

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2015/047045 A1

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009228
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 30일 (30.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0116487 2013년 9월 30일 (30.09.2013) KR
10-2014-0131487 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍연숙 (HONG, Yeon-Suk); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 오재승 (OH, Jae-Seung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 이병배 (LEE, Byoung-Bae); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 이상현 (LEE, Sang-Hyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 최권영 (CHOI, Kwon-Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

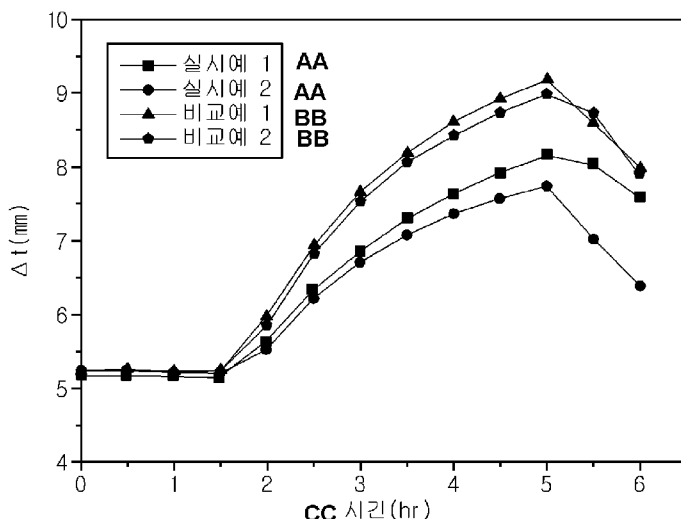
원, Daejeon (KR). 김동수 (KIM, Dong-Su); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 이효진 (LEE, Hyo-Jin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지



AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... Time (hr)

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery. More specifically, the lithium secondary battery of the present invention comprises: a cathode; an anode; a separation film interposed between the cathode and the anode; and a non-aqueous electrolyte, wherein the non-aqueous electrolyte contains ionizable lithium salt and an organic solvent, and comprises: (a) 1 wt% to 10 wt% of a compound including a vinylene group or a vinyl group; and (b) 0.1 wt% to 10 wt% of a specific-structured dinitrile-group ether compound, on the basis of 100% of the non-aqueous electrolyte, and an anode active material comprises a mixture of a first anode active material $Li_xCoO_2(0.5 < x < 1.3)$ and a second anode active material $Li_xM_yO_2(M = Ni_{1-a-b}Mn_aCo_b(0.05 \leq a \leq 0.4, 0.1 \leq b \leq 0.4, 0.4 \leq 1-a-b \leq 0.7), x+y=2 \text{ and } 0.95 \leq x \leq 1.05)$. The lithium secondary battery of the present invention has a high capacity and has remarkably improved swelling at high temperatures of the battery.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명의 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지는, 상기 비수 전해액이 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하고 비수 전해액 100 중량부에 대하여, (a) 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1 중량부 내지 10 중량부; 및 (b)

특정 구조의 디니트릴계 에테르 화합물 0.1 중량부 내지 10 중량부를 포함하며, 상기 제 1 양극활물질 $Li_xCoO_2(0.5 < x < 1.3)$ 와 제 2 양극활물질 $Li_xM_yO_2(M = Ni_{1-a-b}Mn_aCo_b(0.05 \leq a \leq 0.4, 0.1 \leq b \leq 0.4, 0.4 \leq 1-a-b \leq 0.7))$ 이고, $x+y=2$ 로서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 의 혼합물을 양극 활물질에 포함한다. 본 발명의 리튬 이차전지는 고용량이며, 전지의 고온에서의 부풀음(swelling)현상이 현저히 개선된다.

WO 2015/047045 A1



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

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 안전성이 우수하고 고온에서의 부품 현상이 억제된 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2013년 9월 30일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0116487호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2014년 9월 30일에 출원된 한국특허출원 제10-2014-0131487호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등의 음극, 리튬 함유 산화물 등으로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.
- [6] 그런데, 리튬 이차전지의 응용 범위가 확대되면서 고온 이나 저온 환경 등 보다 가혹한 환경에서도 리튬 이차전지를 사용해야 하는 경우가 늘어나고 있다.
- [7] 하지만, 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 리튬 전이금속 산화물 또는 복합 산화물은 만충전 상태에서 고온 보관 시에 양극에서 금속 성분이 이탈되어 열적으로 불안정한 상태에 놓이게 되는 문제점이 있다.
- [8] 또한, 현재 비수 전해액에 널리 사용되는 유기 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메톡시에탄, 감마부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란 또는 아세트니트릴 등이 있는데, 이러한 유기 용매는 일반적으로 고온에서 장시간 보관할 경우 전해액의 산화로 인한 기체 발생 등으로 전지의 안정된 구조를 변형시키거나 과충전, 과방전에 의한 내부 발열 시심할 경우 내부 단락으로 이어져 전지가 발화, 폭발되는 문제를 야기할 수 있다.
- [9] 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 연구가 시도되었으나, 아직까지 효과적인 해결책이 제시된 바 없으며, 특히 최근 고성능의 리튬 이차전지에 대한 요구가 증가함에 따라 문제 해결이 시급하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

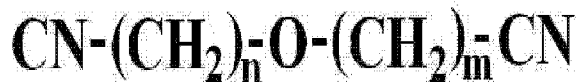
[10] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전기화학적 성능이 우수하며, 특히 고용량의 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

[11] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 전지의 성능이 우수하면서도 특히 고온 저장 시 발생하는 기체로 인한 전지 부풀음 현상을 크게 억제시킬 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지는, 상기 양극이 제1 양극활물질 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)와 제2 양극활물질 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M은 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ ($0.05 \leq a \leq 0.4$, $0.1 \leq b \leq 0.4$, $0.4 \leq 1-a-b \leq 0.7$))이고, $x+y=2$ 로서 $0.95 \leq x \leq 1.05$)의 혼합물을 양극 활물질에 포함하며, 상기 비수 전해액이 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하고 비수 전해액 100 중량부에 대하여, (a) 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1중량부 내지 10중량부; 및 (b) 하기 화학식 1로 표시되는 디니트릴계 에테르 화합물 0.1중량부 내지 10중량부를 포함한다:

[13] 화학식 1



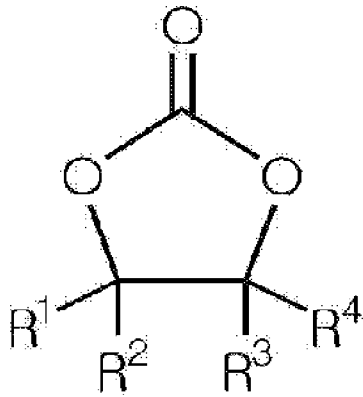
[14] 상기 화학식1에서,

[15] n과 m은 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이다.

[16] 본 발명에 있어서, "비닐렌기"는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 정의되며, "비닐기"는 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 로 정의된다.

[17] 본 발명에 있어서, 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 비닐렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 비닐렌 카보네이트를 들 수 있으며, 상기 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식2로 표시될 수 있다:

[18] 화학식 2



- [19] 상기 화학식2에서,
- [20] R¹ 내지 R⁴ 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₁~C₆의 알킬기, C₆~C₁₂의 아릴기, C₂~C₆의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.
- [21] 본 발명에 있어서, 상기 디니트릴계 에테르 화합물은, 예를 들면 비스(시아노메틸)에테르, 비스(시아노에틸)에테르, 비스(시아노프로필)에테르, 비스(시아노부틸)에테르, 비스(시아노펜틸)에테르, 비스(시아노헥실)에테르 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 제1 양극활물질과 제2 양극활물질의 혼합비는 제1 양극활물질:제2 양극활물질 = 1:1 ~ 9:1인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 리튬 이차전지는, 첫째로는 특정한 2종의 양극 활물질을 사용하여 고용량을 구현할 수 있다.
- [24] 둘째로는 전해액에 전술한 특정한 첨가제들을 사용하여 전해액의 전도도를 증가시키며 조립된 전지의 계면 저항 및 초기 용량을 개선하는 등 전지의 제반 성능을 우수하게 유지하여 고성능의 전지 요구를 충족시킬 수 있으며, 특히 전극 표면에 특정한 피막을 형성하여 전지의 고온 저장 시 기체 발생을 억제하여 전지 부풀음 현상을 크게 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.
- [26] 도 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 이차전지의 고온에서 장기간 보존시 두께 증가를 측정한 그래프이다.
- [27] 도 2는 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 이차전지의 사이클에 대한 방전용량을 측정한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 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.
- [29] 전술한 바와 같이 최근 고성능의 리튬 이차전지에 대한 증가된 요구에 따라, 본 발명은 양극을 형성하는 양극활물질로서 제1 양극활물질 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)와 제2 양극활물질 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M은 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ ($0.05 \leq a \leq 0.4$, $0.1 \leq b \leq 0.4$, $0.4 \leq 1-a-b \leq 0.7$)이고, $x+y=2$ 로서 $0.95 \leq x \leq 1.05$)의 혼합물을 제공한다. 본 발명에 따른 상기 2종의 양극 활물질은 높은 에너지 밀도를 가지면서도 고용량을 발휘할 수 있다. 바람직하게는 제1 양극활물질:제2 양극활물질 = 1:1 ~ 9:1의 중량비로 혼합되는 경우에 이러한 효과가 두드러지며, 보다 바람직하게는 1:1 ~ 8:2, 가장 바람직하게는 1:1 ~ 7:3의 혼합 중량비를 가질 수 있다.
- [30] 상기 화학식 Li_xCoO_2 로 표시되는 제1 양극활물질은 코발트의 일부가 기타 원소로 치환(도핑)되지 않은 형태로 사용된다.
- [31] 또한, 상기 화학식 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 로 표시되는 제2 양극활물질은 상기 화학식으로 정의되는 특정 조성비를 가짐으로써 고용량이며 높은 사이클 안정성, 우수한 저장 안정성 및 고온 안정성을 발휘할 수 있다.
- [32] 본 발명에 따른 제2 양극활물질을 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [33] 먼저, 상기 Ni의 전체 몰분율(1-a-b)은 망간 및 코발트에 비해 상대적으로 니켈 과잉의 조성으로서 0.4 내지 0.7이다. 니켈의 함량이 0.4 미만인 경우에는 고용량을 기대하기 어렵고, 0.7을 초과하는 경우에는 안전성이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [34] 또한, 상기 코발트의 함량(b)는 0.1 내지 0.4인 바, 코발트의 함량이 0.1 미만인 경우에는 충분한 레이트 특성과 높은 분말 밀도를 동시에 달성하기 어려우며, 0.4 초과인 경우에는 가역 용량이 다소 감소한다.
- [35] 또한, 리튬의 함량이 지나치게 낮은 경우($x < 0.95$)에는 낮은 레이트 특성을 나타내고 가역용량이 감소될 수 있으며, 함량이 지나치게 높은 경우($x > 1.05$)에는 특히 고온 고전압(예를 들면, 온도:60°C, 전압:4.35V)으로 충방전 사이클을 하는 경우 안전성이 저하된다.
- [36] 상기 제2 양극활물질은 MO층에는 바람직하게는 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 가 공존하고 있고, 그 중 일부 Ni^{2+} 가 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 구조일 수 있다. 즉, 가역적 리튬층에 삽입된 Ni 이온은 바람직하게는 Ni^{2+} 일 수 있다. 이러한 Ni^{2+} 는 리튬 이온(Li^+)과 크기가 매우 유사하므로 가역적 리튬층에 삽입되어 결정 구조의 형태를 변형시키지 않으면서 충전시 리튬 이온이 탈리되었을 때 MO층의 반발력에 의한 구조 붕괴를 억제하는 역할을 수행할 수 있다.

- [37] 또한, 상기 삽입된 Ni^{2+} 는 MO층들 간에 삽입되어 이들을 지지하는 역할을 수행하는 바, 소망하는 충전 안전성 및 사이클 안정성의 향상을 발휘할 수 있도록 적어도 MO층 사이를 안정적으로 지지할 수 있는 정도로 함유되는 것이 바람직하다. 이와 동시에, 가역적 리튬층에서 리튬 이온의 흡장 및 방출에 방해가 되지 않을 정도로 삽입됨으로써 레이트 특성을 저하시키지 않을 필요가 있다. 즉, 가역적 리튬층에 삽입된 Ni^{2+} 의 몰분율이 너무 높으면 양이온 혼합이 증가하여 국부적으로 전기화학적으로 반응이 없는 압염 구조(rock salt structure)가 형성되므로 충전 및 방전을 방해할 뿐만 아니라 이에 따라 방전 용량이 감소할 수 있다.
- [38] 이러한 점을 종합적으로 고려할 때, 상기 가역적 리튬층에 삽입되어 결합되는 Ni^{2+} 의 몰분율은 바람직하게는 제2 양극활물질의 전이금속 전체량을 기준으로 0.03 내지 0.07일 수 있다.
- [39] 한편, 상기 전이금속(M)에 대한 Li의 비(Li/M)가 낮아질수록 MO층에 삽입된 Ni의 양이 점점 증가하게 되는 바, 너무 많은 양이 가역적 리튬층으로 내려올 경우, 충전 및 방전 과정에서 Li^+ 의 움직임이 방해받을 수 있어 가역 용량이 감소되거나 레이트 특성이 저하되는 문제점이 있다. 반대로, Li/M의 비가 너무 높은 경우, MO층에 삽입된 Ni의 양이 너무 작아 구조적 불안정이 유발되어 전지의 안전성이 저하하고 수명 특성이 나빠질 수 있으므로 바람직하지 않다. 더욱이 지나치게 높은 Li/M의 값에서는 미반응 Li_2CO_3 의 양이 많아지는 바, 즉 불순물이 다량 생성되므로 내화학적 및 고온 안정성이 저하될 수 있다. 따라서, 하나의 바람직한 예에서, 상기 $LiNiMO_2$ 에서, Li:M의 비율은 0.95~1.04:1일 수 있다.
- [40] 본 발명에 있어서, 상기 제1 양극활물질은 바람직하게는 단일상(monolithic) 구조로 이루어질 수 있다. 이에 따라, 내부 공극(inner porosity)을 거의 갖고 있지 않으며, 입자의 크기가 커짐에 따라 결정 입자의 안정성이 향상되고, 이를 포함한 전지 제작이 용이해져 제조공정의 효율성을 높일 수 있다.
- [41] 또한, 상기 제2 양극활물질은 바람직하게는 응집상(agglomerated) 구조, 즉 미소 입자들의 응집체 형태로 이루어져 있어서, 내부 공극을 가지고 있는 구조일 수 있다. 이러한 응집상 입자 구조는 전해액과 반응하는 표면적을 최대화시켜 고율의 레이트 특성을 발휘함과 동시에 양극의 가역 용량을 확장시킬 수 있는 점에서 특징이 있다.
- [42] 선택적으로, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 본 발명의 양극활물질은 당분야에서 통상적으로 사용되는 다른 양극활물질을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, $Li_xNiO_2(0.5 < x < 1.3)$, $Li_xMnO_2(0.5 < x < 1.3)$, $Li_xMn_2O_4(0.5 < x < 1.3)$, $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$, $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$, $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$, $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$, $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$, $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$, $Li_xCoPO_4(0.5 < x < 1.3)$ 및 $Li_xFePO_4(0.5 < x < 1.3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는

이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

- [43] 본 발명에 따른 양극활물질은 당분야의 통상적인 방법에 따라 도전제, 바인더 및 유기용매와 혼합되어 집전체에 도포됨으로써 양극을 형성할 수 있다.
- [44] 다만, 본 발명에 따른 상기 2종의 양극활물질을 통상적인 방법을 사용하여 리튬 이차전지를 제조하게 되면, 전해액이 양극활물질 표면에서 부반응을 일으켜 전지의 부풀음 현상이 발생하며, 이 현상은 전지의 고온 저장 시에 보다 심각해질 수 있어, 최근 높아진 리튬 이차전지의 안전성 기준에 부합하지 않은 문제가 있다.
- [45] 따라서, 본 발명은 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 비수 전해액에 있어서, 비수 전해액 100 중량부에 대하여, (a) 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1중량부 내지 10중량부; 및 (b) 특정한 구조의 디니트릴계 에테르 화합물 0.1중량부 내지 10중량부를 포함하는 비수 전해액을 제공하여 상기의 문제점을 해결한다.
- [46] 본 발명에서 사용되는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 전지 충전 시 음극 표면에 SEI(Solid Electrolyte interphase) 막이라 불리는 부동태막을 형성하여 전지 내부에서 발생하는 micro- 혹은 macro thermal short을 지연시킬 수 있기 때문에, 비수 전해액에 널리 사용되는 유기 용매인 에틸렌 카보네이트에 비해 전지 내외부의 열에 의해 전지가 발화되는 것을 막거나 지연시킬 수 있다.
- [47] 그러나 카보네이트 전해액에 본 발명에 따른 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물을 사용할 경우 열적으로 매우 취약하여 고온에서 쉽게 분해되는 단점이 있어, 이 때 발생하는 분해 가스는 파우치형 또는 캔형 전지 조립체를 변형시켜 내부 단락을 유발시키며 심할 경우 전지가 발화 또는 폭발될 수 있다.
- [48] 이와 같이 전술한 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물만을 사용하는 경우 전지 내부 단락 시 안전성을 충분히 확보할 수 없는데, 본 발명의 발명자들은 전술한 특정한 구조의 디니트릴계 에테르 화합물을 더 혼합하여 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물의 특성을 저해하지 않으면서도 상기 문제점을 해결하였다. 본 발명에 따른 디니트릴계 에테르 화합물을 병용하면, 본 발명에 따른 상기 양극활물질로 형성된 양극 표면에 착물을 형성함으로써, 전해액과 양극의 산화 반응을 억제하여 발열을 억제하고, 이어 전지의 급격한 온도 상승으로 인한 내부 단락을 방지할 수 있다. 또 고온 저장 시, 전술한 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 및 전해액의 분해를 억제하여 전지 부풀음 현상을 억제하는 효과를 지닌다. 나아가, 본 발명에 따른 디니트릴계 에테르 화합물은 종래 직쇄형 카보네이트 또는 지방족 모노니트릴 화합물에 비하여 유전률이 높고 점도가 낮아 전해액의 전도도를 증가시키며 조립된 전지의 계면 저항 및 초기 용량을 개선시키는 등 전지의 전기화학적 성능을 개선시킨다.

[49] 따라서, 본 발명의 리튬 이차전지는 본 발명에 따른 특정한 2종의 양극활물질 및 상기 2성분계 첨가제를 병용함으로써 고용량 및 낮은 계면 저항 등 제반 성능이 우수한 전지이면서도 안전성, 특히 고온 저장시 안전성을 현저하게 개선된 전지이다.

[50] 본 발명에 있어서, 전술한 디니트릴계 에테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[51] [화학식 1]



[53] 상기 화학식 1에서,

[54] n과 m은 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이다.

[55] 전술한 본 발명에 따른 디니트릴계 에테르 화합물의 보다 구체적인 예를 들면, 비스(시아노메틸)에테르, 비스(시아노에틸)에테르, 비스(시아노프로필)에테르, 비스(시아노부틸)에테르, 비스(시아노펜틸)에테르, 비스(시아노헥실)에테르 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

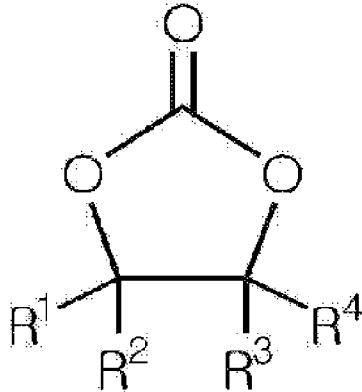
[56] 본 발명에 따른 디니트릴계 에테르 화합물은 비수 전해액 총 중량 대비 0.1중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 10중량% 포함되는 것이 바람직하다. 함량이 0.1중량% 미만이면 전지의 부풀음 현상 방지 효과가 미미하고, 10 중량% 초과이면 전해액의 점도가 높아지고 이온 전도도가 저하되어 전지 성능이 저하될 수 있다.

[57] 한편, 본 발명에 따른 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물의 구체적인 예로서, 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물 등을 들 수 있다.

[58] 보다 구체적인 예로는, 비닐렌 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(VC)일 수 있으며, 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있으며, 구체적인 예로 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC) 등이 있다:

[59] [화학식 2]

[60]



[61] 상기 화학식2에서,

[62] R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₁~C₆의 알킬기, C₆~C₁₂의 아릴기, C₂~C₆의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.

[63] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 할로젠으로 치환된 환형 카보네이트, 및 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 비수 전해액 총 중량 대비 1중량% 내지 10중량% 포함되는 것이 바람직하다. 함량이 1중량% 미만이면 고온에서 부풀음 현상 개선 효과가 미미하고, 10 중량% 초과이면 고온 충방전 사이클 진행시 고온 수명이 크게 열화된다.

[64] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 디니트릴계 에테르 화합물과 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물의 혼합비는 전지가 사용되는 구체적인 용도에 따라 적절하게 채택될 수 있으며, 예를 들면 디니트릴계 에테르 화합물: 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 = 1 : 0.5 ~ 5의 중량비를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 중량비가 0.5 미만이면 고온에서의 부풀음 개선 효과가 미미하고, 5 초과이면 디니트릴계 에테르 화합물로 인한 전해액 이온 전도도 감소로 고율 특성이 저하된다.

[65] 또한, 필요에 따라 본 발명은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 이외에 음극 표면 상에 부동태막을 형성할 수 있는 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 화합물의 비제한적인 예로는 할로젠으로 치환된 환형 카보네이트, 프로판 술포톤, 에틸렌 설파이트, 1,3-프로판 술포톤 등의 S계 화합물, N-아세틸 락탐 등의 락탐계 화합물 등이 있다.

[66] 전술한 본 발명의 비수 전해액에 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

- [67] 전술한 본 발명의 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [68] 전술한 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 주입하여 리튬 이차전지로 제조된다. 전극 구조체를 이루는 음극은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [69] 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있으며, 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 TiO_2 , SnO_2 와 같은 금속 산화물도 가능하다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [70] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [71] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 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.

[72]

[73] **실시예 1**[74] **1-1. 양극 제조**

[75] 단일상 구조로서 약 15~20 μm 의 D_{50} 을 가진 LiCoO_2 와, 약 1~2 μm 의 미소입자들의 응집체인 약 5~8 μm 의 D_{50} 을 가진 $\text{LiNi}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 7:3의 중량비로 혼합하여 양극활물질을 제조하였다.

[76] 상기 혼합된 양극활물질을 도전제인 Super-P 및 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride)와 92:4:4의 중량비로 혼합한 후, NMP(N-methyl pyrrolidone)를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 120°C의 진공오븐에서 건조하여 양극을 제조하였다.

[77] **1-2. 전해액 제조**

[78] EC: PC: DEC = 3: 2: 5의 조성을 가지는 1M LiPF_6 용액을 전해액으로 사용하였고, 상기 전해액에 비닐렌 카보네이트(VC) 3중량%, 플루오르 에틸렌 카보네이트(FEC) 함량을 2 중량%, 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴 3 중량%를 첨가하였다.

[79] **1-3. 리튬 이차전지 제조**

[80] 음극 활물질로는 인조 흑연을 사용한 음극을 제조한 후, 폴리에틸렌 분리막에 상기 실시예 1-1에서 제조된 양극과 상기 음극을 형성하였다. 이후, 통상적인 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였으며, 알루미늄 라미네이트 포장재로 조립된 전지 내에 상기 실시예 1-2에서 제조된 전해액을 주입하였다.

[81]

[82] **실시예 2**

[83] 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴의 함량을 5 중량%로 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[84]

[85] **실시예 3**

[86] 비닐렌 카보네이트(VC) 3중량% 대신에 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC) 2 중량%를 사용하고, 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴의 함량을 5 중량%로 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[87]

[88] **비교예 1**

[89] 전해액에 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[90]

[91] **비교예 2**

[92] 전해액에 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴 대신 유사한 디니트릴 화합물인 숙시노니트릴의 함량 5 중량%로 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[93]

[94] **비교예 3**

[95] 전해액에 비닐렌 카보네이트(VC)를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[96]

[97] **비교예 4**

[98] 양극활물질로 $\text{LiNi}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용하고, 전해액에 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴의 함량을 5 중량%로 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[99]

[100] **실험예 1: 고온 저장 안전성 평가**

[101] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2, 3, 4에서 제조된 각 전지를 4.2V 만충전 상태에서 90°C, 4시간 저장하면서 초기 두께와 저장 후의 두께 변화를 각각 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1과 도 2에 나타내었다.

[102]

[103] **실험예 2: 충방전 성능 평가**[104] **<충방전 사이클 평가>**

[105] 각 전지를 45°C의 온도 환경에서 1C=980mA의 정전류에서 충전하고, 전지의 전압이 4.2V가 된 후에는 4.2V의 정전압에서 충전 전류값이 50mA가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이 1회째의 충전을 행한 전지에 대해 1C의 정전류에서 전지 전압이 3V에 이를 때까지 방전을 행하여 1사이클째의 방전 용량을 구하였다. 계속해서 이와 같은 충방전을 500 사이클 반복 실시하였으며, 그 결과, 1사이클째 방전 용량 대비 500 사이클째 방전 용량의 비인 방전 용량 유지율(%)을 하기 표 1에 나타내었다. 그 중에서 실시예 2 및 비교예 2의 고온 충방전 사이클 특성을 도 2에 도시하였다.

[106]

[107] 하기 표 1에서 두께 변화(Δt)는 비교예 2의 두께 증가를 100%로 하여 상대값으로 나타내었고, 방전 용량 유지율(%)은 하기 식으로 계산하여 나타내었다.

[108] 방전 용량 유지율(%) = [500 사이클째 방전 용량]/[1 사이클째 방전 용량] X 100.

[109] 표 1

[Table 1]

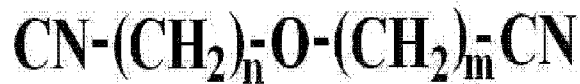
	Δt (%)	방전 용량 유지율(%)
실시예 1	75.3	84
실시예 2	63	85
실시예 3	66	88
비교예 1	100	81
비교예 2	98	79
비교예 3	55	64
비교예 4	70	70

- [110] 상기 표 1과 도 1을 참조하면, 비교예 1, 2와 비교하여 본 발명에 따른 전지(실시예 1, 2, 3)는 고온에서 장시간 보존 시 두께 증가(부풀음 현상)가 크게 억제되었음을 알 수 있다. 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴 3 중량% 첨가 시 약 20% 이상, 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴 5 중량% 첨가 시 약 35% 이상의 고온 부풀음 문제가 개선되었다.
- [111] 또한, 표 1에 따르면, 비교예 3 및 4의 경우 부풀음 현상은 크게 없는 것으로 보이나, 방전 용량 유지율에서 모두 70% 이하로 현저하게 고온 사이클 특성이 저하되었음을 알 수 있었다.
- [112] 도 2에 따르면, 비교예 2의 전지와 비교하여, 에틸렌글리콜 비스프로피오니트릴을 첨가한 실시예 2의 전지는 고온 사이클 특성이 우수함을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,
 상기 양극은 제1 양극활물질 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)와 제2 양극활물질 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M 은 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ ($0.05 \leq a \leq 0.4, 0.1 \leq b \leq 0.4, 0.4 \leq 1-a-b \leq 0.7$)이고, $x+y=2$ 로서 $0.95 \leq x \leq 1.05$)의 혼합물을 포함하는 양극활물질을 구비하며,
 상기 비수 전해액은 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하고, 비수 전해액 100 중량부에 대하여,
 (a) 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1중량부 내지 10중량부; 및
 (b) 하기 화학식 1로 표시되는 디니트릴계 에테르 화합물 0.1중량부 내지 10중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:
 [화학식 1]



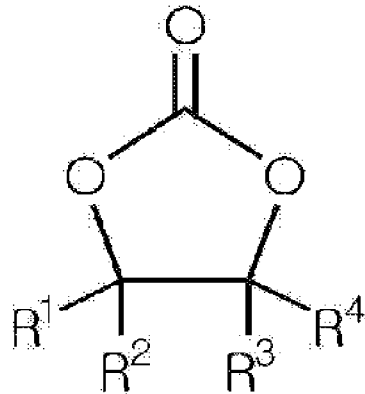
상기 화학식 1에서,
 n 과 m 은 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,
 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물 및 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 3]

제1항에 있어서,
 상기 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:
 [화학식 2]



상기 화학식2에서,

R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되거나 비치환된 C₁~C₆의 알킬기, C₆~C₁₂의 아릴기, C₂~C₆의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 디니트릴계 에테르 화합물은 비스(시아노메틸)에테르, 비스(시아노에틸)에테르, 비스(시아노프로필)에테르, 비스(시아노부틸)에테르, 비스(시아노펜틸)에테르 및 비스(시아노헥실)에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 제1 양극활물질과 제2 양극활물질의 혼합 중량비는 제1 양극활물질:제2 양극활물질 = 1:1 ~ 9:1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 디니트릴계 에테르 화합물과 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물의 혼합 중량비는 디니트릴계 에테르 화합물:비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 = 1:0.5 ~ 5인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 7]

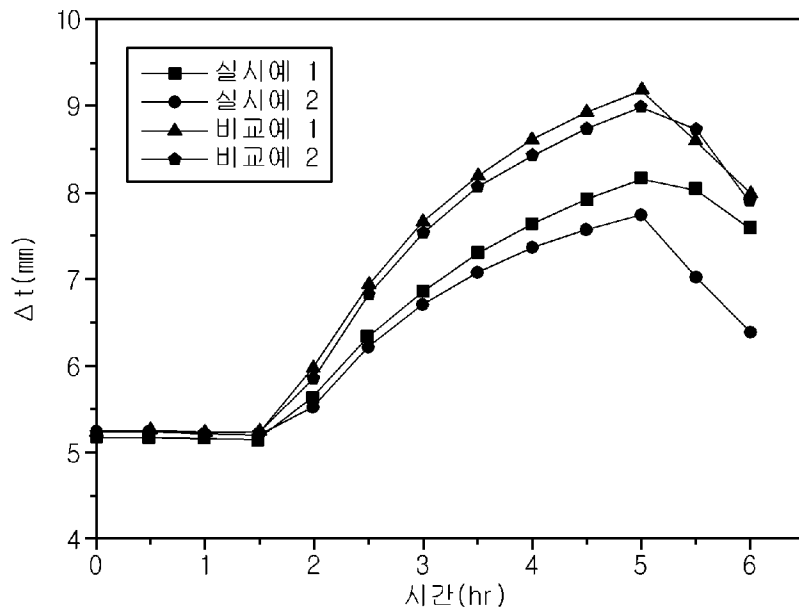
제1항에 있어서,

상기 리튬염의 음이온은 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

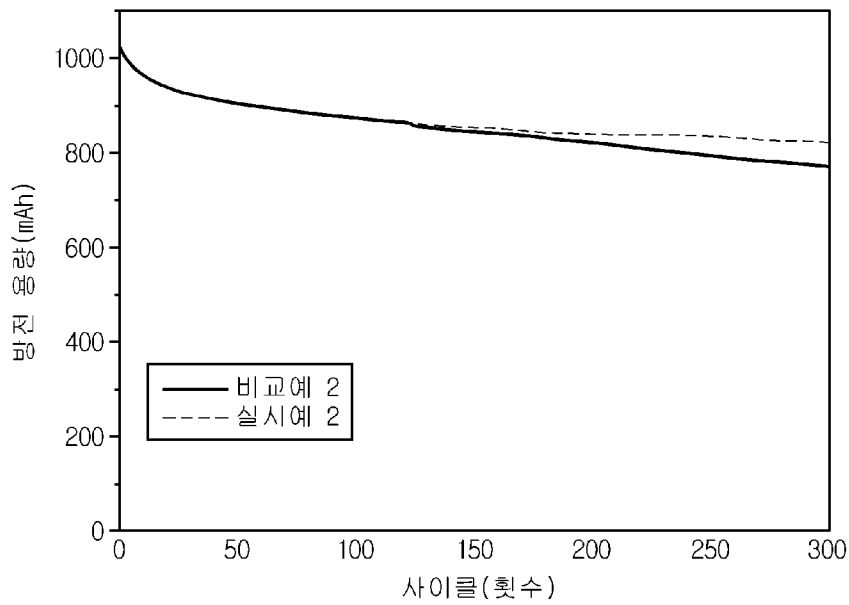
[청구항 8]

제1항에 있어서,
상기 유기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트,
디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트,
메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트,
디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄,
비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트
및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나
또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬
이차전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(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 10/052; H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/0569; H01M 4/02; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 10/0568; H01M 4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, primary anode active material, secondary anode active material, non-aqueous electrolyte solution, vinylene group, vinyl group, dinitrile-based ether compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0091597 A (LG CHEM, LTD.) 19 August 2013 See abstract; paragraphs [0007], [0012], [0014]-[0022], [0033]-[0042], [0061]-[0065]; and claims 1, 2, 4-6, 8-11.	1-8
Y	KR 10-2011-0087880 A (LG CHEM, LTD.) 03 August 2011 See abstract; paragraphs [0009], [0015]-[0022], [0033], [0055]-[0074], [0081], [0082]; and claims 1, 3-8.	1-8
A	JP 2000-243444 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 08 September 2000 See abstract; paragraphs [0008]-[0013], [0017], [0018], [0021], [0036], [0041], [0042]; and claims 1-3, 6-9.	1-8
A	JP 2000-243441 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 08 September 2000 See abstract; paragraphs [0008]-[0020]; and claims 1-9.	1-8
A	JP 2010-165653 A (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 29 July 2010 See abstract; paragraphs [0021], [0025], [0029], [0032], [0035], [0044], [0055]; and claims 1-4.	1-8



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

"I" 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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

"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)

"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

"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

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

27 JANUARY 2015 (27.01.2015)

Date of mailing of the international search report

28 JANUARY 2015 (28.01.2015)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0091597 A	19/08/2013	NONE	
KR 10-2011-0087880 A	03/08/2011	NONE	
JP 2000-243444 A	08/09/2000	NONE	
JP 2000-243441 A	08/09/2000	NONE	
JP 2010-165653 A	29/07/2010	JP 5287352 B2	11/09/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 10/052; H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/0569; H01M 4/02; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 10/0568; H01M 4/525

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지, 제1양극 활물질, 제2양극 활물질, 비수 전해액, 비닐렌기, 비닐기, 디니트릴계 에테르 화합물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0091597 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.19 요약; 단락 [0007], [0012], [0014]-[0022], [0033]-[0042], [0061]-[0065]; 및 청구항 1, 2, 4-6, 8-11 참조.	1-8
Y	KR 10-2011-0087880 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.03 요약; 단락 [0009], [0015]-[0022], [0033], [0055]-[0074], [0081], [0082]; 및 청구항 1, 3-8 참조.	1-8
A	JP 2000-243444 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2000.09.08 요약; 단락 [0008]-[0013], [0017], [0018], [0021], [0036], [0041], [0042]; 및 청구항 1-3, 6-9 참조.	1-8
A	JP 2000-243441 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2000.09.08 요약; 단락 [0008]-[0020]; 및 청구항 1-9 참조.	1-8
A	JP 2010-165653 A (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 2010.07.29 요약; 단락 [0021], [0025], [0029], [0032], [0035], [0044], [0055]; 및 청구항 1-4 참조.	1-8

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
 “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 2015년 01월 27일 (27.01.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580
--	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0091597 A	2013/08/19	없음	
KR 10-2011-0087880 A	2011/08/03	없음	
JP 2000-243444 A	2000/09/08	없음	
JP 2000-243441 A	2000/09/08	없음	
JP 2010-165653 A	2010/07/29	JP 5287352 B2	2013/09/11