

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 8월 28일 (28.08.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/129824 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001387
- (22) 국제출원일: 2014년 2월 20일 (20.02.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0017990 2013년 2월 20일 (20.02.2013) KR
10-2014-0019558 2014년 2월 20일 (20.02.2014) 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 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 305-738 대전시 유성
구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
양두경 (YANG, Doo Kyung); 305-738 대전시 유성구
문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 안
경호 (AHN, Kyoung Ho); 305-738 대전시 유성구 문지
로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김광연

(KIM, Gwang Yeon); 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, 11 층,
Seoul (KR).

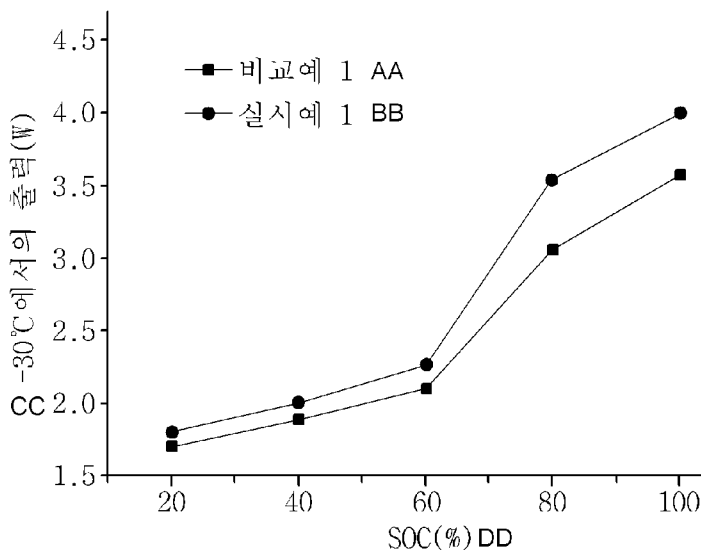
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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),

[다음 쪽 계속]

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

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



AA ... Comparative example 1
BB ... Example 1
CC ... Output (W) at -30°C
DD ... SOC (%)

(57) Abstract: The present invention provides a non-aqueous electrolyte containing an additive and a lithium secondary battery comprising same, the additive comprising a lithium salt containing lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), a vinylidene carbonate-based compound, and a sultone-based compound. The lithium secondary battery comprising the non-aqueous electrolyte according to the present invention is capable of improving low-temperature output characteristics, high-temperature cycle characteristics, output characteristics after high-temperature storage, and capacity characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬비스플루오로설포닐 이미드(LiFSI)를 포함하는 리튬염, 및 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 포함하는 첨가제를 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 및 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

WO 2014/129824 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

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

- [1] 본 발명은 리튬비스플루오로설폰이미드(LiFSI), 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 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 , 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.
- [5] 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.
- [6] 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

- [7] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 저온 출력 특성을 개선할 뿐 아니라, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성 및 용량 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) 리튬비스플루오로설폰이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imid; LiFSI); ii) 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 포함하는 전해액 첨가제; 및 iii) 비수성 유기 용매를 포함하는 비수성 전해액을 제공한다.
- [9] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수성 전해액에 의하면, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시키고, 고온 사이클 시에 양극 표면의 분해 및 전해액의 산화 반응을 방지함으로써, 리튬 이차 전지의 저온 출력 특성을 개선시키는 물론, 고온 사이클 특성, 고온 저장 후 출력 특성 및 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 실험예 1에 따라, 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 저온 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [12] 도 2는 실험예 2에 따라, 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 2의 리튬 이차 전지의 고온(55°C) 사이클 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [13] 도 3은 실험예 3에 따라, 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [14] 도 4는 실험예 4에 따라, 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [15] 도 5는 실험예 5에 따라, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 3의 리튬 이차 전지의 저온 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [16] 도 6은 실험예 6에 따라, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 3의 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [17] 도 7은 실험예 7에 따라, 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 3의 리튬 이차 전지의 고온 저장 후 출력 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [18] 도 8은 실험예 8에 따라, 실시예 3 내지 5의 리튬 이차 전지의 상온(25°C) 저장 후 용량 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 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 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI)를 포함한다.
- [21] 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 리튬염으로서 비수성 전해액에 첨가되어, 음극에 견고한 SEI 막을 형성함으로써 저온 출력 특성을 개선시킴은 물론, 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.1 mole/l 내지 2 mole/l인 것이 바람직하며, 0.5 mole/l 내지 1.5 mole/l이 더욱 바람직하다. 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 0.1 mole/l 보다 적으면 리튬 이차 전지의 저온 출력 개선 및 고온 사이클 특성의 개선의 효과가 미미하고, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 2 mole/l를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있다.
- [23] 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 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [24] 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.
- [25] 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. 또한, 본 발명의 일 실시예를 따르는 전해액 첨가제로는 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 전해액에 첨가되어 리튬비스플루오로설포닐이미드와 함께 SEI 막을 형성하는 역할을 한다.

- [26] 상기 목적을 달성할 수 있는 것이라면 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 종류는 제한이 없다. 예를 들어, 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(vinylene ethylene carbonate), 또는 이들의 조합일 수 있다. 이 중에서도 특히 비닐렌 카보네이트가 바람직하다.
- [27] 이때, 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 함량은 전지의 저온 출력 및 고온 사이클 특성 향상 등 본 발명의 효과를 달성하는 데 필요한 양이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 예를 들어 전해액 총량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%일 수 있다. 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 양이 0.1 중량% 보다 적으면 첨가에 따라 기대되는 SEI 막 형성이라는 효과를 충분히 발휘하기가 어렵고, 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 양이 5 중량%를 초과하면 효과 상승의 정도는 한정적인 반면에 비가역 용량을 증가시키거나 SEI 막의 두께를 지나치게 두껍게 형성하여 저항이 증가한다는 문제가 발생할 수 있다. 또한 SEI 막을 형성하고 남은 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 어느 정도는 SEI 막의 보완에 사용될 수는 있으나, 지나치게 많은 경우 양극 활물질과의 사이에서 부반응을 일으킬 수 있다.
- [28] 한편, 본 발명에 일 실시예를 따르는 전해액 첨가제는 설통(sultone)계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 설통계 화합물은 설통기를 포함할 수 있다.
- [29] 이러한 설통계 화합물은 예를 들어, 1,3-프로판설통(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 설통, 1,3-프로펜설통으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 이 중에서도 특히 1,3-프로판설통이 바람직하다. 이 때, 상기 설통계 화합물의 함량은 전지의 저온 출력 및 고온 사이클 특성 향상 등 목적하는 효과를 달성하는 데 필요한 양이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 예를 들어 전해액 총량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%일 수 있다.
- [30] 더하여 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 전해액은 첨가제로서, LiBF_4 , 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(Lithium oxalyldifluoroborate, LiODFB), 에틸렌 설페이트(Ethylene sulfite, ESa)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다. 또한, 바람직하게는, 상기 LiBF_4 , 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(Lithium oxalyldifluoroborate, LiODFB), 에틸렌 설페이트(Ethylene sulfite, ESa)로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 과량의

리튬비스플루오로설포닐이미드를 포함하는 리튬 이차전지의 상온에서의 전지 충방전시 전해액 내의 부반응을 억제할 수 있다. 이에 따라서 상기 첨가제는 전지의 상온 조건에서의 사이클 특성 향상에 효과적이다. 이 때 상기 첨가제의 함량은 전해액 총량을 기준으로 각각 0.01 내지 5 중량%일 수 있다.

- [31] 상기 비수성 전해액에 첨가되는 첨가제는 그 함량이 너무 적으면 초기 이차 전지 작동시 모두 소모되어 충방전 또는 장기 보존시 수명 열화가 발생할 수 있고, 그 함량이 너무 많으면 남은 첨가제의 부반응으로 인해 전지의 용량 및 안정성 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 현상을 고려하여 첨가제의 총량은 전해액 총량을 기준으로 예를 들어, 1 내지 10 중량% 일 수 있다.
- [32] 또한, 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 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤 등일 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있고, 2종 이상이 조합하여 사용될 수 있다.
- [33] 상기 유기 용매들 중 특히 카보네이트계 유기 용매가 바람직하게 사용될 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.
- [34] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 상기 비수성 전해액을 포함할 수 있다. 상기 양극 및 음극은 각각 양극 활물질 및 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [35] 여기서, 상기 양극 활물질은 망간계 스피넬(spinel) 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-코발트계 산화물, 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, $0 < Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 일 수 있다.
- [36] 한편, 상기 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있다.
- [37] 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.

[38] 실시예

[39] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[40] 실시예 1

[41] [전해액의 제조]

[42] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디메틸 카보네이트(DMC) = 3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매 및 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.1 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.9 mole/l, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 3 중량% 및 1,3-프로판설통(PS) 0.5 중량%를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[43] [리튬 이차 전지의 제조]

[44] 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 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 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[45] 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 10의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[46] 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.

[47] 실시예 2

[48] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.14 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.86 mole/l(약 1:6 비율)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[49] 실시예 3

[50] 상기 첨가제로서 에틸렌 설페이트(ESa)를 비수성 전해액 총량을 기준으로 1

중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[51] 실시예 4

[52] 상기 첨가제로서 에틸렌 설페이트(ESa)를 비수성 전해액 총량을 기준으로 1 중량%, 및 LiBF_4 를 0.5 중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[53] 실시예 5

[54] 상기 첨가제로서 에틸렌 설페이트(ESa)를 비수성 전해액 총량을 기준으로 1 중량%, 및 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB)를 0.5 중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[55] 비교예 1

[56] 리튬염으로서 LiPF_6 를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[57] 비교예 2

[58] 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 및 1,3-프로판설통(PS)를 포함하지 않는 전해액 첨가제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[59] 비교예 3

[60] 상기 리튬염을 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.17 mole/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.83 mole/l(약 1:5 비율)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[61] 실험예 1

[62] <리튬 이차 전지의 저온 출력 특성 실험>

[63] 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 -30°C 에서 SOC(충전 심도) 별로 0.5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 1에 나타낸다.

[64] 도 1을 참조하면, SOC가 100%인 경우에 있어서, 실시예 1의 리튬 이차 전지가 비교예 1의 리튬 이차 전지에 비하여 약 1.2배 정도 저온 출력 특성이 향상됨을 알 수 있다. 마찬가지로, SOC가 20, 40, 60 및 80%인 경우에 있어서도, SOC가 100%인 경우와 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있었다.

[65] 실험예 2

[66] <리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 실험>

[67] 실시예 1, 및 비교예 1과 2의 리튬 이차 전지를 55°C 에서 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.

- [68] 도 2를 참조하면, 실시예 1, 및 비교예 1과 2의 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성은 처음 200회째 사이클까지는 용량 보유율이 유사하였으나, 사이클 수가 증가함에 따라, 특히 600 사이클 이후 실시예 1은 용량 보유율이 점차 증가하여 약 600 회째 사이클 이후 비교예 1에 비해 현저히 증가하였고, 약 820회째 사이클 이후는 비교예 2에 비해 용량 보유율이 증가함을 확인할 수 있다.
- [69] 따라서, LiPF_6 , 리튬비스플루오로설포닐이미드, 비닐렌 카보네이트(VC) 및 1,3-프로판설통(PS)를 조합하여 모두 사용한 경우, 용량 보유율이 우수함을 확인할 수 있다.
- [70] 실험예 3
- [71] <리튬 이차 전지의 고온 저장 후 출력 특성 실험>
- [72] 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 60°C 에서 저장 후, SOC 50%에서 5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [73] 도 3을 참조하면, 저장 기간에 상관없이, 실시예 1의 리튬 이차 전지의 고온 출력이 비교예 1의 리튬 이차 전지의 고온 출력에 비해 우수함을 알 수 있다. 특히, 저장기간이 4주 이후부터 고온 출력 특성의 차이가 더욱 커짐을 알 수 있다.
- [74] 실험예 4
- [75] <리튬 이차 전지의 고온 저장 후 용량 특성 실험>
- [76] 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 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 나타낸다.
- [77] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 리튬 이차 전지는 저장 기간 12주까지 용량 보유율의 기울기가 비교예 1의 리튬 이차 전지에 비해 완만한 반면, 비교예 1의 리튬 이차 전지는 저장기간 2주 후부터 용량 보유율이 급격히 감소함을 알 수 있다.
- [78] 이와 같이, LiPF_6 , 리튬비스플루오로설포닐이미드, 비닐렌 카보네이트(VC) 및 1,3-프로판설통(PS)를 조합하여 모두 사용한 리튬 이차 전지의 경우, 리튬비스플루오로설포닐이미드를 포함하지 않은 비교예 1의 리튬 이차 전지에 비해 고온 저장 후 용량 특성이 현저히 개선되는 효과가 있음을 확인할 수 있다.
- [79] 실험예 5
- [80] < LiPF_6 및 LiFSI의 몰비에 따른 저온 출력 특성 시험>
- [81] LiPF_6 및 LiFSI의 몰비에 따른 저온 출력 특성을 알아보기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 3의 리튬 이차 전지를 -30°C 에서 SOC(충전 심도) 별로 0.5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [82] 도 5을 참조하면, LiPF_6 및 LiFSI의 몰비가 1:9 및 1:6인 실시예 1 및 2의 리튬 이차 전지는 LiPF_6 및 LiFSI의 몰비가 1:5인 비교예 3의 리튬 이차 전지에 비해

SOC 20%부터 출력 특성이 현저히 우수하였고, SOC가 60% 이후부터 출력 특성이 비교예 3의 리튬 이차 전지와 더욱 현저한 차이를 보기 시작하였다.

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

[84] 실험예 6

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

[86] LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온(55°C) 사이클 특성을 알아보기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 3의 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, 측정한 방전 용량을 도 6에 나타내었다.

[87] 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 약 70 회째 사이클까지는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지는 비교예 3의 리튬 이차 전지와 유사한 용량 보유율을 나타내었지만, 약 70 회째 사이클 이후부터 1000회째 사이클까지 용량 보유율에 있어서 약 12% 이상의 현저한 차이를 보였다.

[88] 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.

[89] 실험예 7

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

[91] LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비에 따른 고온 저장(60°C) 후 용량 특성 시험을 확인하기 위하여, 실시예 1과 2, 및 비교예 3의 리튬 이차 전지를 60°C 에서 12주 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 7에 나타내었다.

[92] 도 7을 참조하면, 저장기간 1주까지 실시예 1과 2 및 비교예 3의 리튬 이차 전지의 용량 특성에 차이가 없었으나, 저장기간 2주 이후, 실시예 1과 2의 리튬 이차 전지는 비교예 3의 리튬 이차 전지에 비해, 용량 특성의 차이가 커짐을 알 수 있다.

[93] 구체적으로 살펴보면, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 저장기간 8주까지는 실시예 2 보다 용량 특성이 조금 낮은 경향을 보이거나, 8주 이후부터는 오히려 실시예 2보다 우수하며, 실시예 1의 그래프의 기울기가 실시예 2 보다 완만하였다. 즉 LiFSI 가 과량 첨가되는 경우 고온에서의 저장 조건에서 용량 특성이 우수함을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지는 저장기간 12주째에 비교예 3의 리튬 이차 전지에 비해 용량 보유율이 약 10% 이상까지 차이를 보였다.

[94] 한편, 비교예 3의 리튬 이차 전지는 저장 기간 2주 이후 부터 그래프의 기울기가 현저히 떨어지면서, 저장기간이 증가할수록 용량특성이 점차 감소함을 확인할

수 있었다.

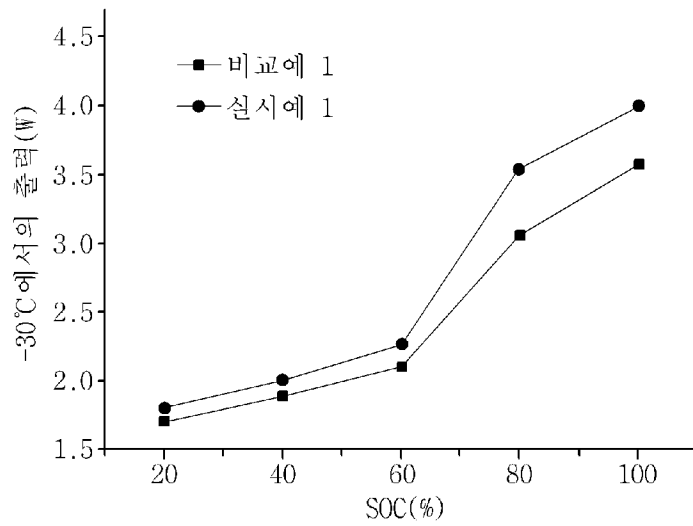
- [95] 따라서, LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비를 조절함으로써, 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성을 향상시킬 수 있으며, 특히 LiPF_6 및 LiFSI 의 몰비가 1: 6 내지 1: 9인 경우, 이 범위를 벗어나는 경우에 비해 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있었다.
- [96] 실험예 8
- [97] <실시예 3 내지 5의 상온(25) 사이클 특성 시험>
- [98] LiBF_4 , 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(Lithium oxalyldifluoroborate, LiODFB), 및 에틸렌 설페이트(Ethylene sulfate, ESa)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 전해액에 추가적으로 첨가한 것에 따른 상온(25) 사이클 특성을 알아보기 위하여, 실시예 3 내지 실시예 5의 리튬 이차 전지를 25에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/38mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.03V까지 2C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 1200 사이클로 반복 실시하였고, 측정한 방전 용량을 도 8에 나타내었다.
- [99] 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 약 70 회째 사이클까지는 본 발명에 따른 실시예 3 내지 5의 리튬 이차 전지는 유사한 용량 보유율을 나타내었고, 1200회 사이클에 걸쳐서 실시예 3 내지 5는 모두 양호한 용량 특성을 보였으나, 특히, 약 70 회째 사이클 이후부터 1200회째 사이클까지 용량 특성은 2 종의 첨가제의 조합(실시예 4 및 5)이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

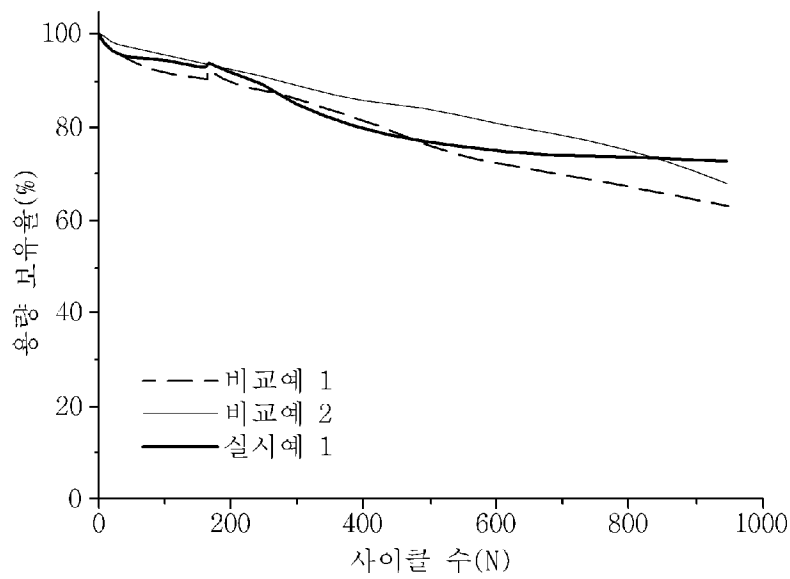
- [청구항 1] i) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imid; LiFSI);
 ii) 비닐리덴 카보네이트계 화합물 및 설통계 화합물을 포함하는 전해액 첨가제; 및
 iii) 비수성 유기 용매를 포함하는 비수성 전해액.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서 1:6 내지 9인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.1 mole/l 내지 2 mole/l인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(vinylene ethylene carbonate), 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
 상기 비닐리덴 카보네이트계 화합물의 함량은 전해액 총량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 8] 제 1 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 혼합물인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 설통계 화합물의 함량은 전해액 총량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.

- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
LiBF₄, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 에틸렌
설페이트(ESa)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을
더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
LiBF₄, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 에틸렌
설페이트(ESa)로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 화합물을
더 포함하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 비수성 유기 용매는 선형 카보네이트, 환형 카보네이트,
에스테르, 에테르, 케톤 또는 이들의 조합을 포함하는 것을
특징으로 하는 비수성 전해액.
- [청구항 13] 제 12 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 것을 특징으로 하는
비수성 전해액.
- [청구항 14] 양극, 음극 및 제 1 항의 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

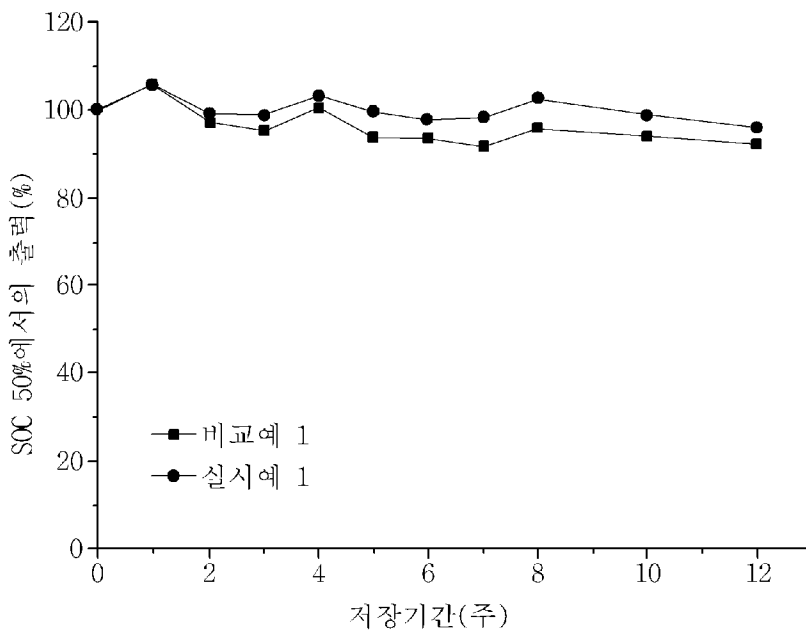
[Fig. 1]



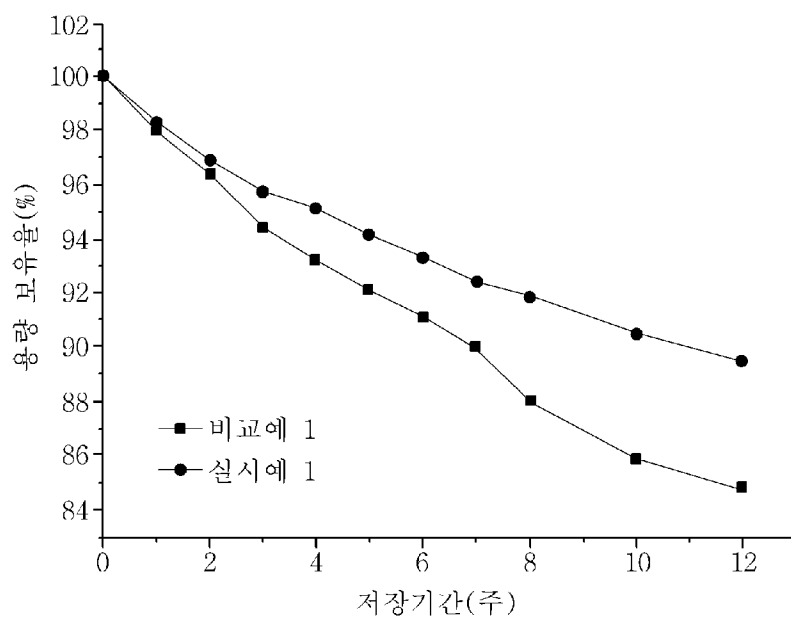
[Fig. 2]



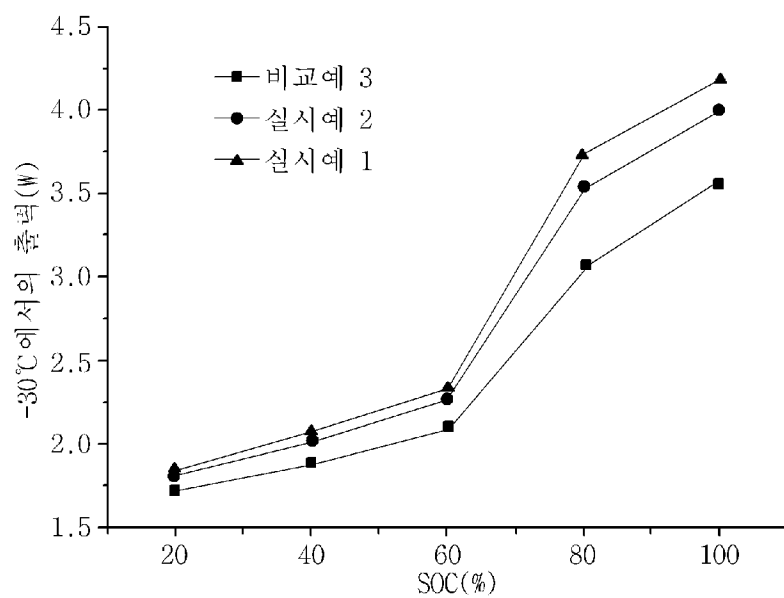
[Fig. 3]



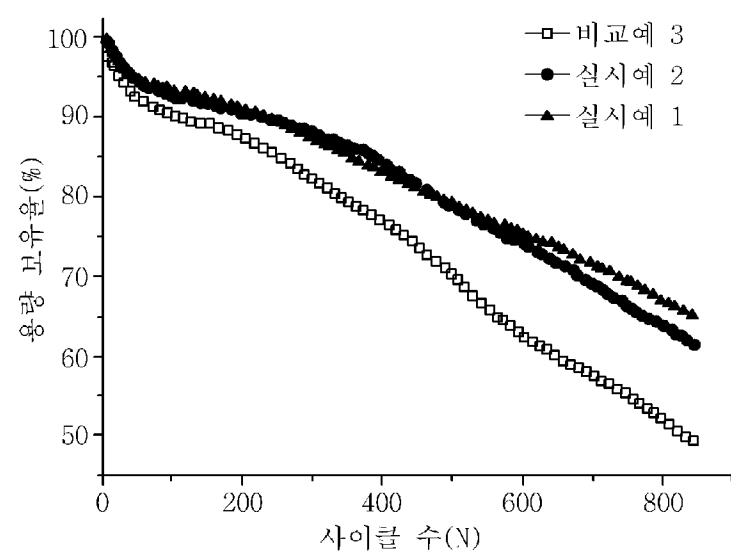
[Fig. 4]



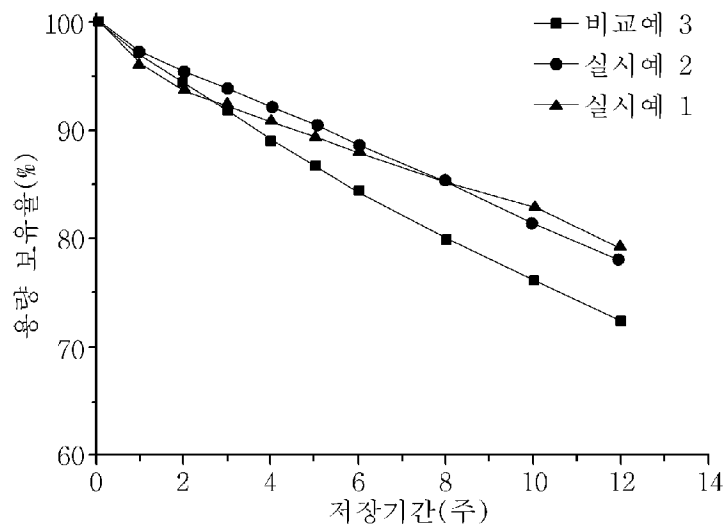
[Fig. 5]



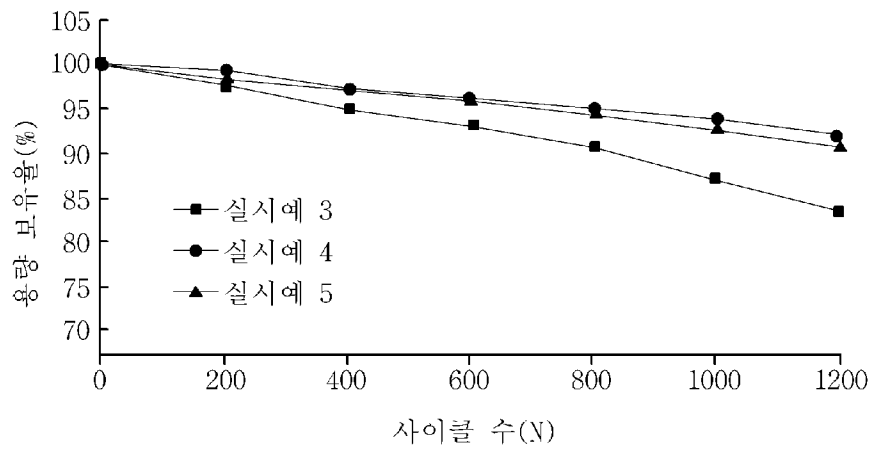
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 6/14; H01B 1/12; H01M 10/0569; H01B 1/24; H01M 10/052; H01M 10/0568

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: nonaqueous electrolyte, Lithium bis(fluorosulfonyl)imid, vinylene carbonate, sultone compound, nonaqueous organic solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0115839 A (SB LIMOTIVE CO. LTD. et al.) 19 October 2012 See claims 1, 5, paragraphs [0028], [0030]-[0031].	1-9, 12-14
Y		10-11
Y	KR 10-2009-0039211 A (LG CHEM. LTD.) 22 April 2009 See claims 1, 3 and 7.	10-11
A		1-9, 12-14
X	KR 10-2012-0090755 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 August 2012 See claim 1, paragraphs [0022]-[0023], [0067], [0069].	1-10, 12-14
A		11
A	US 2009-0169992 A1 (ISHIKO, E. et al.) 02 July 2009 See abstract, paragraphs [0046], [0065].	1-14
A	US 2011-0168956 A1 (MUTHU, M. E. J. et al.) 14 July 2011 See abstract, paragraph [0030].	1-14



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

02 JUNE 2014 (02.06.2014)

Date of mailing of the international search report

03 JUNE 2014 (03.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2014/001387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0115839 A	19/10/2012	US 2012-0258357 A1	11/10/2012
KR 10-2009-0039211 A	22/04/2009	NONE	
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 2009-0169992 A1	02/07/2009	CA 2641152 A1	09/08/2007
		CN 101379653 A	04/03/2009
		CN 101379653 B	31/08/2011
		EP 1995817 A1	26/11/2008
		EP 1995817 A4	08/08/2012
		JP 05032773 B2	26/09/2012
		JP 2007-207675 A	16/08/2007
		KR 10-1177160 B1	24/08/2012
		KR 10-2008-0105045 A	03/12/2008
		TW 200805735 A	16/01/2008
		TW 1344712 B	01/07/2011
		WO 2007-088677 A1	09/08/2007
US 2011-0168956 A1	14/07/2011	US 7931985 B1	26/04/2011
		US 8092557 B2	10/01/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 6/14; H01B 1/12; H01M 10/0569; H01B 1/24; H01M 10/052; H01M 10/0568

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:비수성 전해액, 리튬비스플루오로설폰이미드, 비닐리덴 카보네이트, 설통계 화합물, 비수성 유기 용매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0115839 A (에스비리모티브 주식회사) 2012.10.19 청구항 1, 5, 단락 [0028], [0030]-[0031] 참조.	1-9,12-14
Y		10-11
Y	KR 10-2009-0039211 A (주식회사 엘지화학) 2009.04.22 청구항 1, 3 및 7항 참조.	10-11
A		1-9,12-14
X	KR 10-2012-0090755 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.08.17 청구항 1, 단락 [0022]-[0023], [0067], [0069] 참조.	1-10,12-14
A		11
A	US 2009-0169992 A1 (ISHIKO, E. 외 2명) 2009.07.02 요약, 단락 [0046], [0065] 참조.	1-14
A	US 2011-0168956 A1 (MUTHU, M. E. J. 외 2명) 2011.07.14 요약, 단락 [0030] 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 06월 02일 (02.06.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 06월 03일 (03.06.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

신주철

전화번호 +82-42-481-8656



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0115839 A	2012/10/19	US 2012-0258357 A1	2012/10/11
KR 10-2009-0039211 A	2009/04/22	없음	
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	2012/07/18 2012/06/27 2014/02/26 2012/07/12 2012/06/28
US 2009-0169992 A1	2009/07/02	CA 2641152 A1 CN 101379653 A CN 101379653 B EP 1995817 A1 EP 1995817 A4 JP 05032773 B2 JP 2007-207675 A KR 10-1177160 B1 KR 10-2008-0105045 A TW 200805735 A TW I344712 B WO 2007-088677 A1	2007/08/09 2009/03/04 2011/08/31 2008/11/26 2012/08/08 2012/09/26 2007/08/16 2012/08/24 2008/12/03 2008/01/16 2011/07/01 2007/08/09
US 2011-0168956 A1	2011/07/14	US 7931985 B1 US 8092557 B2	2011/04/26 2012/01/10