

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 31일 (31.05.2018)



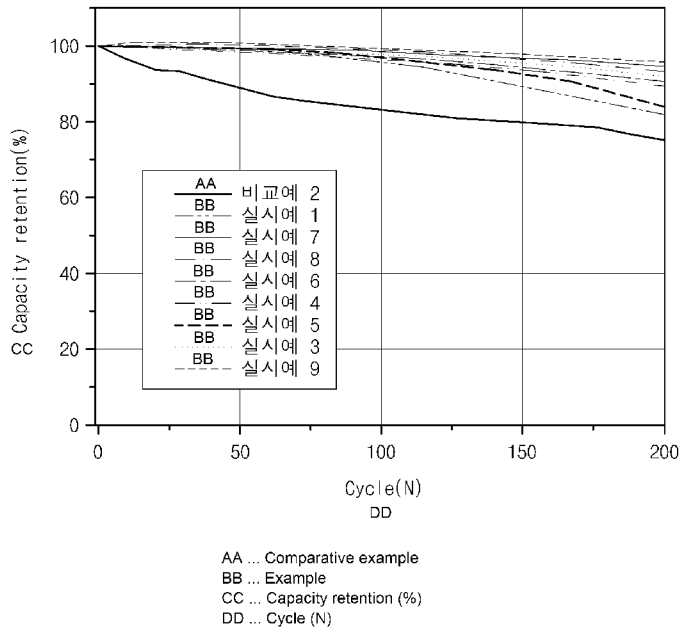
(10) 국제공개번호

WO 2018/097575 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013282
- (22) 국제출원일: 2017년 11월 21일 (21.11.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0157555 2016년 11월 24일 (24.11.2016) KR
10-2017-0154623 2017년 11월 20일 (20.11.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정유라 (JEONG, Yu Ra); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박솔지 (PARK, Sol Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 신원경 (SHIN, Won Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

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

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



(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte for a lithium secondary battery and, more particularly, to a non-aqueous electrolyte comprising: a lithium salt; and an organic solvent, wherein the concentration of the lithium salt is 3.5 M or more.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차 전지용 비수성 전해액에 관한 것으로서, 구체적으로 리튬염; 및 유기용매;를 포함하며, 상기 리튬염의 농도가 3.5 M 이상인, 비수성 전해액을 제공한다.



WO 2018/097575 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

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

- [1] [관련출원과의 상호인용]
 [2] 본 출원은 2016.11.24.자 한국 특허출원 제2016-0157555호 및 2017.11.20.자 한국특허출원 제2017-0154623호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
 [3] [기술분야]
 [4] 본 발명은 비수성 전해액 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 많은 연구가 행해지고 있다.
 [6] 특히, 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성 등의 장점을 가진 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬 이차 전지에 대한 수요가 높다.
 [7] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬 이온이 양극의 리튬 금속 산화물로부터 음극의 흑연 전극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다.
 [8] 이때 리튬 이온은 반응성이 강하기 때문에 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 고체 전해질(solid electrolyte interface, SEI) 막을 형성하게 된다. 충전 초기에 형성된 상기 SEI 막은 충방전 시 전해액의 분해를 방지하고, 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 삽입되어(cointercalation) 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 방지하는 이온 터널(ion tunnel) 역할을 수행한다. 상기 SEI 막이 높은 안정성 및 낮은 저항을 가질수록 리튬 이차 전지의 수명이 향상될 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 안정한 SEI 막을 형성해야 한다.
 [9] 최근, 상기 SEI 막의 안정화를 위한 전해액에 대해서 다양하게 연구되고 있다. 이와 관련하여, 특허문헌 1은 0.01 M 내지 2 M의 LiFSI 및 혼합 첨가제를 포함하는 비수성 전해액에 대해 개시하고 있다.
 [10] 그러나, 상기 특허문헌 1에 개시된 비수성 전해액은 0.01 M 내지 2 M의 전해질염을 사용함으로써 전해액 중 존재하는 이온량이 적어 이온전도도에 한계가 있고, 이에 따른 이차 전지 성능의 한계가 존재한다.
 [11] 이에, 현재 통용되는 전해액보다 높은 수율(transference number)을 갖는

고농도 전해액을 사용하여 고출력, 급속 충전, 저온 출력, 전지 안정성, 및 고로딩 특성 등에 이점이 있는 고농도 전해액이 요구되고 있다.

[12] [선행기술문헌]

[13] (특허문헌 1) 대한민국 특허공개공보 제10-2016-0036810호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제 1 기술적 과제는 3.5 M 이상의 고농도 비수성 전해액을 사용함으로써 저온 출력 특성을 개선할 수 있는 리튬 이차 전지용 비수성 전해액을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 제 2 기술적 과제는 추가적인 첨가제의 사용에 의해 사이클 성능을 개선할 수 있는 리튬 이차 전지용 비수성 전해액을 제공하는 것이다.

[16] 또한, 본 발명의 제 3 기술적 과제는 상기 비수성 전해액을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[17] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[18] 리튬염; 및

[19] 니트릴계 유기 용매;를 포함하며,

[20] 상기 리튬염의 농도가 3.5 M 이상인, 비수성 전해액을 제공한다.

[21] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 양극과 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 본 발명의 비수성 전해액을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[22] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 3.5 M 이상의 고농도 리튬염을 포함하는 비수성 전해액은, 높은 수율을 가지는 고농도 전해액을 사용함으로써 출력 효과를 달성할 수 있다.

[23] 더불어, 상기 비수성 전해액에 추가적으로 첨가제를 사용함으로써 상기 고농도 리튬염을 포함하는 비수성 전해액의 사이클에 따른 수명 또한 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 출력 특성을 나타낸 비교 그래프이다.

[25] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 사이클 특성을 나타낸 비교 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[27] 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.

[28]

[29] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 전해액은, 3.5 M 이상의 리튬염 및 유기용매를 포함한다.

[30]

상기 본 발명의 비수성 전해액에 포함되는 상기 리튬염은 이차 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 리튬염이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 리튬 비스 플루오로 설포닐 이미드[lithium bis(fluoro sulfonyl) imide, LiFSI], 리튬 비스 트리플루오로메탄 설포닐 이미드[lithium bis(trifluoro methane sulfonyl) imide, LiTFSI], 및 리튬 헥사플루오로 포스페이트(lithium hexafluoro phosphate, LiPF_6)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 1 종 또는 필요에 따라 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[31]

상기 리튬염의 농도는 3.5 M 이상이며, 바람직하게는 3.5 M 내지 6 M일 수 있다. 본 발명과 같이 3.5 M 내지 6 M의 고농도 리튬염을 포함하는 비수성 전해액을 사용할 경우, 상기 농도를 포함하는 비수성 전해액은 높은 수율(transference number)을 달성할 수 있고, 리튬 이온의 확산 저항 감소 효과 또한 달성할 수 있다.

[32]

본 발명에 따른 상기 비수성 전해액에 포함되는 유기 용매는 니트릴계 용매일 수 있다.

[33]

상기 니트릴계 유기 용매는, 예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[34]

본 발명의 비수성 전해액은 니트릴계 유기 용매 외에 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.

[35]

상기 카보네이트계 화합물은 환형 카보네이트 화합물 및 선형 카보네이트 화합물로 구분될 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물은 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느

하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다.

- [36] 특히, 상기 카보네이트 화합물 중 환형 카보네이트 화합물인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서, 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트 화합물에 디메틸 카보네이트 또는 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [37] 또한, 상기 에테르계 화합물은 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [38] 더불어, 상기 에스테르계 화합물은 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르; 및 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, 및 ϵ -카프로락톤과 같은 환형 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [39]
- [40] 한편, 본 발명에 따른 상기 비수성 전해액은 상기 리튬염 및 유기 용매 이외에, 필요에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [41] 상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC), 옥살릴디플루오로보레이트(ODFB), 비닐에틸렌카보네이트(VEC), 숙시닉 언하이드라이드(SA), 숙시노 니트릴(SN), 1,3-프로판설통(PS), 또는 이들의 조합을 포함한다. 상기 첨가제는 바람직하게는 비닐렌 카보네이트(VC)를 포함하며, 가장 바람직하게는 비닐렌 카보네이트(VC) 및 옥살릴디플루오로보레이트(ODFB)를 포함한다. 상기 첨가제를 상기 비수성 전해액에 추가하여 이차 전지를 제조할 경우, 상기 첨가제가 상기 리튬염과 함께 음극에 안정한 SEI 막을 형성함으로써 출력 특성을 개선시킬 수 있고, 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지할 수 있다. 이에 따라, 이차 전지의 출력 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 더불어, 상기 첨가제가 이차 전지의 Al 부식 및 Cu 손상을 억제하여, 사이클에 따른 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [42] 상기 첨가제는 상기 비수성 전해액 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 상기 첨가제가 0.1 중량% 미만으로 포함될 경우, 이차 전지의 저온 출력 및 고온 안정성 특성 개선의 효과가 미미할 수 있고, 상기 첨가제의 함량이 10 중량%를 초과할 경우, 이차 전지의 충방전시 상기 비수성 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 수 있다. 특히, 상기 첨가제가 상기 비수성 전해액 내에 과량 추가될 경우, 고온에서

충분히 분해되지 못하여 상온에서 미반응물로 존재할 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 수명 또는 저항 특성이 저해될 수 있다.

- [43] 상기 첨가제를 필요에 따라 적절히 조합하여 상기 비수성 전해액에 포함시켜 리튬 이차 전지를 제조함으로써, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 출력 특성이 향상되면서도, 음극 표면에 안정한 SEI 막을 형성하고, 전해액의 분해를 효과적으로 억제하며, 사이클 특성 또한 개선되어 최종적으로 안정성이 향상될 수 있다.
- [44] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, 양극과 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 및 상기 본 발명에 따른 비수성 전해액을 포함한다.
- [45] 상기 비수성 전해액은 상술한 바와 동일하므로 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [46] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수성 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [47] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 합제를 코팅하여 제조할 수 있다.
- [48] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [49] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y1}\text{Co}_{y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y2}\text{Mn}_{y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z1}\text{Co}_{z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물[예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등] 등을 들 수 있으며, 이들

중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 동일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [50] 상기 양극 활물질은 각각의 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [51] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [52] 상기 도전제는 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [53] 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [54] 상기 양극 합제 제조 시 사용되는 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

- [55] 또한, 상기 음극은 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금 등의 금속재, 저결정성 탄소, 고결정성 탄소 등의 탄소재를 포함하거나, 또는 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 음극 합제를 코팅하여 제조할 수 있다.
- [56] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [57] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물; 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.
- [58] 상기 음극 활물질은 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [59] 상기 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [60] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [61] 상기 음극 합제 제조 시 사용되는 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면,

음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고품분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[62] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고품점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[64] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[65] 실시예

[66] 실시예 1

[67] [비수성 전해액의 제조]

[68] 아세토니트릴 유기 용매에 LiFSI를 3.5 M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 전해액을 제조하였다.

[69] [양극 제조]

[70] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 중량부를 기준으로 양극 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물(LiCO₂), 도전재로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)를 90 : 5 : 5 (wt%)의 비율로 혼합한 양극 합제 40 중량부를 첨가하여 양극 합제를 제조하였다. 상기 양극 합제를 두께가 100 μm인 양극 집전체(Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[71] [음극 제조]

[72] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100 중량부를 기준으로 음극 활물질로 천연 흑연, 바인더로 PVDF, 도전재로 카본 블랙을 95 : 2 : 3 (wt%)의 비율로 음극 합제 80 중량부를 첨가하여 음극 합제를 제조하였다. 상기 음극 합제를 두께가 90 μm인 음극 집전체(Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[73] [이차 전지 제조]

- [74] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 통상적인 방법으로 코인형 전지를 제조한 후, 상기 제조된 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [75] 실시예 2
- [76] 비수성 전해액 제조시, LiFSI를 4.5 M 농도가 되도록 용해시키는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [77] 실시예 3
- [78] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 비닐에틸렌카보네이트(VEC)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [79] 실시예 4
- [80] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 숙시닉 언하이드라이드(SA)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [81] 실시예 5
- [82] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 숙시노 니트릴(SN)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [83] 실시예 6
- [84] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 1,3-프로판설톤(PS)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [85] 실시예 7
- [86] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [87] 실시예 8
- [88] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 옥살릴디플루오로보레이트(ODFB)을 1 중량% 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [89] 실시예 9
- [90] 비수성 전해액 제조시, 첨가제로서 VC 2 중량% 및 ODFB 1 중량%를 추가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.
- [91] 비교예
- [92] 비교예 1
- [93] 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 및

에틸렌카보네이트(EMC)를 10 : 20 : 70(vol%)의 비율로 혼합하여 유기 용매 혼합액을 제조하였다. 이후, 제조된 유기 용매 혼합액 전체 함량을 기준으로 비닐렌 카보네이트(VC), 1,3-프로판설통(PS), 및 에틸렌 설페이트(ESA)를 각각 1.5 중량%, 0.5 중량%, 및 0.5 중량%를 더 첨가하고, LiPF₆ 및 LiFSI을 1 : 1(vol%)의 비율로 혼합하여 1 M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 전해액을 제조하였다. 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극, 양극, 및 이차 전지를 제조하였다.

[94] 비교예 2

[95] 상기 비수성 전해액의 제조시, LiFSI를 2.5 M 농도로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

[96] 비교예 3

[97] 상기 비수성 전해액의 제조시, LiPF₆ 및 LiFSI을 1 : 1(vol%)의 비율로 혼합하여 1 M 농도로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

[98] 비교예 4

[99] 비수성 전해액 제조시 유기 용매로 아세토니트릴 대신에 디메틸 카보네이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[100] 실험예

[101] 실험예 1: 저온 출력 특성

[102] 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 이차 전지를 0°C에서 충전 및 방전하는 경우 발생하는 전압차를 이용하여 시간에 따른 출력을 계산하여, 그 결과를 도 1 및 하기 표 1에 나타내었다.

[103] [표1]

	리튬이온		용매	첨가제	첨가제 함량	저항(Ω)
	종류	농도				
실시예 1	LiFSI	3.5 M	AN	-	-	1.21
실시예 2	LiFSI	4.5 M	AN			1.56
비교예 1	LiPF ₆ +LiFSI(1:1 vol%)	1 M	EC+PC+E MC	VC+PS+E SA	1.5wt%+0.5wt% %+0.5wt%	1.60
비교예 3	LiPF ₆ +LiFSI(1:1 vol%)	1 M	AN	-	-	1.60

[104] 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 3.5 M의 고농도 리튬염을 포함하는 본원 실시예 1의 비수성 전해액에서, 1.21 Ω으로 저항이 가장 낮은 것으로 나타났으며, 이에 따라 리튬 이차전지의 출력 특성 또한 향상될 수 있었다.

[105]

[106] 실험예 2: 사이클 특성

[107] 실시예 1 내지 8 및 비교예 2에서 제조된 이차 전지의 사이클 특성을 실험하였다.

[108] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 2에서 제조된 이차 전지(전지용량 40 mAh)를 25°C에서 1C/1C의 충방전 속도로 350 사이클 실시하였다.

[109] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 2에서 제조된 전지용량 40 mAh의 리튬 이차 전지를 25°C에서 1C 정전류로 4.15 V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.15 V의 정전압으로 충전하여, 충전 전류가 2 mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후, 10 분간 방치한 다음, 1C 정전류로 3 V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전 거동을 1 사이클로 하며, 이러한 사이클을 350회 반복 실시한 후, 본 실시예 및 비교예에 따른 충방전 용량을 측정하여 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

[110] 여기서 C는 ampere(A)로 표현되는 전지의 충방전 전류 속도, C-rate를 나타내는 것으로서 통상 전지 용량의 비율로 표시된다.

[111] [표2]

	리튬이온		용매	첨가제	첨가제 함량	Capacity Retention (%)
	종류	농도				
실시예 1	LiFSI	3.5 M	AN	-	-	82.12
실시예 3	LiFSI	3.5 M	AN	VEC	1wt%	92.07
실시예 4	LiFSI	3.5 M	AN	SA	1wt%	89.73
실시예 5	LiFSI	3.5 M	AN	SN	1wt%	84.42
실시예 6	LiFSI	3.5 M	AN	PS	1wt%	91.46
실시예 7	LiFSI	3.5 M	AN	VC	1wt%	95.19
실시예 8	LiFSI	3.5 M	AN	ODFB	1wt%	93.64
실시예 9	LiFSI	3.5 M	AN	VC+ODFB	3 wt%	95.44
비교예 2	LiFSI	2.5 M	AN	-	-	75.73
비교예 3	LiPF ₆ +LiFSI(1:1 vol%)	1 M	AN	-	-	-

[112] 상기 표 2 및 도 2에 나타난 바와 같이, 3.5 M의 고농도 리튬염을 포함하는 본원 실시예 1의 비수성 전해액의 경우, 동일 조건에서 리튬염의 농도가 낮은 경우(비교예 2) 보다 사이클 특성이 우수한 것으로 나타났다. 더불어, 3.5 M의 고농도 리튬염을 포함할 뿐만 아니라, 첨가제를 추가하는 경우 사이클 특성을 더욱 향상하는 것으로 나타났다. 이는, 상기 첨가제의 추가에 따라 이차 전지의 Al 부식 및 Cu 손상이 억제되어, 사이클에 따른 수명 특성이 향상된 것으로

사료되었다.

[113] 한편, 거의 유사한 조건이나, 리튬염의 농도가 1 M로, 비교예 2보다도 낮은 경우, 리튬 이차전지의 구동이 어려워 용량 유지율(Capacity Retention)을 측정할 수 없었다. 즉 전해액 용매로서 니트릴계 용매를 사용할 경우에는 3.5 M 이상의 고농도 리튬염을 사용하는 것이 바람직하다는 점을 확인할 수 있었다.

[114]

[115] 실험예 3. 전해액 점도 및 이온 전도도 측정

[116] 상기 실시예 1 및 비교예 4에서 제조한 비수성 전해액을 각각 Probe 형태의 이온전도도 측정 장비 (Inolab 740 기기)를 이용하여 25°C에서의 이온전도도를 측정하였고, RS150 점도계를 사용하여 25°C에서의 점도를 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3에 기재하였다.

[117] [표3]

전해액	점도 (cP)	이온 전도도 (mS/cm)
실시예 1(3.5M LiFSI in ACN)	12.2	14.4
비교예 4(3.5M LiFSI in DMC)	21.8	4.64

[118] 상기 표 3에서 나타낸 바와 같이, 리튬염 (LiFSI)의 농도가 3.5M로 높을 경우, 디메틸카보네이트 용매를 사용한 경우 (비교예 4)에 비하여, 니트릴계 용매를 사용한 경우 (실시예 1)가 점도가 낮고, 이온 전도도가 높다는 점을 알 수 있었다. 즉, 아세토니트릴계 용매 및 고농도의 리튬염을 포함하는 전해액을 리튬 이차전지에 적용하였을 경우 전지 성능 개선에 효과가 있을 것임을 예측할 수 있으며, 고농도의 리튬염을 포함하더라도 전해액의 용매로 카보네이트계 용매만을 사용할 경우에는 이온 전도도가 낮아져서 이차전지 성능을 향상시키는데 한계가 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬염; 및
니트릴계 유기 용매;를 포함하며,
상기 리튬염의 농도가 3.5 M 이상인, 비수성 전해액.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬염의 농도는 3.5 M 내지 6 M인, 비수성 전해액.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬염은 리튬 비스 플루오로 설펜일 이미드, 리튬 비스
트리플루오로메탄 설펜일 이미드, 및 리튬 헥사플루오로 포스페이트로
이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을
포함하는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴,
발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴,
사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴,
4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴,
트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴,
2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴 및 이들의
조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 비수성 전해액은 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 카보네이트계
용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 용매를
추가로 포함하는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 비수성 전해액은 첨가제를 추가로 포함하는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC),
옥살릴디플루오로보레이트(ODFB), 비닐에틸렌카보네이트(VEC),
숙시닉 언하이드라이드(SA), 숙시노 니트릴(SN), 1,3-프로판설펜톤(PS), 및
이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
상기 첨가제는 비수성 전해액 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10
중량%로 포함되는 것인, 비수성 전해액.
- [청구항 9] 양극과 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 청구항 1의
비수성 전해액을 포함하는, 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)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 10/0568; H01M 4/48; H01M 10/0565; H01M 10/0525; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 10/0567

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), Google Scholar & Keywords: lithium salt, concentration, nitrile based organic solvent, nonaqueous electrolyte, additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAMADA, Yuki et al., "Unusual Stability of Acetonitrile Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries", J. Am. Chem. Soc., 2014, vol. 136, no. 13, pages 5039-5046 See abstract; page 5040, Materials; table 1.	1-9
A	KR 10-2011-0053456 A (NEC CORPORATION et al.) 23 May 2011 See paragraphs [0086]-[0095].	1-9
A	KR 10-2012-0046226 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 09 May 2012 See paragraph [0039].	1-9
A	KR 10-2012-0046225 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 09 May 2012 See the entire document.	1-9
A	KR 10-2001-0037100 A (INSTITUTE FOR ADVANCED ENGINEERING) 07 May 2001 See the entire document.	1-9



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

14 MARCH 2018 (14.03.2018)

Date of mailing of the international search report

15 MARCH 2018 (15.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/013282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0053456 A	23/05/2011	CN 102150315 A	10/08/2011
		CN 102150315 B	29/07/2015
		EP 2330675 A1	08/06/2011
		EP 2330675 A4	11/07/2012
		JP 2012-030008 A1	02/02/2012
		JP 5557337 B2	23/07/2014
		KR 10-1351671 B1	14/01/2014
		US 2011-0159379 A1	30/06/2011
		WO 2010-030008 A1	18/03/2010
		KR 10-2012-0046226 A	09/05/2012
CN 102473967 B	26/11/2014		
JP 2013-016113 A1	10/01/2013		
JP 5448002 B2	19/03/2014		
KR 10-1387899 B1	21/04/2014		
US 2012-0129035 A1	24/05/2012		
US 8617742 B2	31/12/2013		
WO 2011-016113 A1	10/02/2011		
KR 10-2012-0046225 A	09/05/2012	CN 102473968 A	23/05/2012
		CN 102473968 B	17/09/2014
		JP 2013-016112 A1	10/01/2013
		JP 5448001 B2	19/03/2014
		KR 10-1387861 B1	22/04/2014
		US 2012-0129055 A1	24/05/2012
		US 8911906 B2	16/12/2014
		WO 2011-016112 A1	10/02/2011
KR 10-2001-0037100 A	07/05/2001	KR 10-0327915 B1	15/03/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0568; H01M 4/48; H01M 10/0565; H01M 10/0525; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0569; H01M 10/0567 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), Google Scholar & 키워드: 리튬염, 농도, 니트릴계 유기용매, 비수성 전해액, 첨가제		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YAMADA, YUKI et al., "Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries", J. Am. Chem. Soc., 2014, 제136권, 제13호, 페이지 5039-5046 초록; 페이지 5040, Materials; 표 1 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0053456 A (닛본 덴끼 가부시끼가이샤 등) 2011.05.23 단락 [0086]-[0095] 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0046226 A (도요타지도샤가부시끼가이샤) 2012.05.09 단락 [0039] 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0046225 A (도요타지도샤가부시끼가이샤) 2012.05.09 전체 문헌 참조.	1-9
A	KR 10-2001-0037100 A (사단법인고등기술연구원연구조합) 2001.05.07 전체 문헌 참조.	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 03월 14일 (14.03.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 03월 15일 (15.03.2018)	
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
KR 10-2011-0053456 A	2011/05/23	CN 102150315 A	2011/08/10
		CN 102150315 B	2015/07/29
		EP 2330675 A1	2011/06/08
		EP 2330675 A4	2012/07/11
		JP 2012-030008 A1	2012/02/02
		JP 5557337 B2	2014/07/23
		KR 10-1351671 B1	2014/01/14
		US 2011-0159379 A1	2011/06/30
		WO 2010-030008 A1	2010/03/18
		KR 10-2012-0046226 A	2012/05/09
CN 102473967 B	2014/11/26		
JP 2013-016113 A1	2013/01/10		
JP 5448002 B2	2014/03/19		
KR 10-1387899 B1	2014/04/21		
US 2012-0129035 A1	2012/05/24		
US 8617742 B2	2013/12/31		
WO 2011-016113 A1	2011/02/10		
KR 10-2012-0046225 A	2012/05/09	CN 102473968 A	2012/05/23
		CN 102473968 B	2014/09/17
		JP 2013-016112 A1	2013/01/10
		JP 5448001 B2	2014/03/19
		KR 10-1387861 B1	2014/04/22
		US 2012-0129055 A1	2012/05/24
		US 8911906 B2	2014/12/16
		WO 2011-016112 A1	2011/02/10
KR 10-2001-0037100 A	2001/05/07	KR 10-0327915 B1	2002/03/15