

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국



(43) 국제공개일

2018 년 5 월 31 일 (31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2018/097519 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

공개:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/012650

(22) 국제출원일:

2017 년 11 월 9 일 (09.11.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0156441 2016 년 11 월 23 일 (23.11.2016) KR

(71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 방지민 (BANG, Ji-min); 05614 서울시 송파구 백제고분로36가길 13, 202호, Seoul (KR). 신정주 (SHIN, Jeong-Joo); 16281 경기도 수원시 장안구 금당로39번길 34, 215동 1001호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte solution, which comprises glyoxal sulfate and fluoro ethylene carbonate, for a secondary battery and a secondary battery comprising same. The secondary battery shows long-term stability and maintains excellent capacitive and output properties at any temperature and thus is appropriately applied to fields requiring a high output.

(57) 요약서: 본 발명은 글리옥살 설페이트와 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 상기 이차전지는 어느 온도에서도 장기적으로 안정적이고 우수한 용량 및 출력 특성을 유지하므로, 고출력이 요구되는 분야에 적용하기 적합하다.



WO 2018/097519 A1

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 글리옥살 설페이트와 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 상기 이차전지는 어느 온도에서도 장기적으로 안정적이고 우수한 용량 및 출력 특성을 유지하므로, 고출력이 요구되는 분야에 적용하기 적합하다.

[2]

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있다. 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도, 우수한 수명 특성 및 자기 방전율이 낮은 리튬이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [4] 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화되어 있다.
- [5] 이러한 리튬 이차전지는 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 탄소재 등의 음극, 리튬 함유 산화물 등으로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수계 전해액으로 구성되어 있다. 또한, 상기 비수계 전해액의 출력 안정성 향상을 위해 첨가하는 다수의 첨가제와 전해액 조성물 기술이 공지되어 있다.
- [6] 예컨대, 미국 등록특허 제 6,506,524 호는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 전해액을 사용하여 리튬전지에 안정적인 피막을 형성하여 전지의 효율을 높이고 장기적인 성능을 향상시키는 기술을 개시하고 있다. 또한, 일본 등록특허 제 5239119 호는 이차전지용 전해액에 플루오로 에틸렌 카보네이트를 첨가함으로써 음극에 이온전도도가 높은 피막을 형성하고, 이로 인해 음극 활물질과 전해액의 직접 접촉을 막아서 전해액의 분해를 억제하고 전지의 열화를 억제하는 기술을 개시하고 있다. 나아가, 일본 등록특허 제 5192237 호는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 전해액을 사용하여 전지의 내부 저항 증가를 억제함을 개시하고 있다.
- [7] 그러나, 상기 등록특허들은 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지의 수명 특성 향상 효과는 보여 주었지만, 고출력이 요구되는 전지에서의 수명 특성과 고온에서 장기간 저장할 경우 전지의 출력과 용량에 관한 효과는 명시되지 않았거나 개선이 필요한 수준이었다. 또한, 플루오로

에틸렌 카보네이트가 음극에 형성하는 피막은 이온전도도가 높고 상온에서 우수한 수명을 보이지만 고온에서 상기 피막은 지속성이 떨어지는 문제가 있었다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서, 저온에서 고온에 이르기까지 전지의 특성, 특히 고출력 및 장기 저장 후 이차전지의 특성을 개선할 수 있는 전해액의 연구개발이 필요하게 되었다.

[10] 이에, 본 발명의 목적은 전지의 고출력 특성을 장기적으로 유지할 수 있는 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

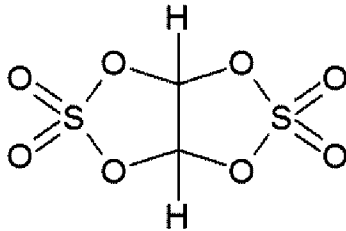
[13] 카보네이트계 용매;

[14] 리튬염;

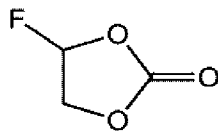
[15] 하기 화학식 1의 화합물; 및

[16] 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액을 제공한다:

[17] [화학식1]



[18] [화학식2]



[19] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[20]

발명의 효과

[21] 본 발명의 이차전지용 전해액은 이차전지의 음극 표면에 이온전도도가 높고 고온에서 안정적인 피막을 형성함으로써, 전해액과 전극이 직접 접촉하여 발생할 수 있는 부반응을 줄일 수 있다. 또한, 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지는 어느 온도에서도 장기적으로 안정적이고 우수한 용량 및 출력 특성을 유지하므로, 고출력이 요구되는 분야에 적용하기 적합하다.

[22]

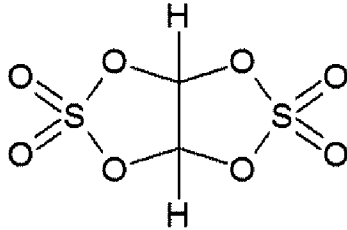
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[24] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 카보네이트계 용매; 리튬염; 하기 화학식 1의 화합물; 및 하기 화학식 2의 화합물을 포함한다:

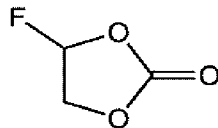
[25] [화학식 1]

[26]



[27] [화학식 2]

[28]



[29] 상기 화학식 1의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 496-45-7)로서, 바이사이클로-글리옥살 설페이트(bicyclo-glyoxal sulfate), 글리옥살 설페이트(glyoxal sulfate), 또는

3a,6a-디하이드로-[1,3,2]디옥사티올로[4,5-d][1,3,2]디옥사티올

2,2,5,5-테트라옥사이드(3a,6a-dihydro-[1,3,2]dioxathiol[4,5-d][1,3,2]dioxathiole

2,2,5,5-tetraoxide) 등의 명칭으로 불리며, 시중에서 구매할 수 있다. 또한 상기

화학식 1의 화합물은 예를 들어, 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 출발물질로 하여 황산 등과 반응시키는 공지의 합성법으로 제조될 수 있다(미국 등록특허 제1,999,995호 및 미국 등록특허 제2,415,397호 참조).

[30] 상기 화학식 2의 화합물은 공지의 화합물(CAS No. 114435-02-8)로서, 일반적으로 플루오로 에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 불리며, 시중에서 구매 가능하거나 공지의 합성법으로 제조될 수 있다.

[31]

[32] 상기 전해액은 총 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물 및 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 총 중량 대비 0.1 내지 8 중량%, 0.2 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 3 중량%의 상기 화학식 1의 화합물; 및 0.05 내지 9 중량%, 0.1 내지 8 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%의 상기 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내의 양으로 화학식 1의 화합물을 포함할 경우, 고온환경에서 전지의 저항증가를 억제하는 효과 및 상온 초기 저항의 과도한 증가가 방지되는 효과가 있다. 또한, 상기 함량 범위 내의 양으로 화학식 2의 화합물을 포함할 경우, 전극 표면에 상기 전해액이 적절한 두께로 코팅되며, 이차전지의 저항 증가를 방지할 수 있다.

[33]

[34] 상기 카보네이트계 용매는 상기 리튬염 및 화학식 1 및 2의 화합물(첨가제)에 대한 용해도가 높은 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매는 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 및 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매는 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 선형 카보네이트계 용매; 및 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 감마-부티로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[35] 상기 카보네이트계 용매는 탈수된 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 카보네이트계 용매는 30 중량ppm 이하의 수분을 포함할 수 있다.

[36]

[37] 상기 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[38] 상기 전해액은 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.05 내지 5.0 몰의 리튬염을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.1 내지 5.0 몰, 0.1 내지 3.0 몰, 0.1 내지 2.5 몰 또는 0.5 내지 3.0 몰의 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 범위 내의 함량으로 리튬염을 포함할 경우, 전해액의 이온 전도도가 적절하게 확보되며, 첨가한 리튬염의 농도대비 수득할 수 있는 전해액의 이온 전도도 향상 효과가 높아 경제적이다.

[39]

[40] 본 발명에 따른 이차전지용 전해액은 카보네이트계 용매, 리튬염, 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 단순히 혼합하고 교반함으로써 제조될 수 있다.

[41]

[42] 본 발명은 상기 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막; 및 상기 이차전지용 전해액을 포함할 수 있다.

[43] 상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을

포함한다. 상기 양극 활물질은 코발트, 망간 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 금속; 및 리튬을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함할 수 있다. 금속 사이의 고용율은 다양하게 이루어질 수 있으며, 상기 양극 활물질은 상술한 금속 외에 Mg, Al, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Cr, Fe, Sr 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 더 포함할 수 있다.

- [44] 상기 음극은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질은 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질(열적으로 분해된 탄소, 코크, 흑연); 연소된 유기 중합체 화합물; 탄소 섬유; 산화 주석 화합물; 리튬 금속; 또는 리튬 합금일 수 있다. 예를 들어, 상기 비정질 탄소는 하드 카본, 코크스, 1500 °C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메조페이스 피치계 탄소 섬유(mesophase pitch-based carbon fiber; MPCF) 등일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 흑연계 재료일 수 있으며, 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등을 들 수 있다. 상기 리튬 합금 중 리튬과 합금을 이루는 다른 원소는 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐일 수 있다.

- [45] 상기 분리막은 양극과 음극 사이의 직접적인 접촉으로 인한 단락을 방지하기 위한 것으로, 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막; 미세다공성 필름; 직포; 및 부직포 등을 들 수 있다. 상기 분리막은 단면 혹은 양면에 금속 산화물 등이 코팅된 것일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

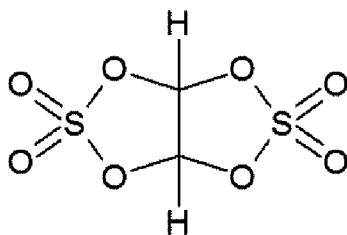
[47]

- [48] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용되는 화학식 1 및 2의 화합물들은 모두 공지의 화합물로서, 이들의 구조식, 화학명 및 CAS No.는 아래와 같다:

- [49] (1) 화학식 1의 화합물: 글리옥살 설페이트, bicyclo-glyoxal sulfate, CAS No. 496-45-7.

[50] [화학식 1]

[51]

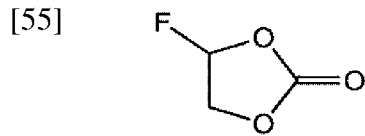


[52]

- [53] (2) 화학식 2의 화합물: 플루오로 에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate),

CAS No. 114435-02-8.

[54] [화학식 2]



[56]

[57] **제조예 1. 글리옥살 설페이트의 제조**

[58] 상기 화학식 1의 화합물은 다음과 같은 공지의 합성법에 따라 제조될 수 있다.

[59] 먼저, 60 °C의 오일 배쓰에 1,000 mL의 3구 플라스크와 컨덴서를 장착하였다.

상기 3구 플라스크에 1,1,2,2-테트라클로로에탄 70 g을 넣고 온도를 60 °C로 안정화시킨 후, 황산(60 % fuming grade) 320 g을 투입하여 반응을 개시하였다. 반응액은 초기에 투명 내지 연한 갈색의 점성을 나타내었으며, 반응 개시로부터 4 시간 경과 후에 결정성 고체가 생성되었다. 오일 배쓰를 상온으로 식히고 추가 3 시간 동안 저속 교반하였다. 이후 5~7 °C의 냉수 배쓰로 교체하고 추가 2 시간 동안 저속 교반하였다. 결정성 고체의 추가 생성이 없을 때 반응을 종결시켰다. 수득한 슬러리 용액을 여과기로 고액 분리한 후, 20 Torr 하에서 12 시간 동안 진공 건조하였다. 그 결과 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 72.8 g을 수득하였다(수율: 84.4%).

[60]

[61] **실시예 1. 전해질 용액의 제조**

[62] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 25 : 35 : 40의 부피비로 혼합하여 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 LiPF₆을 1 몰/l의 농도로 용해하고, 전해액 총 중량에 대하여 1 중량%의 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 및 1 중량%의 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 첨가하고 혼합하여, 이차전지용 전해액(전해질 용액)을 제조하였다.

[63]

[64] **실시예 2. 전해질 용액의 제조**

[65] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1.5 중량%의 함량 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 1.5 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[66]

[67] **실시예 3. 전해질 용액의 제조**

[68] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 2 중량%의 함량 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 1 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[69]

[70] 실시예 4. 전해질 용액의 제조

[71] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 1 중량%의 함량 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 2 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[72]

[73] 비교예 1. 전해질 용액의 제조

[74] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 첨가하지 않고 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 3 중량%의 함량으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[75]

[76] 비교예 2. 전해질 용액의 제조

[77] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[78]

[79] 비교예 3. 전해질 용액의 제조

[80] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살설페이트를 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[81]

[82] 비교예 4. 전해질 용액의 제조

[83] 상기 화학식 1로 표시되는 글리옥살 설페이트 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오로 에틸렌 카보네이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[84]

[85] 실험예 1. 리튬 이차전지의 저온 수명 및 출력 특성

[86] 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 을 사용한 양극재와 음극 활물질인 인조흑연과 천연흑연을 1:1 중량비로 사용한 음극재를 사용하여 통상의 방법으로 1.4 Ah 파우치 전지를 조립하고, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 전해액을 각각 6.5 g씩 주입하여 이차전지를 완성하였다. 상기 전지化成 공정을 통해 얻은 1.4 Ah 파우치 전지를 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 1 C(쿨롱)로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 1 C로 방전시키면서 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)로 초기 용량을 측정하였다. 또한, 만충전 대비 60 % 충전 상태 전압을 유지한 채 3 C으로 10 초간 방전시키고, 이때 발생하는 전압차로부터 초기 저항을 계산하였다.

[87] 또한, 상기 전지를 만충전 후, -10 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 1 C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 1 C로 방전하고, 이를 10 회 반복 실시하여 그 방전 용량을 상기 충방전기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 또한, 만충전 대비 60 % 충전 상태 전압을 유지한 채 3 C로 10 초간 방전시키면서 측정한 전압으로부터 저항을 계산하였다. 이렇게

측정한 방전 용량으로 전지의 설계 용량(1.4 Ah) 대비 용량 유지율을 계산하고, 저항으로 기준 저항(비교예 4의 초기 저항) 대비 저항 백분율을 계산하여 표 1에 나타냈다.

[88] [표1]

(-10 °C에서 10회 방전 후의 용량 유지율 및 저항 백분율)

	전해액 중 첨가제의 함량	설계 용량 대비용량 유지율	초기 기준 대비저항 백분율
실시예 1	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	71.3 %	314 %
실시예 2	1.5 중량%의 화학식 1의 화합물 +1.5 중량%의 화학식 2의 화합물	69.5 %	331 %
실시예 3	2 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	71.3 %	313 %
실시예 4	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +2 중량%의 화학식 2의 화합물	67.2 %	348 %
비교예 1	3 중량%의 화학식 2의 화합물	64.4 %	483 %
비교예 2	2 중량%의 화학식 2의 화합물	70.4 %	352 %
비교예 3	1 중량%의 화학식 2의 화합물	72.2 %	331 %
비교예 4	첨가제 없음	71.4 %	310 %

[89] 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 4), 플루오로 에틸렌 카보네이트 한 종류의 첨가제를 사용한 경우(비교예 1 내지 3)와 비교하여, 저온에서의 용량이 동등한 수준이었으며, 첨가제의 함량이 동일할 때, 저온에서의 전지 내부 저항 면에서는 보다 우수했다. 이는 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액을 사용함으로써 이온전도도가 떨어지는 저온 환경에서도 우수한 수준의 용량을 구현하고 저항이 크게 증가하지 않는 것을 보여주는 결과이다. 특히, 실시예 2 내지 4 중에서 실시예 3의 저항이 가장 낮은 것을 통하여 글리옥살 설페이트가 전지의 출력 향상에 크게 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

[90]

[91] 실험예 2. 리튬 이차전지의 상온 수명 및 출력 특성

- [92] 상기 실험에 1과 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.4 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2 V/140 mA까지 1 C로 충전하였다. 이후, 25 °C에서 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 1 C로 방전시키고, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)를 이용하여 초기 방전용량을 측정하였다. 또한, 만충전 대비 60 % 충전 상태 전압을 유지한 채 3 C로 10 초간 방전시키고, 이때 발생하는 전압차로부터 초기 저항을 계산하였다.
- [93] 또한, 상기 전지를 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 0.5 C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 0.5 C로 방전하고, 이를 20 회 반복 실시하여 그 방전 용량을 상기 충방전기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 이후, 상기 전지를 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 2 C로 충전하고, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 2 C로 방전하고, 이를 20 회 반복 실시하여 그 방전 용량을 상기 충방전기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 이후, 상기 전지를 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 3 C로 충전하고, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 3 C로 방전하고, 이를 20 회 반복 실시하여 그 방전 용량을 상기 충방전기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 이후, 상기 전지를 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/140mA까지 4 C로 충전하고, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 4 C로 방전하고, 이를 20 회 반복 실시하여 그 방전 용량을 상기 충방전기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 이후, 만충전 대비 60 % 충전 상태 전압을 유지한 채 3 C로 10 초간 방전시키면서 측정한 전압으로부터 저항을 계산하였다. 이렇게 측정한 100회째 방전 용량으로 전지의 설계 용량(1.4 Ah) 대비 용량 유지율을 계산하고 저항으로 기준 저항(비교예 4의 초기 저항) 대비 저항 백분율을 계산하여 표 2에 나타냈다.

[94] [표2]

(25 °C에서 100회 방전 후의 용량 유지율 및 저항 백분율)

	전해액 중 첨가제의 함량	설계 용량 대비용량 유지율	초기 기준 대비저항 백분율
실시예 1	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	80.4 %	109 %
실시예 2	1.5 중량%의 화학식 1의 화합물 +1.5 중량%의 화학식 2의 화합물	86.2 %	105 %
실시예 3	2 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	88.8 %	101 %
실시예 4	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +2 중량%의 화학식 2의 화합물	80.0 %	132 %
비교예 1	3 중량%의 화학식 2의 화합물	81.8 %	158 %
비교예 2	2 중량%의 화학식 2의 화합물	83.8 %	151 %
비교예 3	1 중량%의 화학식 2의 화합물	77.1 %	158 %
비교예 4	첨가제 없음	76.7 %	154 %

[95] 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 4), 플루오로 에틸렌 카보네이트 한 종류의 첨가제를 사용한 경우(비교예 1 내지 3)와 비교하여, 전지의 충, 방전 속도가 높은 경우에도 용량 유지 및 저항 유지 성능이 우수하였다. 이는 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지의 출력 특성이 높아졌음을 보여준다. 이로써 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액은 고속 충전과 고속 방전에서도 전지 특성이 우수하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[96]

[97] 실험예 3. 리튬 이차전지의 고온 수명 특성

[98] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.4 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 초기 45 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2 V/140 mA까지 1 C로 충전하였다. 이후, 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 1 C로 방전시키고, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)를 이용하여 초기 방전용량을 측정하였다. 이후 상기와 동일한 방전을 300 회 반복한 후 300회째

방전 용량을 상기와 동일한 충방전기로 측정하였다. 이렇게 측정한 300회째 방전 용량은 전지의 설계 용량(1.4Ah) 대비 용량 유지율을 계산하여 표 3에 나타내었다.

[99] [표3]

(45°C에서 300회째 방전시 용량 유지율)

	전해액 중 첨가제의 함량	설계 용량 대비용량 유지율
실시예 1	1 중량%의 화학식 1의 화합물 + 1 중량%의 화학식 2의 화합물	70.6 %
실시예 2	1.5 중량%의 화학식 1의 화합물 + 1.5 중량%의 화학식 2의 화합물	81.5 %
실시예 3	2 중량%의 화학식 1의 화합물 + 1 중량%의 화학식 2의 화합물	84.5 %
실시예 4	1 중량%의 화학식 1의 화합물 + 2 중량%의 화학식 2의 화합물	75.0 %
비교예 1	3 중량%의 화학식 2의 화합물	57.4 %
비교예 2	2 중량%의 화학식 2의 화합물	10 % (204회 용량)
비교예 3	1 중량%의 화학식 2의 화합물	10 % (131회 용량)
비교예 4	첨가제 없음	10 % (90회 용량)

[100] 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 4), 플루오로 에틸렌 카보네이트 한 종류의 첨가제를 사용한 경우(비교예 1 내지 3)와 비교하여, 전지의 고온 수명 특성이 개선되었다. 이는 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지를 고온에서 연속 사용할 경우 발생하는 전해액과 전극 간의 부반응이 감소하여 전지의 열화가 방지됨을 보여주는 결과이다. 이로써 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액은 고온에서도 장기간 우수한 수명 특성을 구현함을 확인할 수 있었다.

[101]

[102] **실험예 4. 리튬 이차전지의 고온 저장 시 용량과 출력 특성**

[103] 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 전지 화성공정을 수행하여 이차전지(1.4 Ah 파우치 전지)를 얻은 후, 25 °C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2 V/140 mA까지 1 C로 충전하였다. 이후, 25 °C에서 정전류(CC) 조건에서 3 V까지 1 C로 방전시키고, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션)를 이용하여 초기 방전용량을 측정하였다. 또한, 25 °C에서 만충전 대비 60 % 충전 상태 전압을 유지한 채 3 C으로 10 초간 방전시키고, 이때 발생하는 전압차로부터 초기

저항을 계산하였다.

- [104] 또한, 상기 전지를 25 °C에서 만충전 후 70 °C 오븐에서 4주 동안 저장하고 4주 경과 후의 방전용량과 저항을 상술한 바와 동일한 방법으로 측정하였다. 이렇게 측정한 용량으로부터 전지의 설계 용량(1.4Ah) 대비 용량 유지율을 계산하고, 측정한 저항으로부터 기준 저항(비교예 4의 초기 저항) 대비 저항 백분율을 계산하여 표 4에 나타내었다.

- [105] [표4]
(70 °C에서 4주 저장 후 용량 유지율 및 저항 백분율)

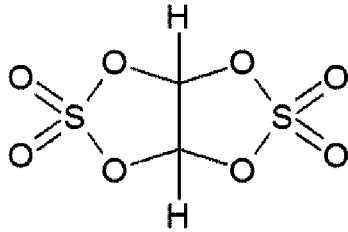
	전해액 중 첨가제의 함량	설계 용량 대비용량 유지율	초기 기준 대비저항 백분율
실시예 1	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	81.4 %	164 %
실시예 2	1.5 중량%의 화학식 1의 화합물 +1.5 중량%의 화학식 2의 화합물	87.5 %	123 %
실시예 3	2 중량%의 화학식 1의 화합물 +1 중량%의 화학식 2의 화합물	91.5 %	109 %
실시예 4	1 중량%의 화학식 1의 화합물 +2 중량%의 화학식 2의 화합물	85.5 %	139 %
비교예 1	3 중량%의 화학식 2의 화합물	77.3 %	172 %
비교예 2	2 중량%의 화학식 2의 화합물	73.8 %	190 %
비교예 3	1 중량%의 화학식 2의 화합물	69.9 %	220 %
비교예 4	첨가제 없음	54.2 %	256 %

- [106] 표 4에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 전해액은, 첨가제를 첨가하지 않거나(비교예 4), 플루오로 에틸렌 카보네이트 한 종류의 첨가제를 사용한 경우(비교예 1 내지 3)와 비교하여, 고온에서 장기간 저장할 경우 전지의 용량 및 저항 특성이 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 화학식 1 및 2의 화합물들의 조합을 포함하는 전해액을 사용함으로써 전지를 고온에서 장기간 방치하여도 전해액과 전극 간의 부반응이 감소하여 전지의 열화가 방지되는 것을 보여주는 결과이다. 특히 실시예 2 내지 4 중에서 실시예 3의 용량 유지 및 저항 유지 성능이 가장 우수한 것을 통해서 글리옥살 설페이트가 장기간 고온에서 용량과

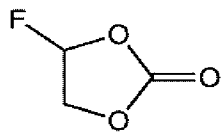
출력 향상에 크게 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 카보네이트계 용매;
리튬염;
하기 화학식 1의 화합물; 및
하기 화학식 2의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액:
[화학식 1]



[화학식 2]



- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카보네이트계 용매가 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 및 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 카보네이트계 용매가
디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 선형 카보네이트계 용매, 및 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 감마-부티로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 환형 카보네이트계 용매를 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬염이 LiPF_6 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 전해액이 총 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 상기 화학식 1의 화합물 및 0.05 내지 10 중량%의 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는, 이차전지용 전해액.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전해액이 상기 카보네이트계 용매 1 리터를 기준으로 0.05 내지 5.0 몰의 리튬염을 포함하는, 이차전지용 전해액.

[청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 전해액을 포함하는 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/012650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/0525(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 10/0525; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/42

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)

STN (REGISTRY, CAPLUS), eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: bicyclo-glyoxal sulfate, fluoroethylene carbonate, carbonate based solvent, lithium salt, electrolyte for secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016-0211551 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 July 2016 See paragraphs [0001], [0012]-[0022], [0144]-[0177]; and claim 1.	1-7
A	WO 2013-191476 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 27 December 2013 See paragraph [0025]; and claims 1-10.	1-7
A	JP 2015-159099 A (NINGDE NEW ENERGY CO., LTD.) 03 September 2015 See paragraph [0008]; and claims 1-10.	1-7
A	KR 10-2015-0050493 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See paragraph [0013]; and claims 1-14.	1-7
PX	WO 2017-010820 A1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 19 January 2017 See paragraphs [0018]-[0041]; and claims 1-4.	1-7



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

12 FEBRUARY 2018 (12.02.2018)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2018 (12.02.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/012650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2016-0211551 A1	21/07/2016	CN 105474452 A	06/04/2016
		EP 3051619 A1	03/08/2016
		JP 6017697 B2	02/11/2016
		KR 10-2016-0032215 A	23/03/2016
		TW 201523966 A	16/06/2015
		WO 2015-045989 A1	02/04/2015
WO 2013-191476 A1	27/12/2013	KR 10-2013-0142387 A	30/12/2013
		US 2015-0340736 A1	26/11/2015
JP 2015-159099 A	03/09/2015	CN 103779604 A	07/05/2014
		CN 103779604 B	19/10/2016
		JP 5890860 B2	22/03/2016
		US 2015-0244030 A1	27/08/2015
KR 10-2015-0050493 A	08/05/2015	CN 104823319 A	05/08/2015
		CN 104823319 B	04/08/2017
		EP 2887441 A1	24/06/2015
		EP 2887441 B1	05/04/2017
		JP 2016-503571 A	04/02/2016
		JP 6094843 B2	15/03/2017
		KR 10-1620214 B1	12/05/2016
		TW 201539836 A	16/10/2015
		TW 1562432 B	11/12/2016
		US 2016-0028115 A1	28/01/2016
		US 9614253 B2	04/04/2017
		WO 2015-065093 A1	07/05/2015
WO 2017-010820 A1	19/01/2017	KR 10-2017-0009772 A	25/01/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/0525; H01M 10/0569; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 10/42

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))

STN(REGISTRY, CAPLUS), eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 마이사이클로글리옥살 설페이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 카보네이트계 용매, 리튬염, 이차전지용 전해액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2016-0211551 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 2016.07.21 단락 [0001], [0012]-[0022], [0144]-[0177]; 및 청구항 1 참조.	1-7
A	WO 2013-191476 A1 (에스케이이노베이션 주식회사) 2013.12.27 단락 [0025]; 및 청구항 1-10 참조.	1-7
A	JP 2015-159099 A (NINGDE NEW ENERGY CO., LTD.) 2015.09.03 단락 [0008]; 및 청구항 1-10 참조.	1-7
A	KR 10-2015-0050493 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 단락 [0013]; 및 청구항 1-14 참조.	1-7
PX	WO 2017-010820 A1 (에스케이케미칼주식회사) 2017.01.19 단락 [0018]-[0041]; 및 청구항 1-4 참조.	1-7

☐ 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

2018년 02월 12일 (12.02.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 02월 12일 (12.02.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



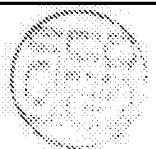
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2016-0211551 A1	2016/07/21	CN 105474452 A EP 3051619 A1 JP 6017697 B2 KR 10-2016-0032215 A TW 201523966 A WO 2015-045989 A1	2016/04/06 2016/08/03 2016/11/02 2016/03/23 2015/06/16 2015/04/02
WO 2013-191476 A1	2013/12/27	KR 10-2013-0142387 A US 2015-0340736 A1	2013/12/30 2015/11/26
JP 2015-159099 A	2015/09/03	CN 103779604 A CN 103779604 B JP 5890860 B2 US 2015-0244030 A1	2014/05/07 2016/10/19 2016/03/22 2015/08/27
KR 10-2015-0050493 A	2015/05/08	CN 104823319 A CN 104823319 B EP 2887441 A1 EP 2887441 B1 JP 2016-503571 A JP 6094843 B2 KR 10-1620214 B1 TW 201539836 A TW I562432 B US 2016-0028115 A1 US 9614253 B2 WO 2015-065093 A1	2015/08/05 2017/08/04 2015/06/24 2017/04/05 2016/02/04 2017/03/15 2016/05/12 2015/10/16 2016/12/11 2016/01/28 2017/04/04 2015/05/07
WO 2017-010820 A1	2017/01/19	KR 10-2017-0009772 A	2017/01/25