, 저장기간 1주까지 실시예 1과 2 및 비교예 4의 리튬 이차 전지의 용량 특성에 차이가 없었으나, 저장기간 2주 이후, 실시예 1과 2의 리튬 이차 전지는 비교예 4의 리튬 이차 전지에 비해, 용량 특성의 차이가 커짐을 알 수 있다.

[113] 구체적으로 살펴보면, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 저장기간 14주까지 그래프의 기울기가 완만하였다. 이 결과, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 저장기간

14주째에 비교예 4의 리튬 이차 전지에 비해 용량 보유율이 약 6% 이상까지의 차이를 보였다.

[114] 한편, 비교예 4의 리튬 이차 전지는 저장 기간 2주 이후 부터 그래프의 기울기가 현저히 떨어지면서, 저장기간이 증가할수록 용량특성이 점차 감소함을 확인할 수 있다.

[115] 따라서, LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비를 조절함으로써, 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성을 향상시킬 수 있으며, 특히 LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비가 1:6 내지 1:9인 경우, 이 범위를 벗어나는 경우에 비해 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

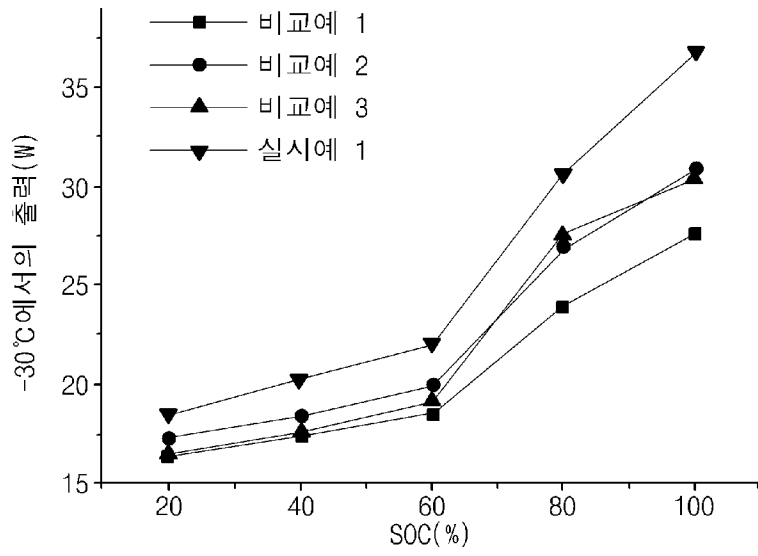
[116] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 전해액은 리튬 이차 전지에 적용할 경우, 리튬 이차 전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 출력 특성을 개선시킴은 물론, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성, 용량 특성 및 스웰링 특성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬 이차 전지에 유용하게 적용할 수 있다.

청구범위

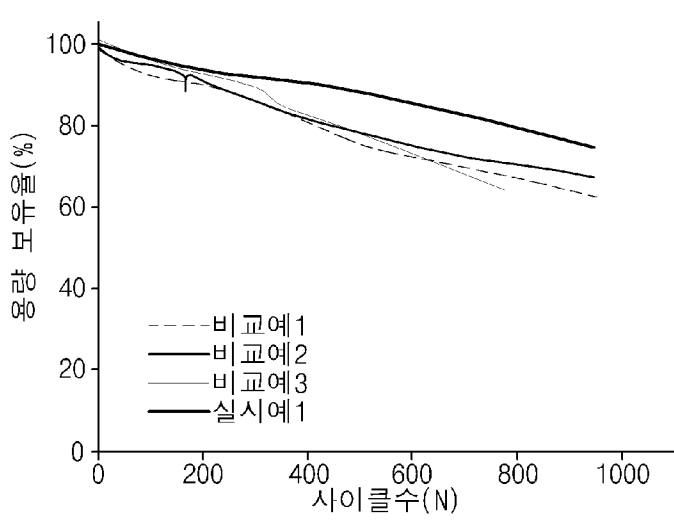
- [청구항 1] i) 프로필렌 카보네이트(PC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및
ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서 1:6 내지 9인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.6 mole/l 내지 1.5 mole/l인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 비수성 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 프로필렌 카보네이트의 함량은 비수성 유기용매 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 60 중량부인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 프로필렌 카보네이트의 함량은 비수성 유기용매 100 중량부를 기준으로 10 중량부 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 비수성 유기 용매는 에틸 프로피오네이트(Ethyl propionate; EP), 메틸프로피오네이트(Methyl propionate; MP), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에스테르계, 에테르계 및 케톤계 유기 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,

- 상기 비수성 전해액은 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(vinylene ethylene carbonate), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 설통계 화합물은 1,3-프로판설통(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 설통, 1,3-프로펜설통으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 12] 제 2 항에 있어서,
상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 LiC_4BO_8 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 13] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및
제 1 항의 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질인 것을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 음극 활물질은 흑연질(graphite) 탄소인 것을 포함하는 리튬 이차 전지.

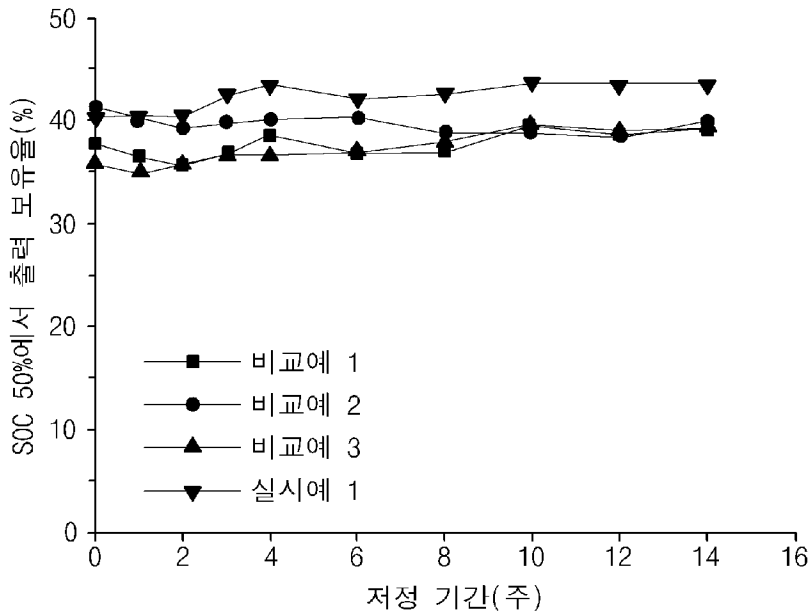
[Fig. 1]



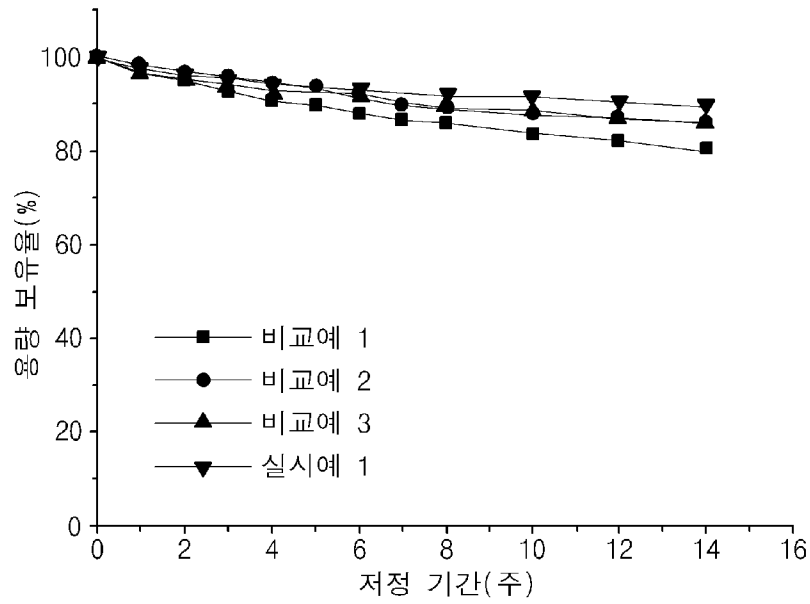
[Fig. 2]



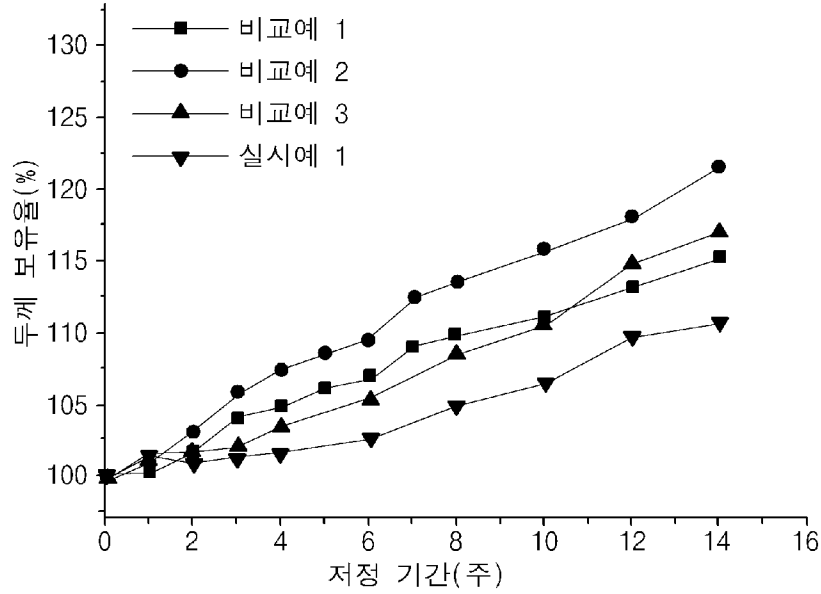
[Fig. 3]



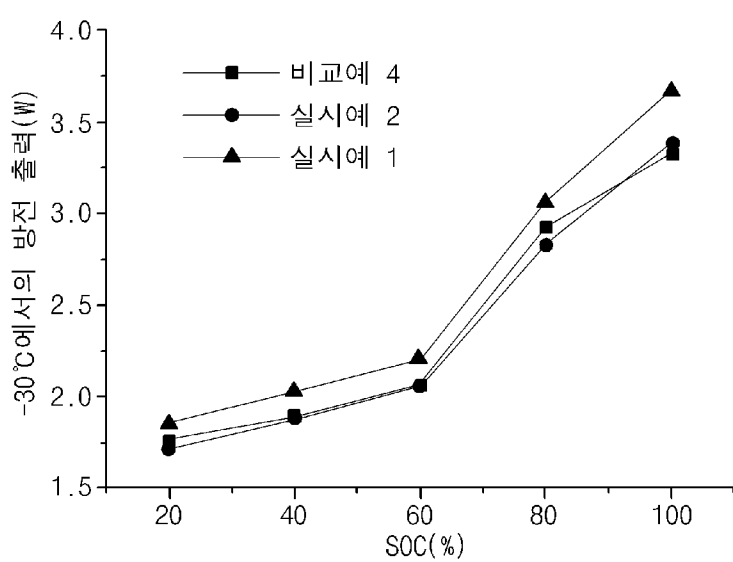
[Fig. 4]



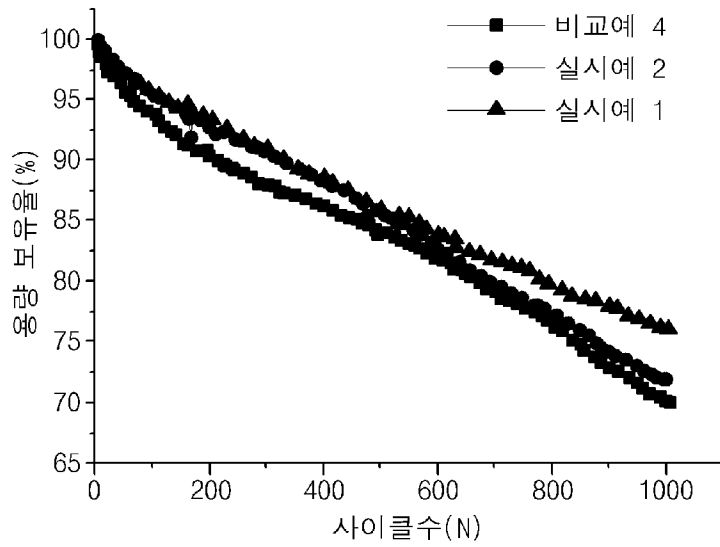
[Fig. 5]



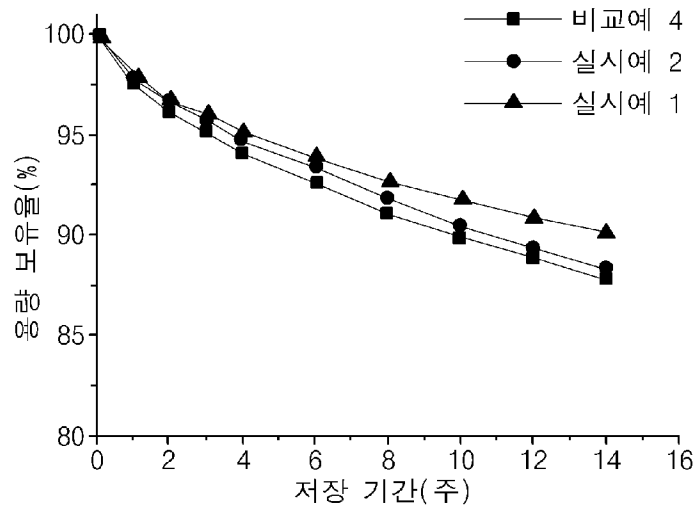
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0566(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/583(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 10/0566; H01M 10/40; H01M 10/0567; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 4/583

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: lithium ion battery, electrolyte, propylene carbonate, lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI, non-aqueous, low temperature output, high temperature cycle, swelling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004-0106047 A1 (MIE, K. et al.) 03 June 2004 See abstract, claims 1-14, paragraphs [0016], [0031], [0046], [0060], table 1.	1-15
A	HAN, H. B. et al., "Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties", Journal of Power Sources, 01 April 2011, vol. 196, no. 7, pages 3623-3632 See abstract, pages 3624, 3631.	1-15
A	KR 10-2012-0016019 A (LG CHEM. LTD.) 22 February 2012 See abstract, claims 1, 8-9.	1-15
A	KR 10-2012-0079390 A (LG CHEM. LTD.) 12 July 2012 See abstract, claims 1, 5-6.	1-15
A	KR 10-2010-0053457 A (LG CHEM. LTD.) 20 May 2010 See abstract, claims 1, 9-10.	1-15

 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 APRIL 2014 (17.04.2014)

Date of mailing of the international search report

18 APRIL 2014 (18.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/012101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0106047 A1	03/06/2004	CN 100409480 C	06/08/2008
		CN 1497765 A	19/05/2004
		JP 04-847675 B2	28/12/2011
		JP 2004-165151 A	10/06/2004
		US 7709157 B2	04/05/2010
KR 10-2012-0016019 A	22/02/2012	EP 2605324 A2	19/06/2013
		JP 2013-534355 A	02/09/2013
		KR 10-1245287 B1	19/03/2013
		US 2013-0157116 A1	20/06/2013
		WO 2012-021029 A2	16/02/2012
		WO 2012-021029 A3	07/06/2012
KR 10-2012-0079390 A	12/07/2012	NONE	
KR 10-2010-0053457 A	20/05/2010	CN 102210046 A	05/10/2011
		EP 2355213 A2	10/08/2011
		JP 2012-505514 A	01/03/2012
		TW 201023414 A	16/06/2010
		US 2012-0202123 A1	09/08/2012
		WO 2010-056020 A2	20/05/2010
		WO 2010-056020 A3	26/08/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/0566(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/583(2010.01)j

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 10/0566; H01M 10/40; H01M 10/0567; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 4/583

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 이차 전지, 전해액, 프로필렌 카보네이트, 리튬비스플루오로설포닐이미드, 비수성, 저온 출력, 고온 사이클, 스웰링

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2004-0106047 A1 (MIE, K. et al.) 2004.06.03 요약, 청구항 1-14, 단락 [0016], [0031], [0046], [0060], 테이블 1 참조.	1-15
A	HAN, H. B. 외 11명, "Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties", Journal of Power Sources, 2011.04.01, 196권, 7호, 페이지 3623-3632 요약, 페이지 3624, 3631 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0016019 A (주식회사 엘지화학) 2012.02.22 요약, 청구항 1, 8-9 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0079390 A (주식회사 엘지화학) 2012.07.12 요약, 청구항 1, 5-6 참조.	1-15
A	KR 10-2010-0053457 A (주식회사 엘지화학) 2010.05.20 요약, 청구항 1, 9-10 참조.	1-15

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 "O" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 17일 (17.04.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 04월 18일 (18.04.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2004-0106047 A1	2004/06/03	CN 100409480 C CN 1497765 A JP 04-847675 B2 JP 2004-165151 A US 7709157 B2	2008/08/06 2004/05/19 2011/12/28 2004/06/10 2010/05/04
KR 10-2012-0016019 A	2012/02/22	EP 2605324 A2 JP 2013-534355 A KR 10-1245287 B1 US 2013-0157116 A1 WO 2012-021029 A2 WO 2012-021029 A3	2013/06/19 2013/09/02 2013/03/19 2013/06/20 2012/02/16 2012/06/07
KR 10-2012-0079390 A	2012/07/12	없음	
KR 10-2010-0053457 A	2010/05/20	CN 102210046 A EP 2355213 A2 JP 2012-505514 A TW 201023414 A US 2012-0202123 A1 WO 2010-056020 A2 WO 2010-056020 A3	2011/10/05 2011/08/10 2012/03/01 2010/06/16 2012/08/09 2010/05/20 2010/08/26