

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529671

(P2017-529671A)

(43) 公表日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)

|                           |                |             |
|---------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl.             | F I            | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 10/0567 (2010. 01) | HO 1 M 10/0567 | 5 HO 1 1    |
| HO 1 M 10/0568 (2010. 01) | HO 1 M 10/0568 | 5 HO 2 9    |
| HO 1 M 10/052 (2010. 01)  | HO 1 M 10/052  | 5 HO 5 0    |
| HO 1 M 4/525 (2010. 01)   | HO 1 M 4/525   |             |
| HO 1 M 4/505 (2010. 01)   | HO 1 M 4/505   |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

|               |                              |          |                      |
|---------------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2017-516279 (P2017-516279) | (71) 出願人 | 500239823            |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年9月25日 (2015. 9. 25)     |          | エルジー・ケム・リミテッド        |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成29年3月24日 (2017. 3. 24)     |          | 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ |
| (86) 国際出願番号   | PCT/KR2015/010243            |          | ンボーグ, ヨイードロ 128      |
| (87) 国際公開番号   | W02016/048106                | (74) 代理人 | 100110364            |
| (87) 国際公開日    | 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)     |          | 弁理士 実広 信哉            |
| (31) 優先権主張番号  | 10-2014-0128885              | (74) 代理人 | 100122161            |
| (32) 優先日      | 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)     |          | 弁理士 渡部 崇             |
| (33) 優先権主張国   | 韓国 (KR)                      | (72) 発明者 | ユン・ミン・リム             |
|               |                              |          | 大韓民国・テジョン・34122・ユソン  |
|               |                              |          | ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ  |
|               |                              |          | ム・リサーチ・パーク           |
|               |                              |          | 最終頁に続く               |

(54) 【発明の名称】 非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池

## (57) 【要約】

本発明は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 及びトリメチルシリルホスフェート (TMSPa) 添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極、及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池を提供する。

本発明に係るリチウム二次電池用非水性電解液によれば、これを含むリチウム二次電池の初期充電時、負極で堅固なSEI膜を形成させ、リチウム二次電池の出力特性を改善させるのはもちろん、高温貯蔵後の出力特性及び容量特性を向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムビスフルオロスルホニルイミド(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)及びトリメチルシリルホスフェート(TMSPa)添加剤を含む非水性電解液; 正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極; 負極; 及び分離膜を含むリチウム二次電池。

## 【請求項 2】

前記非水性電解液は、リチウム塩をさらに含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 3】

前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比は、モル比として1: 10  
0.01から1:1である請求項2に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 4】

前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは、非水性電解液中の濃度が0.01mol/lから2mol/lである請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 5】

前記リチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 及び $\text{LiClO}_4$ よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む請求項2に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 6】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物は、下記化学式(1)で表される酸 20  
化物を含む請求項1に記載のリチウム二次電池:

[化学式(1)]



前記化学式(1)で、 $0.55 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.18 \leq b \leq 0.22$ 、 $0.18 \leq c \leq 0.22$ 、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、及び $x+a+b+c=1$ である。

## 【請求項 7】

前記非水性有機溶媒は、ニトリル系溶媒、線形カーボネート、環状カーボネート、エステル、エーテル、ケトンまたはこれらの組合せを含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 8】

前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びブチレンカーボネート(BC)よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり、線形カーボネートは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)及びエチルプロピルカーボネート(EPC)よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項7に記載のリチウム 30  
二次電池。

## 【請求項 9】

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、4-フルオロフェニルアセトニトリルよりなる群から選ばれる1種以上である請求項7に記載のリチウム二次電池。 40

## 【請求項 10】

前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)添加剤は、前記非水電解液の総量を基準に0.01~5重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【請求項 11】

請求項1から請求項10のいずれか一項に記載の二次電池は、パウチ型リチウム二次電池であるリチウム二次電池。 50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願との相互引用

本出願は、2014年9月26日付韓国特許出願第10-2014-0128885号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

## 【0002】

## 技術分野

本発明は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)及びトリメチルシリルホスフェート(TMSPa)添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極、及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池に関する。 10

## 【背景技術】

## 【0003】

モバイル機器に対する技術の開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しており、このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有するリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

## 【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム金属酸化物が用いられ、負極活物質にはリチウム金属、リチウム合金、結晶質または非晶質炭素または炭素複合体が用いられている。前記活物質を適当な厚さと長さで集電体に塗布するかまたは活物質自体をフィルム形状に塗布して絶縁体である分離膜とともに巻くか積層して電極群を作ってから、缶またはこれと類似の入れ物に入れた後、電解液を注入して二次電池を製造する。 20

## 【0005】

このようなリチウム二次電池は、正極のリチウム金属酸化物からリチウムイオンが負極の黒鉛電極に挿入(intercalation)されて脱離(deintercalation)される過程を繰り返しながら充放電が進められる。このとき、リチウムは反応性が強いので炭素電極と反応して $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 等を生成させて負極の表面に被膜を形成する。このような被膜を固体電解質(Solid Electrolyte Interface; SEI)膜といい、充電初期に形成されたSEI膜は充放電中リチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ。また、イオントネル(Ion Tunnel)の役割を担ってリチウムイオンのみを通過させる。このイオントネルは、リチウムイオンを溶媒化(solvation)させてともに移動する分子量の大きい電解液の有機溶媒が炭素負極とともにコインターカレーションされ炭素負極の構造を崩壊させることを防ぐ役割を担う。 30

## 【0006】

したがって、リチウム二次電池の高温サイクル特性及び低温出力を向上させるためには、必ずリチウム二次電池の負極に堅固なSEI膜を形成しなければならない。SEI膜は、最初充電時に一旦形成されてからは、以後の電池の使用による充放電の繰返しの際、リチウムイオンと負極または他の物質との反応を防ぎ、電解液と負極との間でリチウムイオンのみを通過させるイオントネル(Ion Tunnel)としての役割を担うようになる。 40

## 【0007】

従来には、電解液添加剤を含まないか劣悪な特性の電解液添加剤を含む電解液の場合、不均一なSEI膜の形成により低温出力特性の向上を期待し難かった。さらに、電解液添加剤を含む場合にもその投入量を必要量に調節できない場合、前記電解液添加剤により高温反応時に正極の表面が分解されるか電解液が酸化反応を起こして最終的に二次電池の非可逆容量が増加して出力特性が低下する問題があった。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の解決しようとする課題は、出力特性を改善するだけでなく、寿命特性を向上することができるリチウム二次電池用非水性電解液及びこれを含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するために、本発明はリチウムビスフルオロスルホニルイミド(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)及びトリメチルシリルホスフェート(TMSPa)添加剤を含む非水性電解液、正極活物質としてリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物を含む正極、負極、及び分離膜を含むものであるリチウム二次電池を提供する。

【0010】

10

前記非水性電解液はリチウム塩をさらに含むことができ、前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比はモル比として1:0.01から1:1であり、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは非水性電解液中の濃度が0.01 mol/lから2 mol/lであるリチウム二次電池であり得る。

【0011】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物は、下記化学式(1)で表される酸化物を含むものであり得る。

【0012】

[化学式(1)]



20

【0013】

前記化学式(1)で、 $0.55 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.18 \leq b \leq 0.22$ 、 $0.18 \leq c \leq 0.22$ 、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、及び $x+a+b+c=1$ である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウム二次電池用非水性電解液によれば、これを含むリチウム二次電池の初期充電時に負極で堅固なSEI膜を形成させ、リチウム二次電池の出力特性を改善させるのはもちろん、高温貯蔵後の出力特性及び容量特性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

30

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳細に説明する。本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常的且つ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に立脚して、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されるべきである。

【0016】

本発明の一実施形態に係る非水性電解液は、リチウムビスフルオロスルホニルイミド(LiFSI)を含む。

【0017】

40

前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは、リチウム塩として非水性電解液に添加され、負極に堅固で、薄いSEI膜を形成することにより低温出力特性を改善させるのはもちろん、高温サイクル作動時に発生し得る正極表面の分解を抑制して電解液の酸化反応を防止することができる。さらに、前記負極に生成されたSEI被膜はその厚さが薄く、負極におけるリチウムイオンの移動をより円滑に行なうことができ、これにより二次電池の出力を向上させることができる。

【0018】

本発明の一実施形態によれば、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドは非水性電解液中の濃度が0.01 mol/lから2 mol/lであるのが好ましく、0.01 mol/lから1 mol/lであるのがさらに好ましい。前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドの濃度が0.1 mol/lより少なければ、リチウム二次電池の低温出力の改善及び高温サイクル特性の改善の効

50

果が僅かであり、前記リチウムビスフルオロスルホニルイミドの濃度が2 mol/lを超過すると、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスウェリング(swelling)現象が起こることがあり、電解液の中で金属からなる正極、または負極集電体の腐食を誘発することがある。

#### 【0019】

このような副反応を防止するため、本発明の非水性電解液にはリチウム塩をさらに含むことができる。前記リチウム塩は当分野で通常用いられるリチウム塩を用いることができ、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 及び $\text{LiClO}_4$ よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

#### 【0020】

前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比はモル比として、1:0.01から1であることが好ましい。前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比が前記モル比の範囲以上の場合、電池の充放電時に電解液内の副反応が過度に発生してスウェリング(swelling)現象が起こることがあり、前記モル比範囲以下の場合、生成される二次電池の出力向上が低下し得る。具体的に、前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比がモル比として、1:0.01未満の場合、リチウムイオン電池でSEI被膜を形成する過程、及びカーボネート系溶媒により溶媒化されたりリチウムイオンが負極の間に挿入される過程で多数容量の非可逆反応が発生することがあり、負極表面層(例えば、炭素表面層)の剥離と電解液の分解により、二次電池の低温出力の改善、高温貯蔵後のサイクル特性及び容量特性の改善の効果が僅かであり得る。前記リチウム塩とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合比がモル比として、1:1超過の場合、過度な容量のリチウムビスフルオロスルホニルイミドが電解液に含まれ、充放電を進める時に電極集電体の腐食を起こして二次電池の安定性に影響を与えることがある。

#### 【0021】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物である正極活物質は、以下の化学式(1)で表される酸化物を含むものであり得る。

#### 【0022】

[化学式(1)]



#### 【0023】

前記化学式(1)で、 $0.55 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.18 \leq b \leq 0.22$ 、 $0.18 \leq c \leq 0.22$ 、 $-0.2 \leq x \leq 0.2$ 、及び $x+a+b+c=1$ である。

#### 【0024】

前記リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物である正極活物質を正極に用いることにより、リチウムビスフルオロスルホニルイミドと組み合わせられて相乗作用を有することができる。リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物正極活物質は、遷移金属のうちNiの含量が増加するほど充放電過程で前記正極活物質の層状構造内のLi+1価イオンとNi+2価イオンの位置が変わる現象(cation mixing)が発生してその構造が崩壊され、よって、前記正極活物質は電解液と副反応を起こすか、遷移金属の溶出現象などが現われる。これは、Li+1価イオンとNi+2価イオンの大きさが類似することから発生するものである。結局、前記副反応を介して二次電池内部の電解液の枯渇と正極活物質の構造の崩壊で電池の性能が低下し易い。

#### 【0025】

そのため、本発明の一実施形態に係る化学式(1)の正極活物質にLiFSI適用電解液を用いて、正極の表面にLiFSIに起因した成分でレイヤ層を形成してLi+1価イオンとNi+2価イオンのcation mixing現象を抑制しながらも、正極活物質の容量確保のための十分なニッケル遷移金属量を確保することができる範囲を見出した。本発明の前記化学式(1)による酸化物を含む正極活物質によれば、LiFSI適用電解液を用いる際に電解液との副反応、メタル溶出現象などを効果的に抑制することができる。

## 【0026】

特に、前記化学式(1)で表される酸化物でNi遷移金属の比が0.65を超過する場合は、過量のNiが正極活物質内に含まれることにより、前述した電極表面のLiFSIで生成されたレイヤ層によってもLi+1価イオンとNi+2価イオンのcation mixing 現象を抑制することができないこともある。

## 【0027】

さらに、過量のNi遷移金属が正極活物質内に含まれる際、Niの酸化数変動により、高温などの環境でd軌道を有するニッケル遷移金属が配位結合時に正八面体構造を有さなければならないが、外部のエネルギーの供給により、エネルギーレベルの順が逆になるか、酸化数変動されて(不均一化反応)ねじれた八面体を形成するようになる。結果として、ニッケル遷移金属を含む正極活物質の結晶構造が変形されて正極活物質内のニッケル金属が溶出される確率が高くなる。

## 【0028】

結果として、本発明者等は、前記化学式(1)の範囲による酸化物を含む正極活物質とLiFSI塩の組み合わせの際に高い出力を生成しながらも、高温安定性及び容量特性で優れた効率を表すことを確認した。

## 【0029】

リチウム塩である $\text{LiPF}_6$ の場合、熱的安全性が不足な電解液は、電池内で容易に分解されて $\text{LiF}$ と $\text{PF}_5$ を形成する。このとき、 $\text{LiF}$ 塩は伝導度と自由 $\text{Li}^+$ イオンの数を減らして電池の抵抗を増加させ、結果として電池の容量を減少させる。つまり、高温サイクル作動時に発生し得る正極表面での $\text{PF}_6^-$ イオンの前記のような分解を、トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)のホスフェート作用基が負イオンreceptorとして作用して安定的に $\text{PF}_6^-$ を形成することができるように誘導し、 $\text{Li}^+$ と $\text{PF}_6^-$ のイオン対の分離を増加させ、これにより電解液の内部における $\text{LiF}$ の可溶性を改善させて、界面抵抗を低めることができる。したがって、本発明の一実施形態に係るリチウム塩である $\text{LiPF}_6$ とリチウムビスフルオロスルホニルイミドの混合において、高温での界面抵抗を低めることにより、リチウムビスフルオロスルホニルイミドを多量で利用する時に発生し得る副反応を防止することができる効果を有する。

## 【0030】

さらには、前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物は電解液に添加され、リチウムビスフルオロスルホニルイミドとともに負極表面に堅固なSEI膜を形成する役割を担うことができる。また、電池の内部で負極の表面と電解液が反応して電解液の分解により発生するガスを抑制させることができ、リチウム二次電池の寿命特性を改善することもできる。よって、本発明の一実施形態に係るトリメチルシリルホスフェート(TMSPa)を添加したリチウム二次電池は、出力特性をさらに効果的に上昇させることができ、寿命特性が改善することができる。

## 【0031】

このとき、前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物の含量は、例えば、電解液の総量を基準に0.01から5重量%であり得る。前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物の量が0.01重量%より少なければ、添加に応じて堅固なSEI膜の形成、及び負イオンreceptorの役割との効果を十分に発揮し難く、前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物の量が5重量%を超過すると、効果上昇の程度は限定的である反面、非可逆容量を増加させるかSEI膜の厚さを過度に厚く形成して負極の抵抗が増加する問題が発生し得る。

## 【0032】

特に、前記トリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物は、リチウムビスフルオロスルホニルイミドの添加量により調節可能である。多量のリチウムビスフルオロスルホニルイミドの添加により発生し得る副反応をより効率的に防止するためである。

## 【0033】

また、前記非水性電解液に含まれ得る非水性有機溶媒には、電池の充放電過程で酸化反

10

20

30

40

50

応などによる分解の最小化が可能であり、添加剤とともに目的とする特性を発揮することができるものであれば制限がなく、例えば、ニトリル系溶媒、環状カーボネート、線形カーボネート、エステル、エーテルまたはケトンなどであり得る。これらは単独で用いられてよく、2種以上を組み合わせて用いられてよい。

#### 【0034】

前記有機溶媒のうちカーボネート系有機溶媒が容易に用いられてよく、前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びブチレンカーボネート(BC)よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり、線形カーボネートは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)及びエチルプロピルカーボネート(EPC)よりなる群から選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

10

#### 【0035】

前記ニトリル系溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、カプリロニトリル、ヘプタンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、ジフルオロベンゾニトリル、トリフルオロベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、2-フルオロフェニルアセトニトリル、4-フルオロフェニルアセトニトリルよりなる群から選ばれる1種以上のものであってよく、本発明の一実施形態に係る非水性溶媒はアセトニトリルを用いることができる。

20

#### 【0036】

一方、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池は、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在された分離膜及び前記非水性電解液を含むことができる。前記正極及び負極は、それぞれ本発明の一実施形態に係る前記正極活物質及び負極活物質を含むことができる。

#### 【0037】

一方、前記負極活物質としては、非晶質カーボンまたは晶質カーボンを含み、具体的には難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn、Fe、Pb、Ge；Me': Al、B、P、Si、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x \leq 1$ ； $1 \leq y \leq 3$ ； $1 \leq z \leq 8$ )などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；錫系合金； $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Bi}_2\text{O}_5$ などの酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子；Li-Co-Ni系材料などを用いることができる。

30

#### 【0038】

また、前記分離膜は、多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムが単独でまたは2種以上が積層されたものであり得る。この他、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等からなる不織布を用いることができるが、これに限定されるものではない。

40

#### 【0039】

前記二次電池は、円筒形、角形、パウチ型などの行われる目的に従って多様なものであり、当業界に公知の構成に制限されるものではない。本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池は、パウチ型二次電池であり得る。

#### 【実施例】

#### 【0040】

以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明する。ただし、本発明がこれら実施例及び実験例により制限されるものではない。

#### 【0041】

##### 実施例1

50

## [電解液の製造]

エチレンカーボネート(EC):エチルメチルカーボネート(EMC)=3:7(体積比)の組成を有する非水性有機溶媒、リチウム塩として非水性電解液の総量を基準に0.9 mol/lの $\text{LiPF}_6$ 及び0.1 mol/lのリチウムビスフルオロスルホニルイミド、及び添加剤として非水性電解液の総重量を基準に0.5 重量%のトリメチルシリルホスフェート(TMSPa)化合物を混合して非水性電解液を製造した。

## 【0042】

## [リチウム二次電池の製造]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  92 重量%、導電材としてカーボンブラック(carbon black) 4 重量%、バインダとしてポリビニリデンフルオリド(PVdF)4重量%を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さ20  $\mu\text{m}$ 程度の正極集電体であるアルミニウム(Al)薄膜に塗布し、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス(roll press)を実施して正極を製造した。

## 【0043】

また、負極活物質として炭素粉末、バインダとしてPVdF、導電材としてカーボンブラック(carbon black)をそれぞれ96 重量%、3 重量%及び1重量%にして溶媒であるNMPに添加し、負極混合物スラリーを製造した。前記負極混合物スラリーを厚さ10  $\mu\text{m}$ の負極集電体である銅(Cu)薄膜に塗布し、乾燥して負極を製造した後、ロールプレス(roll press)を実施して負極を製造した。

## 【0044】

このように製造された正極と負極をポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン(PP/PE/PP)の3層からなる分離膜とともに通常の方法でポリマー型電池を製作した後、製造された前記非水性電解液を注液してリチウム二次電池の製造を完成した。

## 【0045】

## 実施例2

前記リチウム塩を非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.7mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド 0.3 mol/lを用いたことを除いて、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

## 【0046】

## 実施例3

前記リチウム塩を非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.6mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド 0.4 mol/lを用いたことを除いて、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

## 【0047】

## 実施例4

前記リチウム塩を非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.5mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド 0.5 mol/lを用いたことを除いて、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

## 【0048】

## 比較例1

前記リチウム塩を非水性電解液の総量を基準に $\text{LiPF}_6$  0.4mol/l及びリチウムビスフルオロスルホニルイミド 0.6 mol/lを用いたことを除いて、実施例1と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

## 【0049】

## 比較例2

前記添加剤を用いないことを除いて、実施例2と同様にして非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

## 【0050】

## 比較例3

前記正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ を用いたことを除いて、実施例2と同様に

10

20

30

40

50



して非水性電解液及びリチウム二次電池を製造した。

# 【0051】

## 実験例

### <低温出力特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を-30℃で0.5Cで10秒間充電及び放電する場合に発生する電圧差を用いて出力を計算した。このとき、比較例1の出力は4.2Wであった。比較例1を基準にして実施例1から4及び比較例2から3の出力を百分率で計算した。その結果を下記表1に記載した。試験はSOC(充電状態、state of charge)が50%で行った。

# 【0052】

## <常温出力特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を23℃で0.5Cで10秒間充電及び放電する場合に発生する電圧差を用いて出力を計算した。このとき、比較例1の出力は43.4Wであった。比較例1を基準にして実施例1から4及び比較例2から3の出力を百分率で計算した。その結果を下記表1に記載した。試験はSOC(充電状態、state of charge)が50%で行った。

# 【0053】

## <高温貯蔵後の出力特性>

実施例1から4及び比較例1から3で製造された二次電池を60℃で24週間貯蔵後、23℃で5Cで10秒間充電及び放電する場合に発生する電圧差を用いて出力を計算した。このとき、比較例1の出力は37.3Wであった。比較例1を基準にして実施例1から4及び比較例2から3の出力を百分率で計算した。その結果を下記表1に記載した。試験はSOC(充電状態、state of charge)が50%で行った。

# 【0054】

## 【表1】

[表1]

|      | 出力特性(%)-比較例1に比べて |       |          |
|------|------------------|-------|----------|
|      | 低温出力             | 常温出力  | 高温貯蔵後の出力 |
| 実施例1 | 3.25             | 1.89  | 7.21     |
| 実施例2 | 8.87             | 4.27  | 18.36    |
| 実施例3 | 5.32             | 3.39  | 12.87    |
| 実施例4 | 2.91             | 2.11  | 7.5      |
| 比較例1 | -                | -     | -        |
| 比較例2 | -0.95            | -1.63 | -6.32    |
| 比較例3 | -4.12            | -2.31 | -9.89    |

# 【0055】

表1に示されているところのように、実施例1から4の二次電池は、低温、常温出力において比較例1から3の二次電池より3から12%内外の値で優れた出力を示すことが見られた。特に、実施例1から4の二次電池は、トリメチルシリルホスフェート系(TMSPa)化合物を添加剤として用いて高温での安定性が増加し、高温貯蔵後の出力特性においては比較例1

から3の二次電池より最大28%以上出力特性に優れることが分かった。

#### 【0056】

##### < 常温寿命特性 >

実施例1から4、及び比較例1から3のリチウム二次電池を23℃で定電流/定電圧(CC/CV)条件で、4.2V/38mAまで1Cで充電した後、定電流(CC)条件で2.5Vまで3Cで放電し、その放電容量を測定した。これを1から800サイクルで繰り返して行い、1回目のサイクルを基準に800回目のサイクルを百分率で計算(800回目の容量/1回目の容量\*100(%))して測定した放電容量を表2に示した。

#### 【0057】

##### < 高温寿命特性 >

実施例1から4、及び比較例1から3のリチウム二次電池を45℃で定電流/定電圧(CC/CV)条件で4.2V/38mAまで1Cで充電した後、定電流(CC)条件で2.5Vまで3Cで放電し、その放電容量を測定した。これを1から800サイクルで繰り返して行い、1回目のサイクルを基準に800回目のサイクルを百分率で計算(800回目の容量/1回目の容量\*100(%))して測定した放電容量を表2に示した。

#### 【0058】

##### 【表2】

[表2]

|      | 寿命特性(%) |        |
|------|---------|--------|
|      | 常温寿命特性  | 高温寿命特性 |
| 実施例1 | 81.3    | 77.1   |
| 実施例2 | 86.6    | 81.9   |
| 実施例3 | 83.1    | 78.7   |
| 実施例4 | 81.2    | 76.5   |
| 比較例1 | 78.4    | 73.2   |
| 比較例2 | 76.6    | 72.6   |
| 比較例3 | 68.9    | 63.9   |

#### 【0059】

表2から分かるところのように、実施例1から実施例4のリチウム二次電池は、常温及び高温での寿命特性が比較例1から3のリチウム二次電池より優れることを確認することができた。正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ を用いた比較例3の場合は、高温寿命特性及び常温寿命特性が格段に低くなることが分かった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010243

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i</i><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M 10/0567; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/525<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above<br>Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIP0 internal) & Keywords: nonaqueous electrolyte, lithium bis(fluorosulfonyl)imide, trimethylsilyl phosphate, lithium secondary battery                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                | Relevant to claim No.                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2014-0134501 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES, INC.) 15 May 2014<br>See claims 1, 9; paragraphs [0016]-[0017], [0021], [0026], [0037]-[0038]; table 1.                                | 1-11                                                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2013-0330610 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 12 December 2013<br>See claims 1, 9; paragraphs [0046], [0053]-[0055], [0131]-[0132], [0143], [0224], [0256], [0222]-[0224]. | 1-11                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2012-0115839 A (SB LIMOTIVE CO., LTD.) 19 October 2012<br>See claims 1-7; paragraphs [0062]-[0063].                                                                         | 1-11                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2014-0066645 A (LG CHEM. LTD.) 02 June 2014<br>See claims 1-4, 6-10; paragraphs [0065]-[0068].                                                                              | 1-11                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2014-0082573 A (LG CHEM. LTD.) 02 July 2014<br>See claims 1-13; paragraphs [0036]-[0037].                                                                                   | 1-11                                                                                |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
| Date of the actual completion of the international search<br>23 DECEMBER 2015 (23.12.2015)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                   | Date of mailing of the international search report<br>23 DECEMBER 2015 (23.12.2015) |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,<br>Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                   | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                             |

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

International application No.  
**PCT/KR2015/010243**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| US 2014-0134501 A1                        | 15/05/2014          | EP 2917957 A1           | 16/09/2015          |
|                                           |                     | KR 10-2015-0114460 A    | 12/10/2015          |
|                                           |                     | WO 2014-074118 A1       | 15/05/2014          |
| US 2013-0330610 A1                        | 12/12/2013          | CN 103354962 A          | 16/10/2013          |
|                                           |                     | CN 103380530 A          | 30/10/2013          |
|                                           |                     | CN 103762381 A          | 30/04/2014          |
|                                           |                     | EP 2675010 A1           | 18/12/2013          |
|                                           |                     | EP 2685540 A1           | 15/01/2014          |
|                                           |                     | JP 2012-182130 A        | 20/09/2012          |
|                                           |                     | JP 2012-182131 A        | 20/09/2012          |
|                                           |                     | JP 2012-182132 A        | 20/09/2012          |
|                                           |                     | JP 2013-033663 A        | 14/02/2013          |
|                                           |                     | JP 2013-051195 A        | 14/03/2013          |
|                                           |                     | JP 2013-065540 A        | 11/04/2013          |
|                                           |                     | JP 2013-157305 A        | 15/08/2013          |
|                                           |                     | JP 5776422 B2           | 09/09/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1457320 B1        | 04/11/2014          |
|                                           |                     | KR 10-2014-0040285 A    | 02/04/2014          |
|                                           |                     | KR 10-2014-0051836 A    | 02/05/2014          |
|                                           |                     | KR 10-2014-0093976 A    | 29/07/2014          |
|                                           |                     | US 2013-0330609 A1      | 12/12/2013          |
|                                           |                     | US 8846247 B2           | 30/09/2014          |
|                                           |                     | WO 2012-108270 A1       | 16/08/2012          |
|                                           |                     | WO 2012-108505 A1       | 16/08/2012          |
| KR 10-2012-0115839 A                      | 19/10/2012          | US 2012-0258357 A1      | 11/10/2012          |
|                                           |                     | US 9112237 B2           | 18/08/2015          |
| KR 10-2014-0066645 A                      | 02/06/2014          | KR 10-2015-0102916 A    | 09/09/2015          |
|                                           |                     | US 2015-0249269 A1      | 03/09/2015          |
|                                           |                     | WO 2014-081240 A1       | 30/05/2014          |
| 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          |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                      |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 국제조사보고서                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                      | 국제출원번호<br><b>PCT/KR2015/010243</b>        |
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                      |                                           |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>H01M 10/0567; H01M 10/056; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/525<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 비수성 전해액, 리튬 비스플루오로 설편 이온도, 트리메틸실릴 포스포네이트, 리튬 이차전지                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                      |                                           |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                      |                                           |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                           | 관련 청구항                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 2014-0134501 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES, INC.) 2014.05.15<br>청구항 1, 9; 단락 [0016]-[0017], [0021], [0026], [0037]-[0038]; 테이블 1 참조.                                  | 1-11                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 2013-0330610 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2013.12.12<br>청구항 1, 9; 단락 [0046], [0053]-[0055], [0131]-[0132], [0143], [0224], [0256]<br>I, [0222]-[0224] 참조. | 1-11                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | KR 10-2012-0115839 A (에스비리모티브 주식회사) 2012.10.19<br>청구항 1-7; 단락 [0062]-[0063] 참조.                                                                                      | 1-11                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | KR 10-2014-0066645 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.02<br>청구항 1-4, 6-10; 단락 [0065]-[0068] 참조.                                                                                   | 1-11                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | KR 10-2014-0082573 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.02<br>청구항 1-13; 단락 [0036]-[0037] 참조.                                                                                        | 1-11                                      |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                      |                                           |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>"B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                                                                                      |                                           |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2015년 12월 23일 (23.12.2015)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                      | 국제조사보고서 발송일<br>2015년 12월 23일 (23.12.2015) |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-472-7140                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                      | 심사관<br>이동욱<br>전화번호 +82-42-481-8163        |

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2015/010243**

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 공개일                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 2014-0134501 A1    | 2014/05/15 | EP 2917957 A1<br>KR 10-2015-0114460 A<br>WO 2014-074118 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 2015/09/16<br>2015/10/12<br>2014/05/15                                                                                                                                                                                                                                                             |
| US 2013-0330610 A1    | 2013/12/12 | CN 103354962 A<br>CN 103380530 A<br>CN 103762381 A<br>EP 2675010 A1<br>EP 2685540 A1<br>JP 2012-182130 A<br>JP 2012-182131 A<br>JP 2012-182132 A<br>JP 2013-033663 A<br>JP 2013-051195 A<br>JP 2013-065540 A<br>JP 2013-157305 A<br>JP 5776422 B2<br>KR 10-1457320 B1<br>KR 10-2014-0040285 A<br>KR 10-2014-0051836 A<br>KR 10-2014-0093976 A<br>US 2013-0330609 A1<br>US 8846247 B2<br>WO 2012-108270 A1<br>WO 2012-108505 A1 | 2013/10/16<br>2013/10/30<br>2014/04/30<br>2013/12/18<br>2014/01/15<br>2012/09/20<br>2012/09/20<br>2012/09/20<br>2013/02/14<br>2013/03/14<br>2013/04/11<br>2013/08/15<br>2015/09/09<br>2014/11/04<br>2014/04/02<br>2014/05/02<br>2014/07/29<br>2013/12/12<br>2014/09/30<br>2012/08/16<br>2012/08/16 |
| KR 10-2012-0115839 A  | 2012/10/19 | US 2012-0258357 A1<br>US 9112237 B2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 2012/10/11<br>2015/08/18                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| KR 10-2014-0066645 A  | 2014/06/02 | KR 10-2015-0102916 A<br>US 2015-0249269 A1<br>WO 2014-081240 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2015/09/09<br>2015/09/03<br>2014/05/30                                                                                                                                                                                                                                                             |
| KR 10-2014-0082573 A  | 2014/07/02 | CN 104011927 A<br>JP 2015-509271 A<br>TW 201503457 A<br>US 2014-0186722 A1<br>WO 2014-104710 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2014/08/27<br>2015/03/26<br>2015/01/16<br>2014/07/03<br>2014/07/03                                                                                                                                                                                                                                 |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

|                                  |  |                 |   |             |
|----------------------------------|--|-----------------|---|-------------|
| (51)Int.Cl.                      |  | F I             |   | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 M 10/0569 (2010.01)</b> |  | H O 1 M 10/0569 |   |             |
| <b>H O 1 M 10/058 (2010.01)</b>  |  | H O 1 M 10/058  |   |             |
| <b>H O 1 M 2/02 (2006.01)</b>    |  | H O 1 M 2/02    | K |             |

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 チュル・ヘン・イ  
大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン・グ・ムンジーロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA03 BB04 CC02 CC06 CC10  
5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ06 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08  
AL11 AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 CJ08  
DJ02 EJ01 EJ12 HJ01 HJ02 HJ10  
5H050 AA02 AA06 AA07 AA10 AA12 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02  
CB03 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 CB20 DA02 GA10 HA01  
HA02 HA10