

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-536177

(P2024-536177A)

(43)公表日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全32頁)

(21)出願番号	特願2024-519399(P2024-519399)	(71)出願人	521065355
(86)(22)出願日	令和4年10月18日(2022.10.18)		エルジー エナジー ソリューション リ
(85)翻訳文提出日	令和6年3月28日(2024.3.28)		ミテッド
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/015888		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(87)国際公開番号	WO2023/068772		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(87)国際公開日	令和5年4月27日(2023.4.27)	(74)代理人	100188558
(31)優先権主張番号	10-2021-0142019		弁理士 飯田 雅人
(32)優先日	令和3年10月22日(2021.10.22)	(74)代理人	100110364
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		弁理士 実広 信哉
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(72)発明者	ユ・スン・カン
	最終頁に続く		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
			ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
			・エナジー・ソリューション・リサーチ
			・パーク
		(72)発明者	チュル・ヘン・イ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用非水電解液およびそれを含むリチウム二次電池

(57)【要約】

本発明は、電極の表面に安定な被膜を形成することができるリチウム二次電池用非水電解液、およびそれを含むリチウム二次電池に関する。具体的に、本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、リチウム塩と、非水性有機溶媒と、化学式1で表される化合物と、を含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

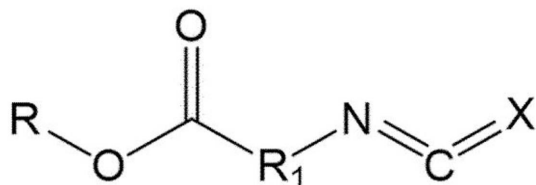
リチウム塩と、

非水性有機溶媒と、

下記化学式 1 で表される化合物と、を含むリチウム二次電池用非水電解液：

【化 1】

[化学式 1]



10

(前記化学式 1 中、

R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルケニル基、または置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキニル基であり、

R₁ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、

X は、O または S である。)

【請求項 2】

20

前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキニル基である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 3】

前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換または非置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキニル基である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記化学式 1 中、前記置換可能な置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および少なくとも 1 つのフッ素からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

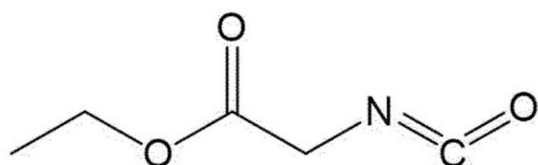
30

【請求項 5】

前記化学式 1 で表される化合物は、下記化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 4 で表される化合物の少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【化 2】

[化学式 1 - 1]

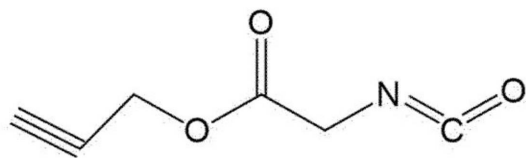


40

50

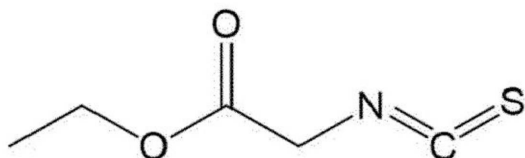
【化 3】

[化学式 1-2]



【化 4】

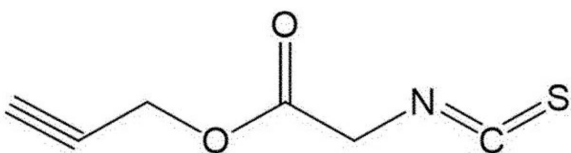
[化学式 1-3]



10

【化 5】

[化学式 1-4]



20

【請求項 6】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.3 重量% ~ 5 重量% で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項 7】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.5 重量% ~ 3 重量% で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 8】

環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換のカーボネート系化合物、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ホスフェート系またはホスファイト系化合物、ポレート系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物、およびリチウム塩系化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つのその他の添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

【請求項 9】

負極と、正極と、前記負極と前記正極との間に介在されたセパレータと、非水電解液とを含む、

前記非水電解液が請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液を含むものである、リチウム二次電池。

【請求項 10】

前記正極活物質は、リチウム - コバルト系酸化物、リチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物、およびリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本出願は、2021年10月22日付の韓国特許出願第10-2021-0142019号に基づく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た全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、正極および負極の表面に安定な被膜を形成することができる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液と、それを含むことで、高温貯蔵安全性が向上したリチウム二次電池に関する。

10

【背景技術】**【0003】**

近年、情報社会の発達により、個人ITデバイスとコンピュータネットワークが発達しており、これに伴い、電気エネルギーに対する社会全体の依存度が高くなっている。そのため、電気エネルギーを効率的に貯蔵して活用するための電池の技術開発が求められている。

【0004】

特に、環境問題の解決、持続可能な循環型社会の実現に関する関心が高まるに伴い、二酸化炭素排出量の少ないクリーンエネルギーとして脚光を浴びるリチウムイオン電池に対する研究が幅広く行われている。

20

【0005】

リチウムイオン電池は、個人ITデバイスなどに適用できる程度に小型化が可能であり、エネルギー密度および使用電圧が高いため、ノート型パソコン、携帯電話などの電源だけでなく、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として採用されている。

【0006】

前記リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を主構成成分とする正極と、リチウム合金またはグラファイトで代表される炭素質材料を用いる負極と、前記正極と負極との間に介在されるセパレータと、 Li イオンが移動する媒体である非水電解液と、からなっている。この際、前記非水電解液としては、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)などの電解質がエチレンカーボネートやジメチルカーボネートなどの高誘電率の有機溶媒に溶解されたものが広く用いられている。

30

【0007】

一方、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)などの電解質は、熱および水分に弱いいため、セルの内部に存在する水分と反応したり、熱分解されたりして、 PF_5 などのルイス酸を発生させる。このようなルイス酸は、電極-電解質の界面に形成されている不動態皮膜を侵食させ、正極から遷移金属イオンの溶出を誘発する恐れがある。このような溶出された遷移金属イオンは、電解質溶媒の分解を促進してガスの発生を加速化するか、正極に再電着($Re-deposition$)されて正極の抵抗を増加させ、また、電解液を介して負極に移動してから負極上に電着され、負極の自己放電や、SEI($solid\ electrolyte\ interphase$)膜の破壊および再生成などによる追加的なリチウムイオンの消費、並びに抵抗増加などを引き起こす原因となっている。

40

【0008】

そこで、リチウム塩の熱分解により生成される副産物(HF と PF_5 など)を除去するとともに、電極の表面に安定な被膜を形成して遷移金属の溶出を抑えるか、または、溶出された遷移金属イオンが負極上に電着されることを抑えることで、安全性だけでなく、高率充放電特性などの電池性能を改善することができる非水電解液の組成が望まれている。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

上記のような問題を解決するために、本発明は、電極の表面上に安定なイオン伝導性被

50

膜を形成するとともに、リチウム塩の分解産物を効果的に除去できる添加剤を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供することを課題とする。

【0010】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用非水電解液を含むことで、高温貯蔵安全性が向上したリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

一実施態様によると、本発明は、

リチウム塩と、

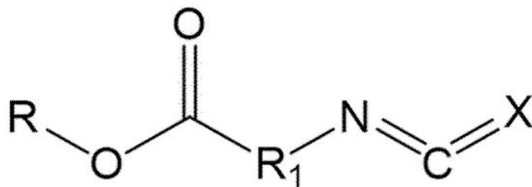
非水性有機溶媒と、

下記化学式1で表される化合物と、を含むリチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0012】

【化1】

(化学式1)



【0013】

前記化学式1中、

Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、または炭素数1～6のアルキニル基であり、

R1は、炭素数1～3のアルキレン基であり、

Xは、OまたはSである。

【0014】

また、本発明の一実施形態は、負極と、正極と、前記負極と前記正極との間に介在されたセパレータと、本発明のリチウム二次電池用非水電解液と、を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の非水電解液は、イソシアネート(-NCO)またはイソチオシアネート(-NCS)末端基を含む化合物を添加剤として含むことで、電解質塩の分解産物として発生するルイス酸を効果的に除去(scavenging)するとともに、正極および負極の表面に安定な被膜を形成し、SEI被膜の劣化を低減することができる。

【0016】

したがって、本発明の非水電解液を用いると、正極から遷移金属が溶出されることを抑え、高温貯蔵安全性が向上したリチウム二次電池を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0018】

本明細書および特許請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常的もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

【0019】

一方、本明細書において、「含む」、「備える」、または「有する」などの用語は、実

10

20

30

40

50

施された特徴、数字、ステップ、構成要素、またはこれらの組み合わせが存在することを指定しようとするものであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、またはこれらの組み合わせの存在または付加可能性を予め排除するものではないと理解されるべきである。

【0020】

また、本発明を説明するに先立ち、明細書内で「炭素数 a ~ b」の記載において、「a」および「b」は、具体的な官能基に含まれる炭素原子の個数を意味する。すなわち、前記官能基は、「a」~「b」個の炭素原子を含み得る。例えば、「炭素数 1 ~ 5 のアルキル基」は、炭素数 1 ~ 5 の炭素原子を含むアルキル基、すなわち、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2(CH_3)CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_3$ 、および $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ などを意味する。

10

【0021】

また、本明細書において、「置換」とは、別に定義しない限り、炭素に結合された少なくとも 1 つの水素が、水素以外の元素で置換されることを意味し、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフッ素元素で置換されることを意味する。

【0022】

また、本明細書において、「%」は、明示的に別に表示されない限り、重量%を意味する。

【0023】

二次電池の駆動時に、繰り返される充放電による正極の構造変異などにより、正極から遷移金属イオンが電解液に溶出されやすく、電池内の可用リチウムイオンの量が減少するため、電池の容量劣化が引き起こされる。特に、電解質塩の熱分解により生成されるルイス酸などにより SEI (solid electrolyte interphase) などの不動態皮膜が劣化することで、遷移金属イオンの溶出が激しくなる。このように溶出された遷移金属イオンは、正極に再電着 (re-deposition) されて正極の抵抗を増加させるか、負極の表面に電着されて SEI 膜を破壊することにより、内部短絡を引き起こす恐れがある。このような一連の反応により電解液の分解反応が促進されることにより、ガスの発生が増加し、負極の界面抵抗および自己放電が増加し、低電圧不良の原因となっている。

20

【0024】

本発明は、このような劣化および不良挙動の原因となるルイス酸を除去するとともに、正極および負極の表面に強固な被膜を形成することで、遷移金属イオンの追加的溶出や電着を抑えることができるリチウム二次電池用非水電解液と、それを含むリチウム二次電池を提供することを課題とする。

30

【0025】

リチウム二次電池用非水電解液

本発明の一実施形態は、リチウム二次電池用非水電解液を提供する。

【0026】

前記リチウム二次電池用非水電解液は、
 リチウム塩と、
 非水性有機溶媒と、
 下記化学式 1 で表される化合物と、を含む。

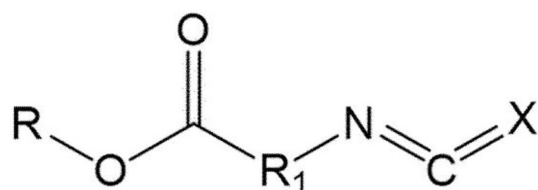
40

【0027】

50

【化2】

(化学式1)



【0028】

10

前記化学式1中、

Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、または炭素数1～6のアルキニル基であり、

R₁は、炭素数1～3のアルキレン基であり、

Xは、OまたはSである。

【0029】

(1) リチウム塩

前記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常用いられるものなどが制限されずに使用でき、例えば、カチオンとしてLi⁺を含み、アニオンとして、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、B₁₀Cl₁₀⁻、AlCl₄⁻、AlO₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃CO₂⁻、CF₃CO₂⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CH₃SO₃⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、PF₄C₂O₄⁻、PF₂C₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、およびSCN⁻からなる群から選択される少なくとも何れか1つが挙げられ、これらの他にも、リチウム二次電池の電解液に通常用いられるリチウム塩が制限されずに使用可能である。

20

【0030】

具体的に、前記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiAlCl₄、LiAlO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCH₃CO₂、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCH₃SO₃、LiN(SO₂F)₂(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide、LiFSI)、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂(lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide、LiBETI)、およびLiN(SO₂CF₃)₂(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide、LiTFSI)からなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよく、より具体的に、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、およびLiN(SO₂CF₃)₂からなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよい。

30

40

【0031】

前記リチウム塩は、通常使用可能な範囲内で適宜変更し得るが、最適の電極表面の腐食防止用被膜の形成効果を得るために、電解液中に0.8M～3.0Mの濃度、具体的には1.0M～3.0Mの濃度で含まれてもよい。前記リチウム塩の濃度が上記の範囲を満たす場合、最適の含浸性を実現するように非水電解液の粘度を制御することができ、リチウムイオンの移動性を向上させることで、リチウム二次電池の容量特性およびサイクル特性の改善効果を得ることができる。

【0032】

(2) 非水性有機溶媒

本発明の非水性有機溶媒は、環状カーボネート系有機溶媒、直鎖状カーボネート系有機

50

溶媒、またはこれらの混合有機溶媒を含んでもよい。

【0033】

前記環状カーボネート系有機溶媒は、誘電率が高いため電解液中のリチウム塩を解離させやすい高粘度の有機溶媒であり、その具体的な例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、およびビニレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの有機溶媒を含んでもよく、中でも、エチレンカーボネートを含んでもよい。

【0034】

また、前記直鎖状カーボネート系有機溶媒は、低粘度および低誘電率を有する有機溶媒であって、その代表例として、ジメチルカーボネート（dimethyl carbonate、DMC）、ジエチルカーボネート（diethyl carbonate、DEC）、ジプロピルカーボネート、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、およびエチルプロピルカーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの有機溶媒を用いてもよく、具体的に、ジメチルカーボネート（DMC）を含んでもよい。

10

【0035】

本発明では、非水電解液の高いイオン伝導率を確保するために、前記環状カーボネート系有機溶媒および直鎖状カーボネート系有機溶媒を10:90~50:50、具体的には15:85~30:70の体積比で混合して用いてもよい。

20

【0036】

また、前記非水性有機溶媒は、高いイオン伝導率を有する電解液を製造するために、前記環状カーボネート系有機溶媒および/または直鎖状カーボネート系有機溶媒に比べて融点が低く、高温で貯蔵安全性が高い直鎖状エステル系有機溶媒および環状エステル系有機溶媒の少なくとも1つの有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0037】

かかる直鎖状エステル系有機溶媒は、その具体的な例として、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、およびブチルプロピオネートからなる群から選択される少なくとも1つの有機溶媒が挙げられる。

30

【0038】

また、前記環状エステル系有機溶媒としては、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、および δ -カプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1つの有機溶媒が挙げられる。

【0039】

前記非水性有機溶媒は、必要に応じて、リチウム二次電池用電解液に通常用いられる有機溶媒を制限されずに追加して用いてもよい。例えば、エーテル系有機溶媒、アミド系有機溶媒、およびニトリル系有機溶媒の少なくとも1つの有機溶媒をさらに含んでもよい。

【0040】

(3) 化学式1で表される化合物

40

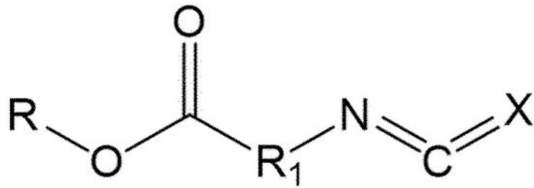
本発明のリチウム二次電池用非水電解液は、第1添加剤として、下記化学式1で表される化合物を含んでもよい。

【0041】

50

【化 3】

[化学式 1]



【0042】

10

前記化学式 1 中、

R は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルケニル基、または炭素数 1 ~ 6 のアルキニル基であり、

R₁ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、

X は、O または S である。

【0043】

前記化学式 1 で表される化合物は、構造内に、窒素元素を含有したイソシアネート (-NCO) またはイソチオシアネート (-NCS) 末端基を含んでいるため、前記窒素元素の非共有電子対が、電解質塩の分解産物として発生するルイス酸、例えば、HF と反応および結合し、複合体 (complex) を形成することにより、ルイス酸を効果的に除去 (scavenging) することができる。さらに、前記化学式 1 で表される化合物は、負極および正極の表面で非水性有機溶媒よりも先に還元され、安定な不動態皮膜を形成することができる。これにより、正極からの遷移金属の溶出を抑えるとともに、追加的な電解液分解反応を抑制し、高温貯蔵時におけるガス低減効果、および高温サイクル改善効果を奏することができる。

20

【0044】

具体的に、前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換または非置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキニル基であってもよい。

【0045】

また、前記化学式 1 中、R は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換または非置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキニル基であってもよい。

30

【0046】

この際、前記置換可能な置換基は、代表例として、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および少なくとも 1 つのフッ素から選択されるものであってもよい。

【0047】

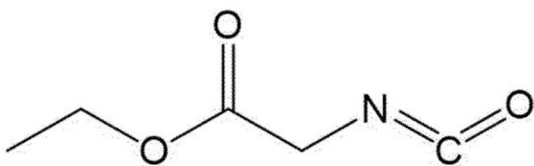
好ましく、前記化学式 1 で表される化合物は、下記化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 4 で表される化合物の少なくとも 1 つであってもよい。

【0048】

【化 4】

[化学式 1-1]

40

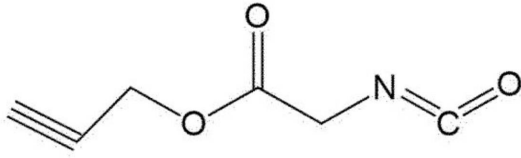


【0049】

50

【化 5】

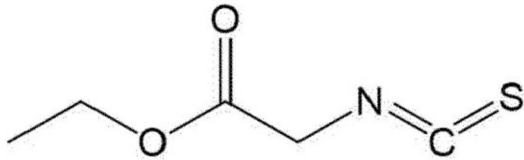
[化学式 1-2]



【0050】

【化 6】

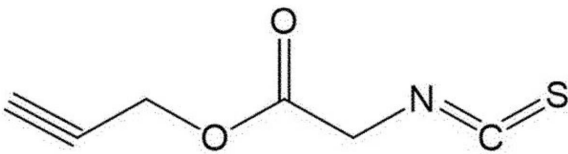
[化学式 1-3]



【0051】

【化 7】

[化学式 1-4]



【0052】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.3 重量% ~ 5 重量% で含まれてもよい。 30

【0053】

前記化学式 1 で表される化合物が上記の範囲で含まれる場合、諸性能がより向上した二次電池を製造することができる。例えば、前記化学式 1 で表される化合物の含量が 0.3 重量% 以下であると、SEI 形成効果が微小であり、高温貯蔵時におけるガス低減効果および高温サイクル特性改善効果が微小であり得る。具体的に、前記化学式 1 で表される化合物の含量が 0.3 重量% 以上であると、SEI 膜の形成時に安定化効果や溶出抑制効果が得られ、化学式 1 で表される化合物の含量が 5 重量% 以下であると、抵抗の増加を最小に抑える範囲で、余剰の化合物による電解液の粘度増加を防止するとともに、過度な被膜の形成を抑えて電池抵抗の増加を効果的に防止することができるため、収容可能な抵抗増加内で最大の溶出抑制効果を得ることができる。 40

【0054】

具体的に、前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.5 重量% ~ 3 重量% で含まれてもよい。

【0055】

(4) その他の添加剤

また、本発明の非水電解液は、高出力の環境で非水電解液が分解されて負極の崩壊が引き起こされることを防止するか、低温高率放電特性、高温安定性、過充電防止、高温での電池膨張抑制効果などをより向上させるために、第 2 のその他の添加剤をさらに含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0056】

かかるその他の添加剤の例としては、環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換のカーボネート系化合物、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ホスフェート系またはホスファイト系化合物、ボレート系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物、およびリチウム塩系化合物からなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。

【0057】

前記環状カーボネート系化合物としては、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)などが挙げられる。

【0058】

前記ハロゲン置換のカーボネート系化合物としては、フルオロエチレンカーボネート(FEC)などが挙げられる。

【0059】

前記スルトン系化合物は、例えば、1,3-プロパンスルトン(PS)、1,4-ブタンスルトン、エテンスルトン、1,3-プロペンスルトン(PRS)、1,4-ブテンスルトン、および1-メチル-1,3-プロペンスルトンからなる群から選択される少なくとも1つ以上の化合物であってもよい。

【0060】

前記サルフェート系化合物は、例えば、エチレンサルフェート(Ethylene Sulfate; ESA)、トリメチレンサルフェート(Trimethylene sulfide; TMS)、メチルトリメチレンサルフェート(Methyl trimethylene sulfide; MTMS)などであってもよい。

【0061】

前記ホスフェート系またはホスファイト系化合物は、例えば、リチウムジフルオロ(ビスオキサレート)ホスフェート、リチウムジフルオロホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート、およびトリス(トリフルオロエチル)ホスファイトからなる群から選択される1種以上の化合物であってもよい。

【0062】

前記ボレート系化合物としては、テトラフェニルボレート、負極の表面に被膜を形成できるリチウムオキサリルジフルオロボレート(LiODFB)、リチウムビスオキサレートボレート(LiB(C₂O₄)₂、LiBOB)などが挙げられる。

【0063】

前記ベンゼン系化合物はフルオロベンゼンであってもよく、前記アミン系化合物はトリエタノールアミン、エチレンジアミンなどであってもよく、前記シラン系化合物はテトラビニルシランなどであってもよい。

【0064】

前記リチウム塩系化合物は、前記非水電解液に含まれるリチウム塩と異なる化合物であって、LiPO₂F₂またはLiBF₄などが挙げられる。

【0065】

かかるその他の添加剤の中でも、初期活性化工程時に、負極の表面にさらに強固なSEI被膜を形成するために、優れた負極表面への被膜形成効果を有する、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、プロペンスルトン、エチレンサルフェート、LiBF₄、およびリチウムオキサリルジフルオロボレート(LiODFB)からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

【0066】

前記その他の添加剤は、2種以上の化合物を混用して用いてもよく、非水電解液の全重量を基準として0.01~20重量%、具体的には0.01~10重量%で含まれてもよい。

【0067】

10

20

30

40

50

前記その他の添加剤が上記の範囲に含まれる場合、諸性能がさらに向上した二次電池を製造することができる。例えば、前記その他の添加剤が0.01重量%以上含まれる場合、SEI膜の耐久性が向上する効果があり、20重量%以下含まれる場合、抵抗の増加を最小に抑える範囲で、収容可能な抵抗増加内でSEI膜の長期維持およびメンテナンスの効果がある。

【0068】

リチウム二次電池

また、本発明の他の実施形態は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在されるセパレータと、前述の本発明の非水電解液と、を含むリチウム二次電池を提供する。

【0069】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、および正極と負極との間にセパレータが順に積層されている電極組立体を形成して電池ケースに収納した後、本発明の非水電解液を投入して製造することができる。

【0070】

本発明のリチウム二次電池は、当技術分野で公知されている通常の方法により製造されることができ、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、具体的に、後述のとおりである。

【0071】

(1) 正極

本発明に係る正極は、正極活物質を含む正極活物質層を含み、必要に応じて、前記正極活物質層は、導電材および/またはバインダーをさらに含んでもよい。

【0072】

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインターカレーションおよびデインターカレーションが可能な化合物であって、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、またはアルミニウムなどの1種以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含んでもよい。

【0073】

具体的に、前記正極活物質は、リチウム - コバルト系酸化物（例えば、 LiCoO_2 など）、リチウム - マンガン系酸化物（例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など）、リチウム - ニッケル系酸化物（例えば、 LiNiO_2 など）、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）、 $\text{LiMn}_2-z\text{Ni}_z\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z < 2$ ）など）、リチウム - ニッケル - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_1 < 1$ ）など）、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_2 < 1$ ）、 $\text{LiMn}_2-z_1\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z_1 < 2$ ）など）、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ （ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$ ）または $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ （ここで、 $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$ ）など）、リチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属（M）酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ （ここで、Mは、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、Ti、およびMoからなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 r_3 、および s_2 は、それぞれ独立の元素の原子分率であって、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ である）などを含んでもよく、これらの何れか1つまたは2つ以上の化合物が含まれてもよい。

【0074】

中でも、電池の容量特性および安定性を高めることができる点から、前記正極活物質は、リチウム - コバルト系酸化物、リチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物、およびリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属（M）酸化物からなる群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

【0075】

10

20

30

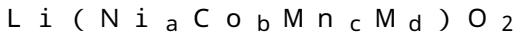
40

50

具体的に、前記正極活物質は、ニッケルの含有量が55atm%以上のリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物、およびニッケルの含有量が55atm%以上のリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物から選択される少なくとも1種を含んでもよい。具体的に、前記正極活物質は、下記化学式2で表されるリチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物を含んでもよい。

【0076】

[化学式2]



【0077】

前記化学式2中、

Mは、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、またはMoであり、

a、b、c、およびdは、それぞれ独立の元素の原子分率であって、

$0.55 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ である。

【0078】

具体的に、前記a、b、c、およびdは、それぞれ、 $0.60 < a < 0.95$ 、 $0.01 < b < 0.20$ 、 $0 < c < 0.20$ 、 $0 < d < 0.05$ であってもよい。

【0079】

具体的に、前記正極活物質は、その代表例として、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、および $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.01})\text{O}_2$ からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0080】

前記正極活物質は、正極スラリー中の固形分の全重量を基準として、80重量%~99重量%、具体的には90重量%~99重量%で含まれてもよい。ここで、前記正極活物質の含量が80重量%以下である場合には、エネルギー密度が低くなって容量が低下する恐れがある。

【0081】

前記導電材は、該電池に化学的変化を引き起こすことなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、またはサーマルブラックなどの炭素粉末；結晶構造が非常に発達した天然黒鉛、人造黒鉛、またはグラファイトなどの黒鉛粉末；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、またはニッケル粉末などの導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてもよい。

【0082】

前記導電材は、通常、正極活物質層中の固形分の全重量を基準として1~30重量%で添加される。

【0083】

前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着、および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす成分であって、通常、正極活物質層中の固形分の全重量を基準として1~30重量%で添加される。かかるバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride、PVDF) またはポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン - ブタジエンゴム (styrene butadiene rubber、SBR)、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、スチレン - イソブレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリ

10

20

30

40

50

ビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；およびシラン系バインダーなどが挙げられる。

【0084】

上記の本発明の正極は、当技術分野において公知されている正極の製造方法により製造されることができる。例えば、前記正極は、正極活物質、バインダー、および/または導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した正極スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することで正極活物質層を形成する方法、または、前記正極活物質層を別の支持体上にキャストした後、支持体を剥離して得られたフィルムを正極集電体上にラミネートする方法などにより製造されることができる。

10

【0085】

前記正極集電体としては、該電池に化学的変化を引き起こすことなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものが用いられてもよい。

【0086】

前記溶媒は、NMP（N-メチル-2-ピロリドン（N-methyl-2-pyrrolidone））などの有機溶媒を含んでもよく、前記正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材などを含んだ際に好適な粘度となる量で用いられてもよい。例えば、正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を含む活物質スラリー中の固形分の濃度が10重量%～90重量%、好ましくは30重量%～80重量%となるように含まれてもよい。

20

【0087】

(2) 負極

次に、負極について説明する。

【0088】

本発明に係る負極は、負極活物質を含む負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、必要に応じて、導電材および/またはバインダーをさらに含んでもよい。

【0089】

前記負極活物質としては、当業界で用いられる種々の負極活物質、例えば、炭素系負極活物質、シリコン系負極活物質、またはこれらの混合物などが用いられてもよい。

30

【0090】

一実施態様によると、前記負極活物質は炭素系負極活物質を含んでもよく、前記炭素系負極活物質としては、当業界で用いられる種々の炭素系負極活物質、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛（Kish graphite）などのグラファイト系物質；熱分解炭素（pyrolytic carbon）、メソフェーズピッチ系炭素繊維（mesophase pitch based carbon fiber）、メソカーボンマイクロビーズ（meso-carbon microbeads）、メソフェーズピッチ（Mesophase pitches）、および石油と石炭系コークス（petroleum or coal tar pitch derived cokes）などの高温焼成炭素、ソフトカーボン（soft carbon）、ハードカーボン（hard carbon）などが使用できる。前記炭素系負極活物質の形状は特に制限されず、無定形、板状、鱗片状、球状、または繊維状などのような多様な形状の物質が用いられてもよい。

40

【0091】

好ましくは、前記負極活物質としては、天然黒鉛および人造黒鉛の少なくとも1つの炭素系負極活物質が使用でき、集電体との接着力を高め、活物質の脱離を抑えるために、天然黒鉛と人造黒鉛をともに用いてもよい。

【0092】

他の実施形態によると、前記負極活物質は、前記炭素系負極活物質とともにシリコン系

50

負極活物質を含んで用いてもよい。

【0093】

前記シリコン系負極活物質は、例えば、金属シリコン (Si)、シリコン酸化物 (SiO_x 、ここで、 $0 < x < 2$)、シリコン炭化物 (SiC)、および $Si-Y$ 合金 (前記 Y は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される元素であり、 Si ではない) からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。前記元素 Y は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Rf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Db (dubnium)、 Cr 、 Mo 、 W 、 Sg 、 Tc 、 Re 、 Bh 、 Fe 、 Pb 、 Ru 、 Os 、 Hs 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 B 、 Al 、 Ga 、 Sn 、 In 、 Tl 、 Ge 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 S 、 Se 、 Te 、 Po 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるものであってもよい。

10

【0094】

前記シリコン系負極活物質は、炭素系負極活物質に比べて高い容量特性を示すため、シリコン系負極活物質をさらに含む場合、さらに優れた容量特性を得ることができる。但し、シリコン系負極活物質を含有した負極は、黒鉛負極に比べて、SEI膜内に酸素 (O) に富む ($O-rich$) 成分をより多く含有しており、 O に富む成分を含むSEI膜は、電解液中に HF または PF_5 のようなルイス酸が存在する場合、さらに分解されやすい傾向を示す。したがって、シリコン系負極活物質を含有した負極は、安定なSEI膜を維持するために、電解液中の HF および PF_5 のようなルイス酸の生成を抑制するか、生成されたルイス酸を除去 (もしくは *scavenging*) する必要がある。本発明に係る非水電解液は、正極および負極に安定な被膜を形成するとともに、ルイス酸の除去効果に優れた電解液添加剤を含むため、シリコン系活物質を含有した負極の使用時に、SEI被膜の分解を効果的に抑制することができる。

20

【0095】

一方、前記炭素系負極活物質およびシリコン系負極活物質の混合比は、重量比で $50 : 50 \sim 99 : 1$ 、好ましくは $85 : 15 \sim 95 : 5$ であってよい。前記炭素系負極活物質とシリコン系負極活物質の混合比が上記の範囲を満たす場合、容量特性を向上させるとともに、シリコン系負極活物質の体積膨張が抑えられ、優れたサイクル性能を確保することができる。

30

【0096】

一方、前記負極活物質は、必要に応じて、炭素系負極活物質またはシリコン系負極活物質に代えて、リチウム金属、金属とリチウムの合金、金属複合酸化物、および遷移金属酸化物からなる群から選択される少なくとも1つを用いてもよい。

【0097】

前記金属とリチウムの合金としては、 Cu 、 Ni 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fr 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Si 、 Sb 、 Pb 、 In 、 Zn 、 Ba 、 Ra 、 Ge 、 Al 、および Sn からなる群から選択される金属またはこれらの金属とリチウムの合金が使用できる。

【0098】

前記金属複合酸化物としては、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、および $Sn_xMe_{1-x}Me'yO_z$ ($Me : Mn, Fe, Pb, Ge$; $Me' : Al, B, P, Si$ 、周期律表の1族、2族、3族の元素、ハロゲン; $0 < x < 1$; $1 < y < 3$; $1 < z < 8$) からなる群から選択されるものが使用できる。

40

【0099】

前記遷移金属酸化物としては、リチウム含有チタン複合酸化物 (LTO)、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。

【0100】

前記負極活物質は、負極スラリー中の固形分の全重量を基準として 80 重量% \sim 99 重

50

量%で含まれてもよい。

【0101】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、負極活物質層中の固形分の全重量を基準として1~20重量%で添加されてもよい。このような導電材としては、該電池に化学的变化を引き起こすことなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、またはニッケル粉末などの導電性粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材が用いられてもよい。

10

【0102】

前記バインダーは、導電材、活物質、および集電体との結合を補助する成分であって、通常、負極活物質層中の固形分の全重量を基準として1~30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)またはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリビニルアルコールを含むポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー；ポリエステル系バインダー；およびシラン系バインダーなどが挙げられる。

20

【0103】

前記負極は、当技術分野において公知されている負極の製造方法により製造されることができる。例えば、前記負極は、負極活物質と、選択的にバインダーおよび導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した負極活物質スラリーを負極集電体上に塗布して圧延および乾燥することで負極活物質層を形成する方法、または、前記負極活物質層を別の支持体上にキャストした後、支持体を剥離させて得たフィルムを負極集電体上にラミネートする方法により製造されることができる。

【0104】

前記負極集電体は、一般に、3~500 μ mの厚さを有する。かかる負極集電体は、該電池に化学的变化を引き起こすことなく、且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてもよい。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成することで負極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で用いられてもよい。

30

【0105】

前記溶媒は、水またはNMP、アルコールなどの有機溶媒を含んでもよく、前記負極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材などを含んだ際に好適な粘度となる量で用いられてもよい。例えば、負極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を含む活物質スラリー中の固形分の濃度が50重量%~75重量%、好ましくは40重量%~70重量%となるように含まれてもよい。

40

【0106】

(3)セパレータ

本発明のリチウム二次電池に含まれる前記セパレータとしては、一般に用いられる通常の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、およびエチレン/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を単独で、またはこれらを積層して用いてもよく、または、通常の多孔性不織布、例えば、高融点の

50

ガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を用いてもよいが、これらに限定されるものではない。

【0107】

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒形、角形、パウチ (pouch) 形、またはコイン (coin) 形などであってもよい。

【0108】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は、様々な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が、以下で詳述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界において平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

10

【0109】

実施例

実施例 1 .

(リチウム二次電池用非水電解液の製造)

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を 30 : 70 の体積比で混合した非水性有機溶媒に LiPF_6 が 1.0 M となるように溶解した後、化学式 1 - 1 で表される化合物 0.3 重量%、ビニレンカーボネート (VC) 2.0 重量%、および 1, 3 - プロパンスルホン (PS) 1.0 重量% を投入し、非水電解液を製造した (下記表 1 参照)。

【0110】

20

(二次電池の製造)

正極活物質 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$)、導電材 (カーボンブラック)、およびバインダー (ポリビニリデンフルオライド) を 97.5 : 1 : 1.5 の重量比で、溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に添加し、正極スラリー (固形分の含量 : 50 重量%) を製造した。前記正極スラリーを厚さ 12 μm の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレス (roll press) を行って正極を製造した。

【0111】

負極活物質 (グラファイトおよび SiO = 90 : 10 の重量比)、バインダー (SBR - CMC)、および導電材 (カーボンブラック) を 97.5 : 1.5 : 1.0 の重量比で、溶媒である水に添加して負極スラリー (固形分の含量 : 60 重量%) を製造した。前記負極スラリーを厚さ 6 μm の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布および乾燥した後、ロールプレス (roll press) を行って負極を製造した。

30

【0112】

前記正極、無機物粒子 (Al_2O_3) が塗布されたポリオレフィン系多孔性セパレータ、および負極を順に積層して電極組立体を製造した後、ゼリーロール (jelly-roll) 状に巻き取り (winding)、それを円筒形電池ケース内に収納し、前記リチウム二次電池用非水電解液を注液することで、駆動電圧が 4.2 V 以上の円筒形リチウム二次電池を製造した。

【0113】

40

実施例 2 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 2 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【0114】

実施例 3 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 3 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【0115】

50

実施例 4 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 4 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【 0 1 1 6 】

実施例 5 .

エチレンカーボネート (E C) とジメチルカーボネート (D M C) を 3 0 : 7 0 の体積比で混合した非水性有機溶媒に、 L i P F ₆ が 1 . 0 M となるように溶解した後、化学式 1 - 1 で表される化合物 5 . 0 重量 %、ビニレンカーボネート (V C) 2 . 0 重量 %、および 1 , 3 - プロパンスルトン (P S) 1 . 0 重量 % を投入してリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

10

【 0 1 1 7 】

実施例 6 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 2 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 5 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【 0 1 1 8 】

実施例 7 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 3 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 5 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

20

【 0 1 1 9 】

実施例 8 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、化学式 1 - 4 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 5 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【 0 1 2 0 】

比較例 1 .

エチレンカーボネート (E C) とジメチルカーボネート (D M C) を 3 0 : 7 0 の体積比で混合した非水性有機溶媒に、 L i P F ₆ が 1 . 0 M となるように溶解した後、ビニレンカーボネート (V C) 2 . 0 重量 % および 1 , 3 - プロパンスルトン (P S) 1 . 0 重量 % を投入してリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

30

【 0 1 2 1 】

比較例 2 .

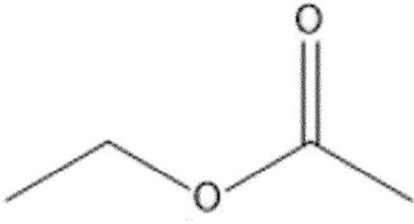
化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、下記化学式 3 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

40

【 0 1 2 2 】

【化 8】

[化学式 3]



10

【0 1 2 3】

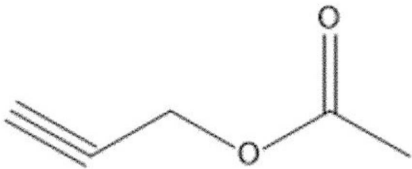
比較例 3 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、下記化学式 4 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 1 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

【0 1 2 4】

【化 9】

[化学式 4]



20

【0 1 2 5】

比較例 4 .

化学式 1 - 1 で表される化合物に代えて、前記化学式 4 で表される化合物を含んでリチウム二次電池用非水電解液を製造する点を除き、前記実施例 5 と同様の方法によりリチウム二次電池用非水電解液およびそれを含む円筒形リチウム二次電池を製造した。

30

【0 1 2 6】

40

50

【表 1】

	リチウム塩	非水性有機溶媒	添加剤		その他の添加剤	
			化学式	含量 (重量%)	種類	全含量 (重量%)
実施例 1	1. 0M LiPF ₆	EC : DMC = 30 : 70 体積比	1-1	0.3	VC / P S	2.0 / 1.0
実施例 2			1-2	0.3		
実施例 3			1-3	0.3		
実施例 4			1-4	0.3		
実施例 5			1-1	5.0		
実施例 6			1-2	5.0		
実施例 7			1-3	5.0		
実施例 8			1-4	5.0		
比較例 1			—	—		
比較例 2			3	0.3		
比較例 3			4	0.3		
比較例 4			4	5.0		

10

20

【0127】

前記表 1 中、化合物の略称はそれぞれ以下を意味する。

EC : エチレンカーボネート

DMC : ジメチルカーボネート

VC : ビニレンカーボネート

PS : 1, 3 - プロパンスルトン

【0128】

実験例

実験例 1 . 高温 (60) 貯蔵後の容量維持率の評価

実施例 1 ~ 8 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池を、25 で、0.5C / 4.2V の定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で充電し、0.5C / 2.5V の定電流条件で放電した後、測定された放電容量を初期放電容量と定義した。

30

【0129】

次いで、それぞれのリチウム二次電池を、上記の充電条件と同一の条件で SOC 100 % まで充電した後、60 の高温で 30 日間貯蔵した。

【0130】

その後、25 で、0.5C / 4.2V の定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で充電し、0.5C / 2.5V の定電流条件で放電した後、測定された放電容量を高温貯蔵後の放電容量と定義した。

40

【0131】

測定された初期放電容量および高温貯蔵後の放電容量を下記式 1 に代入して容量維持率 (capacity retention) を測定し、その結果を下記表 2 に記載した。

【0132】

[式 1]

容量維持率 (%) = (高温貯蔵後の放電容量 / 初期放電容量) × 100

【0133】

50

【表 2】

	高温貯蔵後の容量維持率 (%)
実施例 1	90.3
実施例 2	92.4
実施例 3	88.6
実施例 4	89.7
実施例 5	86.1
実施例 6	87.9
実施例 7	86.4
実施例 8	88.1
比較例 1	85.2
比較例 2	83.4
比較例 3	84.7
比較例 4	82.4

10

20

【0134】

前記表 2 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 8 のリチウム二次電池は何れも、比較例 1 ~ 4 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後の容量維持率に優れていることが分かる。

【0135】

特に、添加剤の含量が等しい条件下で、実施例 1 ~ 4 のリチウム二次電池は、比較例 2 および 3 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後の容量維持率に優れており、実施例 5 ~ 8 の二次電池は、比較例 4 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後の容量維持率に優れていることが分かる。

【0136】

実験例 2 . 高温 (60) 貯蔵後の抵抗増加率の評価

30

実施例 1 ~ 8 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池を、25 で、0.5C / 4.2V の定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で充電し、0.5C / 2.5V の定電流条件で放電して、SOC 50% の状態に電池の充電状態を合わせた後、0.5C の定電流で 10 秒間放電パルス (pulse) を印加した状態で現れる電圧降下を測定し、初期抵抗値を得た。

【0137】

次いで、それぞれのリチウム二次電池を、上記の充電条件と同一の条件で SOC 100% まで充電した後、60 の高温で 30 日間貯蔵した。

【0138】

その後、25 で、0.5C / 4.2V の定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で充電し、0.5C / 2.5V の定電流条件で放電して、SOC 50% の状態に電池の充電状態を合わせた後、0.5C の定電流で 10 秒間放電パルス (pulse) を印加した状態で現れる電圧降下を測定し、高温貯蔵後の抵抗値を得た。

40

【0139】

測定された初期抵抗値および高温貯蔵後の抵抗値を下記式 2 に代入して抵抗増加率 (capacity retention) を算出し、その結果を下記表 3 に記載した。

【0140】

[式 2]

抵抗増加率 (%) = { (高温貯蔵後の抵抗 - 初期抵抗) / 初期放電容量 } × 100

【0141】

50

【表 3】

	高温貯蔵後の抵抗増加率 (%)
実施例 1	27.7
実施例 2	28.5
実施例 3	28.3
実施例 4	29.0
実施例 5	31.4
実施例 6	32.8
実施例 7	30.5
実施例 8	33.7
比較例 1	35.4
比較例 2	30.6
比較例 3	34.7
比較例 4	36.6

10

20

【0142】

前記表 3 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 8 のリチウム二次電池は、高温貯蔵後の抵抗増加率が比較例 1 のリチウム二次電池に比べて改善されていることが分かる。

【0143】

特に、添加剤の含量が等しい条件下で、実施例 1 ~ 4 のリチウム二次電池は、比較例 2 および 3 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後の抵抗増加率が改善されており、実施例 5 ~ 8 の二次電池は、比較例 4 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後の抵抗増加率が改善されていることが分かる。

【0144】

実験例 3 . 高温 (60) 貯蔵後のガス発生量の評価

30

実施例 1 ~ 8 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池を、SOC 100% の状態に充電した後、60 の高温で 30 日間貯蔵した。

【0145】

その後、電池内における CO および CO₂ などのガス発生量を測定した。

【0146】

比較例 1 で測定されたガス発生量を基準に、それぞれの電池の相対的なガス発生量を測定し、その結果を下記表 4 に示した。

【0147】

40

50

【表 4】

	高温貯蔵後のガス発生量 (%)
実施例 1	58.8
実施例 2	49.0
実施例 3	60.3
実施例 4	50.5
実施例 5	81.4
実施例 6	75.9
実施例 7	79.4
実施例 8	79.6
比較例 1	—
比較例 2	88.9
比較例 3	78.6
比較例 4	85.7

10

20

【0148】

前記表 4 を参照すると、添加剤の含量が等しい条件下で、実施例 1 ~ 4 のリチウム二次電池は、比較例 2 および 3 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後のガス発生量が減少していることが分かり、実施例 5 ~ 8 の二次電池は、比較例 4 のリチウム二次電池に比べて高温貯蔵後のガス発生量が減少していることが分かる。

【0149】

実験例 4 . 高温 (40) で急速充放電後の容量維持率の評価

実施例 1 ~ 8 で製造されたリチウム二次電池と比較例 1 ~ 4 で製造されたリチウム二次電池に対して、1.0C / 4.2V の定電流 / 定電圧 (CC / CV) 充電と、1.0C / 2.85V の定電流放電を高温 (40) でそれぞれ 50 回行った。

30

【0150】

この際、1 回行った時に測定された放電容量を初期容量と設定した。

【0151】

その後、初期放電容量 (100%) と 50 回目の放電容量を前記式 1 に代入して容量維持率を測定し、その結果を下記表 5 に記載した。

【0152】

40

50

【表 5】

	高温急速充放電後の容量維持率 (%)
実施例 1	85.2
実施例 2	88.9
実施例 3	84.3
実施例 4	88.7
実施例 5	83.2
実施例 6	86.1
実施例 7	83.3
実施例 8	87.2
比較例 1	61.3
比較例 2	63.2
比較例 3	72.4
比較例 4	70.8

10

20

【0153】

前記表 5 を参照すると、本発明の実施例 1 ~ 8 のリチウム二次電池は、高温急速充放電後の容量維持率が比較例 1 ~ 4 のリチウム二次電池に比べて優れていることが分かる。

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年3月28日(2024.3.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム塩と、

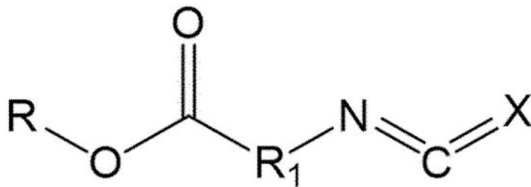
非水性有機溶媒と、

下記化学式1で表される化合物と、を含むリチウム二次電池用非水電解液：

10

【化1】

[化学式1]



20

(前記化学式1中、

Rは、置換または非置換の炭素数1～6のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～6のアルケニル基、または置換または非置換の炭素数1～6のアルキニル基であり、

R₁は、炭素数1～3のアルキレン基であり、

Xは、OまたはSである。)

【請求項2】

前記化学式1中、Rは、置換または非置換の炭素数1～6のアルキル基、または置換または非置換の炭素数1～6のアルキニル基である、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項3】

前記化学式1中、Rは、置換または非置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換または非置換の炭素数1～4のアルキニル基である、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項4】

前記化学式1中、前記置換可能な置換基は、炭素数1～4のアルキル基および少なくとも1つのフッ素からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

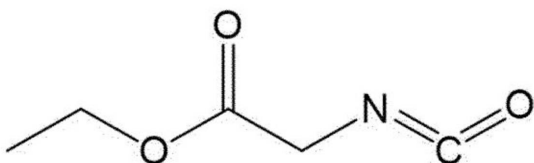
【請求項5】

前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1-1～化学式1-4で表される化合物の少なくとも1つである、請求項1に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

【化2】

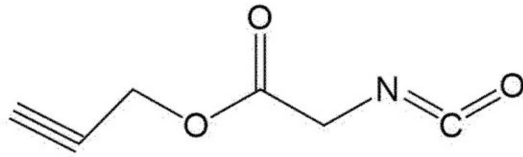
[化学式1-1]



50

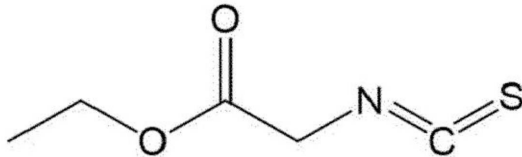
【化 3】

[化学式 1-2]



【化 4】

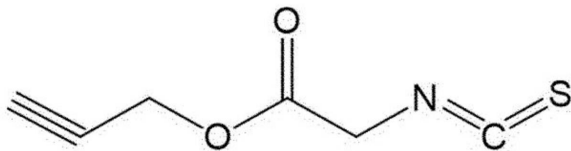
[化学式 1-3]



10

【化 5】

[化学式 1-4]



20

【請求項 6】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.3 重量% ~ 5 重量% で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

30

【請求項 7】

前記化学式 1 で表される化合物は、リチウム二次電池用非水電解液の全重量を基準として 0.5 重量% ~ 3 重量% で含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

【請求項 8】

環状カーボネート系化合物、ハロゲン置換のカーボネート系化合物、スルトン系化合物、サルフェート系化合物、ホスフェート系またはホスファイト系化合物、ボレート系化合物、ベンゼン系化合物、アミン系化合物、シラン系化合物、およびリチウム塩系化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つのその他の添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用非水電解液。

40

【請求項 9】

負極と、正極と、前記負極と前記正極との間に介在されたセパレータと、非水電解液とを含む、

前記非水電解液が請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用非水電解液を含むものである、リチウム二次電池。

【請求項 10】

前記正極は、正極活物質を含む正極活物質層を含み、前記正極活物質は、リチウム - コバルト系酸化物、リチウム - マンガン系酸化物、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物、およびリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

50

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 0】

[式 2]

抵抗増加率 (%) = { (高温貯蔵後の抵抗 - 初期抵抗) / 初期抵抗} × 100

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/015888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(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(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01) 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), STN (registry, caplus) & keywords: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 이소시아네이트(isocyanate), 이소티오시아네이트(isothiocyanate), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021-0249689 A1 (ENEVATE CORPORATION) 12 August 2021 (2021-08-12) See paragraphs [0041], [0044]-[0051], [0056], [0061] and [0064].	1-10
A	KR 10-2020-0045843 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 May 2020 (2020-05-06) See claims 1-19.	1-10
A	KR 10-2015-0046050 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 29 April 2015 (2015-04-29) See claims 1-11.	1-10
A	KR 10-2016-0040112 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2016 (2016-04-12) See claims 1-10.	1-10
A	KR 10-2016-0076192 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 30 June 2016 (2016-06-30) See claims 1-18.	1-10
<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: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “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 27 January 2023		Date of mailing of the international search report 30 January 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/015888

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2021-0249689	A1	12 August 2021	WO	2021-158366	A1	12 August 2021
KR	10-2020-0045843	A	06 May 2020	CN	111092263	A	01 May 2020
				EP	3644417	B1	04 May 2022
				KR	10-2296128	B1	31 August 2021
				US	2020-0127321	A1	23 April 2020
KR	10-2015-0046050	A	29 April 2015	CN	104584311	A	29 April 2015
				CN	104584311	B	08 March 2017
				EP	2889947	A1	01 July 2015
				JP	2016-030684	A1	28 July 2016
				US	2015-0333370	A1	19 November 2015
				US	9318776	B2	19 April 2016
				WO	2014-030684	A1	27 February 2014
KR	10-2016-0040112	A	12 April 2016	CN	111052484	A	21 April 2020
				EP	3203568	A1	09 August 2017
				EP	3203568	B1	09 May 2018
				JP	2017-536652	A	07 December 2017
				JP	6542882	B2	10 July 2019
				KR	10-1737222	B1	17 May 2017
				US	10381685	B2	13 August 2019
				US	2017-0294682	A1	12 October 2017
KR	10-2016-0076192	A	30 June 2016	KR	10-2318380	B1	28 October 2021

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2022/015888

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01)		
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), STN(registry, caplus) & 키워드: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 이소시아네이트(isocyanate), 이소티오시아네이트(isothiocyanate), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2021-0249689 A1 (ENEVATE CORPORATION) 2021.08.12 단락 [0041], [0044]-[0051], [0056], [0061], [0064]	1-10
A	KR 10-2020-0045843 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.05.06 청구항 1-19	1-10
A	KR 10-2015-0046050 A (우베 교산 가부시카가이샤) 2015.04.29 청구항 1-11	1-10
A	KR 10-2016-0040112 A (주식회사 엔지화학) 2016.04.12 청구항 1-10	1-10
A	KR 10-2016-0076192 A (솔브레인 주식회사) 2016.06.30 청구항 1-18	1-10
<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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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, 전지 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 2023년01월27일(27.01.2023)	국제조사보고서 발송일 2023년01월30일(30.01.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

서적 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2022년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2022/015888

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2021-0249689 A1	2021/08/12	WO 2021-158366 A1	2021/08/12
KR 10-2020-0045843 A	2020/05/06	CN 111092263 A	2020/05/01
		EP 3644417 B1	2022/05/04
		KR 10-2296128 B1	2021/08/31
		US 2020-0127321 A1	2020/04/23
KR 10-2015-0046050 A	2015/04/29	CN 104584311 A	2015/04/29
		CN 104584311 B	2017/03/08
		EP 2889947 A1	2015/07/01
		JP 2016-030684 A1	2016/07/28
		US 2015-0333370 A1	2015/11/19
		US 9318776 B2	2016/04/19
		WO 2014-030684 A1	2014/02/27
KR 10-2016-0040112 A	2016/04/12	CN 111052484 A	2020/04/21
		EP 3203568 A1	2017/08/09
		EP 3203568 B1	2018/05/09
		JP 2017-536652 A	2017/12/07
		JP 6542882 B2	2019/07/10
		KR 10-1737222 B1	2017/05/17
		US 10381685 B2	2019/08/13
		US 2017-0294682 A1	2017/10/12
KR 10-2016-0076192 A	2016/06/30	KR 10-2318380 B1	2021/10/28

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2022년 7월)

50

フロントページの続き

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, CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT, JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジュン・フン・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソル・ジ・バク

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジェ・ウォン・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

F ターム (参考) 5H029 AJ04 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AM03 AM05 AM07
HJ01 HJ02
5H050 AA10 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11 EA10
EA24 EA28 HA01 HA02