

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 2월 28일 (28.02.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/039763 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008729

(22) 국제출원일: 2018년 7월 31일 (31.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0106261 2017년 8월 22일 (22.08.2017) KR

(71) 출원인: 리켄주식회사 (LICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 32715 충청남도 금산군 추부면 금산로 2423-16, Chungcheongnam-do (KR). 충남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 34134 대전시 유성구 대학로 99, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김희철 (KIM, Hee Cheol); 31161 충청남도 천안시 서북구 봉서산1길 35, 102동 703호, Chungcheongnam-do (KR). 권영길 (KWON, Younggil); 34061 대전시 유성구 노은로 353, 301동 2007호, Daejeon (KR). 황의형 (HWANG, Eui Hyeong); 34701 대전시 동구 산내

로 1375, 108동 704호, Daejeon (KR). 장지희 (JANG, Ji Hee); 35004 대전시 중구 천근로26, Daejeon (KR). 이상호 (LEE, Sang Ho); 35245 대전시 서구 둔산로 201, 203동 207호, Daejeon (KR). 송승완 (SONG, Seung Wan); 30104 세종시 다솜로 290 304-401, Sejong (KR). 팜광휴 (PHAM, Quang Hieu); 34134 대전시 유성구 대학로 99, 제10기숙사 304호, Daejeon (KR). 이희열 (LEE, Hee Yeol); 34875 대전시 중구 수침로 138, 108동 703호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김태선 (KIM, Tae Sun); 06748 서울시 서초구 강남대로 148 4층, 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.

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

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

BB 전해액 조성	CC 불꽃 점화 시험
1M LiPF ₆ /EC : EMC + 1wt% FEC	 DD 불이 붙음
1M LiPF ₆ /PC	 DD 불이 붙음
1M LiPF ₆ /PC:DFDEC (부피비 7:3) AA	 불꽃 가열 EE  FF 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음
1M LiPF ₆ /PC:DFDEC (부피비 3:7) AA	 불꽃 가열 EE  FF 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음
1M LiPF ₆ /PC:DFDEC(3:2:5) + 1wt% FEC + 1wt% additive	 불꽃 가열 EE  FF 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음

AA ... Volume ratio
BB ... Electrolyte composition
CC ... Spark ignition test
DD ... Ignited
EE ... Spark heating
FF ... Immediately after spark removal: did not ignite

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising the same and, more particularly, to an electrolyte for a flame-resistant or non-flammable lithium secondary battery having excellent stability at a high voltage, and a lithium secondary battery comprising the same.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고전압에서도 우수한 안정성을 갖는 난연성 또는 불연성의 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고전압에서도 우수한 안정성을 갖는 난연성 또는 불연성의 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근, PC, 비디오 카메라 및 휴대 전화 등의 정보 관련 기기의 급속한 보급에 수반하여, 그 전원으로서 이용되는 전지의 개발이 활발하다. 또, 자동차 산업계에 있어서도, 전기 자동차용 혹은 하이브리드 자동차용의 고출력 또한 고용량의 전지의 개발이 진행되고 있다. 다양한 전지 중에서도, 리튬 전지는 에너지 밀도가 높다는 이점을 갖는다.
- [4] 리튬 이온 전지는 기타 전지와 비교하여 무게가 가볍고, 체적이 작으며, 동작 전압이 높고, 에너지 밀도가 높으며, 출력 전력이 크고, 충전 효율이 높으며, 메모리 효과가 없고 수명이 길다는 등의 장점을 가진다. 따라서 휴대폰, 노트북 등의 디지털 제품 분야에서 광범위하게 응용되고 있고, 전기자동차, 대형 에너지 저장장치를 위한 최고 선택 중 하나로 여겨지고 있다.
- [5] 그러나 현재 스마트폰, 태블릿 피시 등 디지털 제품의 전지 에너지 밀도에 대한 요구가 갈수록 높아지고 있기 때문에, 상업용 리튬 이온 전지는 그 요구를 만족시키지 못하고 있다.
- [6] 리튬 이온 전지 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 가장 효과적인 방법은 고용량 양극 물질이나 고전압 양극 물질을 사용하는 것이다. 그러나 고전압 전지에서 양극 물질 충전 전압이 향상되는 동시에 전해액의 산화 분해 현상도 악화됨에 따라, 전지의 성능이 나빠진다. 그밖에, 고전압 전지는 일반적으로 사용 과정에서 양극 금속 이온 방출 현상이 존재하며, 특히 전지가 장시간 고온 저장되면, 양극 금속 이온의 방출이 더욱 악화되어 전지의 용량 유지율이 낮아진다.
- [7] 현재 상용화된 4.3V 이상의 리튬 코발트 산화물 고전압 전지에 일반적으로 존재하는 고온 순환과 고온 저장 성능 불량 문제는 주로 고온 순환 후 두께 팽창과 내부 저항 증가가 비교적 크고, 장시간 고온 저장하면 용량 유지율이 낮다는 점이다.
- [8] 이러한 문제를 일으키는 주요 요인은 다음과 같다. (1) 전해액의 산화 분해. 고전압 하에서 양극 활성 물질의 산화 활성이 비교적 높아서 전해액 간의 반응성이 증가되고, 고온까지 더해지면 고전압 양극과 전해액 사이의 반응이

더욱 악화됨으로써, 전해액의 산화 분해 산물이 끊임없이 양극 표면에 침적되고 양극의 표면 특성이 악화되어 전지의 내부 저항과 두께를 계속 증대시킨다. (2) 양극 활성 물질의 금속 이온 방출과 환원. 전해액 속의 LiPF_6 는 고온 하에서 분해가 매우 용이하여, HF 와 PF_5 를 발생시킨다. 그 중 HF 가 양극을 부식시켜서 금속 이온을 방출시킴에 따라 양극 물질의 구조를 파괴하여 용량을 유실시킨다. 또 한편으로는 고전압 하에서 전해액이 양극에서 쉽게 산화되고 양극 활성 물질의 금속 이온이 쉽게 환원되어 전해액 속으로 방출됨에 따라, 양극 물질의 구조를 파괴시켜서 용량을 유실시킨다. 동시에, 전해액으로 방출된 금속 이온은 SEI를 쉽게 통과해 음극에서 전자를 얻어 금속 환원소 물질로 환원됨에 따라, SEI 구조를 파괴하여 음극 저항이 계속 증대되고, 전지 자체 방전이 악화되며, 비가역 용량이 증가하고 성능이 악화된다.

- [9] 이차 리튬 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서, 유기 카보네이트, 에스터 및 이온성 액체가 극성인 용매로서 사용된다. 최근 들어 리튬 이온 배터리는 단일 용매가 아닌 상이한 유기 비양성자성 용매의 혼합물을 포함한다. 이들 유기 용매는 가연성의 경향이 있어 리튬 이온 배터리 사용에 관한 심각한 안전성이 우려되고 있다.
- [10] 유기 비양성자성 용매로 이루어진 전해질 조성물의 가연성을 감소시키는 하나의 가능성은 난연제 첨가제, 예컨대 불화된 알킬포스페이트(문헌[K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A1079-A1082]), 트라이알킬포스포네이트(문헌[S. Dalavi, M. Q. Xu, B. Ravdel, L. Zhou, B. L. Lucht, Journal of the Electrochemical Society 2010, 157 A1113-A1120]), 또는 알킬포스페이트 및 포스파젠(문헌[K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, Journal of the Electrochemical Society 2002, 149 A622-A626])의 첨가이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 유기 용매에 불연성을 부여함으로써 고전압 하에서 안정성, 고온 성능이 우수하고, 중합 성능이 향상된 고전압 리튬 이온 전지 전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 고전압 리튬 이온 전지의 전해액을 포함하는 고전압 리튬 이온 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14]

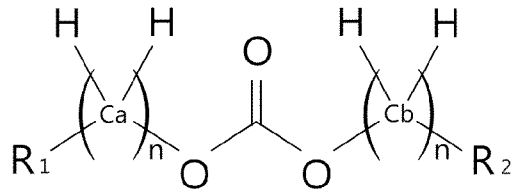
과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 또는 하기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 중 적어도 어느 하나 이상의 화합물을

포함하고, 하기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물을 더 포함한다.

[16]

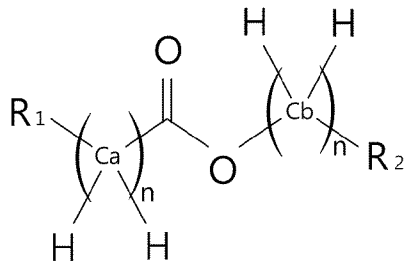
[17]



[18] <화학식 1>

[19] 상기 화학식 1에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 플루오르, 또는 $\text{CH}_x\text{F}_{(3-x)}$ (x는 0, 1, 2, 또는 3)이고, 상기 탄소 Ca 및 탄소 Cb에 연결된 수소는 각각 독립적으로 플루오르, C1-C3 알킬기, 또는 C1-C3 플루오르알킬기로 치환될 수 있고, n은 1, 2, 또는 3이고, 적어도 어느 하나 이상은 플루오르를 포함한다.

[20]

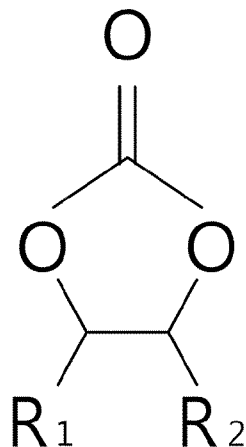


[21] <화학식 2>

[22] 상기 화학식 2에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 플루오르, 또는 $\text{CH}_x\text{F}_{(3-x)}$ (x는 0, 1, 2, 또는 3)이고, 상기 탄소 Ca 및 탄소 Cb에 연결된 수소는 각각 독립적으로 플루오르, C1-C3 알킬기, 또는 C1-C3 플루오르알킬기로 치환될 수 있고, n은 1, 2, 또는 3이고, 적어도 어느 하나 이상의 플루오르를 포함한다.

[23]

[24]



[25] <화학식 3>

[26] 상기 화학식 3에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4 알킬기이다.

[27] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 상기 난연성의 리튬이차전지용 전해액에 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이

포함되는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합될 수 있다. 또한 보다 바람직하게는 1:9 내지 9:1, 또는 보다 바람직하게는 3:7 내지 7:3, 또는 보다 바람직하게는 5:5의 부피비로 혼합될 수 있다.

[28] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이 포함되는 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합될 수 있다. 또한 보다 바람직하게는 1:9 내지 9:1, 또는 보다 바람직하게는 3:7 내지 7:3, 또는 보다 바람직하게는 5:5의 부피비로 혼합될 수 있다.

[29] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이 포함되는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물의 혼합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합될 수 있다. 또한 보다 바람직하게는 1:9 내지 9:1, 또는 보다 바람직하게는 3:7 내지 7:3, 또는 보다 바람직하게는 5:5의 부피비로 혼합될 수 있다.

[30]

[31] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물은 Di-2,2,2-trifluoroethylenecarbonate (DFDEC) 일 수 있다.

[32]

[33] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 충전 컷 오프 전압이 4.3V 이상에서 100회 충방전 사이클 후 방전용량이 170 mAhg⁻¹ 이상일 수 있다. 또한 보다 바람직하게는 4.5V 이상에서 170 mAhg⁻¹ 이상, 보다 바람직하게는 4.7V 이상에서 170 mAhg⁻¹ 이상, 보다 바람직하게는 4.9V 이상에서 170 mAhg⁻¹ 이상일 수 있다.

[34]

[35] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂) (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, LiB(C₂O₄)₂, LiF₂BC₂O₄, LiPF₄(C₂O₄), LiPF₂(C₂O₄)₂, 및 LiP(C₂O₄)₃로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 리튬염을 더 포함할 수 있다.

[36]

[37] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액에서

상기 리튬염은 0.1 내지 6.0 M의 농도일 수 있다.

[38]

[39] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액에서 상기 리튬염은 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 100 부피비당 20 내지 80 부피비로 혼합될 수 있다. 또한, 보다 바람직하게는 100 부피비당 40부피비, 보다 바람직하게는 100 부피비당 60부피비로 혼합될 수 있다.

[40]

[41] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액에서 상기 리튬염은 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물 100 부피비당 20 내지 80 부피비로 혼합되는 것일 수 있다. 또한, 보다 바람직하게는 100 부피비당 40부피비, 보다 바람직하게는 100 부피비당 60부피비로 혼합될 수 있다.

[42]

[43] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 상기 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액에 도구를 이용하여 불을 붙인 후 도구를 제거한 후부터 소화될때까지 전해액의 무게당 초 단위 시간을 의미하는 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 20 sg⁻¹ 이하일 수 있다.

[44]

[45] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 상기 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액에 도구를 이용하여 불을 붙인 후 도구를 제거한 후부터 소화될때까지 전해액의 무게당 초 단위 시간을 의미하는 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 6 sg⁻¹ 미만일 수 있다.

[46]

[47] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 발화온도(Flash point)가 150°C 이상일 수 있다. 또한, 보다 바람직하게는 180°C, 보다 바람직하게는 200°C 이상일 수 있다.

[48]

[49] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 제 1 항의 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액을 포함할 수 있다.

[50]

[51] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액은 충전 컷 오프 전압이 4.0 V 이상, 6.0 V 이하일 수 있다.

[52]

[53] 본 발명의 실시예를 따르는 난연성 또는 불연성의 리튬이차전지용 전해액이 적용된 리튬이차전지는 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, V, Ca, Zr, Zn, Sn, Si 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 및 $x+y+z \leq 1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, Ca, Zr, Zn, Sn, Si 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 및 $x+y+z \leq 1$), $w\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-w)\text{LiMn}_a$

$\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{L}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, V, Ca, Zr, Zn, Sn, Si, Sb 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 < w < 1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, 및 $a+b+c \leq 1$), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{L}_a\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Cu, Nb, W, Zr, Zn, Sn, Sb 또는 Si 중 어느 하나이며 $0 \leq a \leq 0.8$), LiMPO_4 (M은 Fe, Co, Ni, Mn 또는 이들의 조합), $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_4$ (M은 Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Nb, Cu, Sn, Sb 또는 Si 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 2$), $\text{Li}_2\text{N}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ (N은 Mn, Ni, Sn, Fe, Ru 또는 Ir 중 어느 하나, M은 Ti, Mn, Sn, Sb, Ru, 또는 Te 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 1$), $\text{Li}_{(1+x)}\text{N}_{(y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (N은 Ti 또는 Nb 중 어느 하나, M은 V, Ti, Mo 또는 W 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ 및 $y-z > 0$), 및 $\text{Li}_4\text{Mn}_{(2-x)}\text{A}_x\text{O}_5$ (A는 Bi, Cr, Ir, Mo, Nb, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Ta, V, 또는 W 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 2$ 의 범위) 중 어느 하나 이상의 양극활물질을 더 포함할 수 있다.

[54]

발명의 효과

[55] 본 발명에 의한 리튬이차전지용 전해액은 뛰어난 난연성 또는 불연성을 나타내어 이를 포함하는 고전압 전지의 안정성을 높이면서도 우수한 충방전 특성을 유지하는 효과를 나타낸다.

[56]

도면의 간단한 설명

[57] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의한 전해액의 불연성을 측정한 결과를 나타낸다.

[58] 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 전해액을 포함하는 전지(코인셀)의 전기화학 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

[59] 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 전해액을 포함하는 전지(파우치셀)의 전기화학 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

[60]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[61] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[62]

[63] 본 발명의 실시예를 따르는 이차전지는 상기 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막; 및 양극과 음극 사이에 담지된 전해질을 포함한다.

[64] 상기 양극은 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조할 수 있다. 또는 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[65] 상기 양극활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M은 3가 금속 또는 전이 금속), $w\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-w)\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x$

O₄ (M은 전이 금속), LiFePO₄ 등이 사용될 수 있고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 양극활물질을 모두 사용할 수 있다.

[66] 상기 양극은 도전제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[67] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[68] 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간 또는 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로우스, 제생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라폴루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[69] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극활물질을 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[70] 상기 음극활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 실리콘, 주석, 게르마늄, 또는 실리콘, 주석 또는 게르마늄이 포함된 흑연, Li₄Ti₅O₁₂, TiO₂ 등을 사용하고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 음극활물질을 모두 사용할 수 있다.

[71] 상기 분리막은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일례로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 선편레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 선편레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 선편레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 분리막 물질을 모두 사용할 수 있다.

[72]

[73] <비교예> 비교 전해액 제조

[74] 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 체적비로 3:7의 비율로 혼합하였다. 혼합한 후 리튬염으로서 농도가 1.0mol/L인 LiPF₆을 혼합하여 1M LiPF₆/EC:EMC + 1wt% FEC 전해액을 제조하였다.

[75]

[76] <실시예> 전해액 1의 제조

[77] 프로필렌카보네이트(PC)와

다이-2,2,2-트라이플루오르에틸카보네이트(Di-2,2,2,-trifluoroethylcarbonate/DFDEC)를 체적비 3:7의 비율로 혼합하였다. 혼합한 후 리튬염으로서 농도가 1.0mol/L인 LiPF₆을 혼합하여 1M LiPF₆/PC:DFDEC 전해액을 제조하였다. 1M LiPF₆/PC:DFDEC(3:7 체적비)에 1wt% FEC를 추가하여 1M LiPF₆/PC:DFDEC + 1wt% FEC 전해액을 제조하였다.

[78] `

[79] <실시예> 전해액 2의 제조

[80] 프로필렌카보네이트(PC)와

다이-2,2,2-트라이플루오르에틸카보네이트(Di-2,2,2,-trifluoroethylcarbonate(DFDEC))를 체적비 7:3의 비율로 혼합하였다. 혼합한 후 리튬염으로서 농도가 1.0mol/L인 LiPF₆을 혼합하여 1M LiPF₆/PC:DFDEC 전해액을 제조하였다. 1M LiPF₆/PC:DFDEC(7:3 체적비)에 1wt% FEC를 추가하여 1M LiPF₆/PC:DFDEC + 1wt% FEC 전해액을 제조하였다.

[81]

[82] <실시예> 전해액 3의 제조

[83] 프로필렌카보네이트(PC), 메틸(2,2,2-트라이플루오르에틸)카보네이트(methyl(2,2,2-trifluoroethyl)carbonate/FEMC) 및

다이-2,2,2-트라이플루오르에틸카보네이트(Di-2,2,2,-trifluoroethylcarbonate/DFDEC)을 체적비 3:2:5의 비율로 혼합하였다. 혼합한 후 리튬염으로서 농도가 1.0mol/L인 LiPF₆을 혼합하여 1wt% FEC와 additive 1wt%를 추가하여 1M LiPF₆/PC:FMEC:DFDEC(3:2:5 체적비) + 1wt% FEC + 1wt% additive 전해액을 제조하였다.

[84]

[85] <실험예> 발화특성 측정

[86] 상기 실시예에서 제조된 전해액 1과 전해액 2에 토치를 이용하여 불을 붙인 후 토치를 제거한 후부터 소화될때까지 시간을 측정하여 전해액의 무게당 초 단위 자기소화시간 (self-extinguishing time (SET), sg⁻¹)을 측정하였고, 동일한 테스트를 4회 이상 반복하여 평균 SET 값을 얻었다. 실시예에서 제조된 두 전해액 모두 SET가 0 sg⁻¹으로 측정되었다.[87] SET 값이 6 sg⁻¹ 미만이면 불연성, 6 내지 20 sg⁻¹이면 난연성, 20 sg⁻¹ 초과하면 가연성인 기준에 근거하여, 본 발명 전해액의 SET 값이 0이므로, 본 발명의 전해액이 불연성임을 확인하였다. 이는 상기 비교예의 SET 값이 60 sg⁻¹으로 가연성의 성질을 나타내는 것과 대조된다.[88] 도 1에서 보는 바와 같이, 비교예의 액체전해질과 PC 용매만으로 이루어진 액체전해질 1M LiPF₆/PC에서는 발화가 일어나는 반면, 본 발명의 전해액 1,

전해액 2 및 전해액 3에서는 유기용매 PC가 포함되었음에도 불구하고, 발화되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명의 실시예에 따른 액체전해질은 비발화(불연)임을 확인하였다.

[89]

[90] <실시예> 전지의 제조(코인 셀)

[91] 양극 제조를 위해 96.8:2.0:1.2의 질량비에 따라 고전압 고용량 양극 활성 물질 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.463}\text{Ni}_{0.203}\text{Co}_{0.203}\text{O}_2$ ($0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)과, 전도성 카본 블랙과 점결제 폴리비닐리덴 디플루오라이드를 혼합하여, N-메틸-2-피롤리돈 중에서 분산시켜 양극 슬러리를 얻고, 양극 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 균일하게 도포한 후 건조, 압연과 진공 건조를 거치고, 초음파 용접기로 알루미늄 인출선을 용접해서 양극판을 얻으며, 극판의 두께는 120-150 μm 사이로 하였다.

[92] 음극으로는 흑연(graphite)을 사용하였다. 음극 제조를 위해 96:1:1.2:1.8의 질량비에 따라 흑연, 전도성 카본 블랙, 점결제 스티렌 부타디엔 고무와 카르복시 메틸 셀룰로스를 혼합하여, 탈이온수 중에서 분산시켜 음극 슬러리를 얻고, 음극 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조, 압연과 진공 건조를 거치고, 초음파 용접기로 니켈 인출선을 용접해서 음극판을 얻으며, 극판의 두께는 120-150 μm 사이로 조절하였다.

[93] 양극판과 음극판 사이에 두께 20 μm 인 3층 분리막을 놓은 후, 양극판, 음극판과 격막으로 이루어진 샌드위치 구조를 권선하며, 다시 권선체를 압축한 후에 사각형의 알루미늄 금속 셀 속에 넣은 후, 양음극의 인출선을 각각 커버의 해당 위치에 용접하고, 레이저 용접기로 커버와 금속 셀을 하나로 용접하여 전해액을 주입하여 전지를 제조하였다. 세퍼레이터로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 3층 구조의 20 μm 두께로 하여 사용하였다.

[94] 이에 기존 상용화된 비교예의 액체전해질 1M LiPF₆/EC:EMC(부피비 3:7) 및 본 발명의 실시예에 따른 전해액 1인 1M LiPF₆/PC:DFDEC(부피비 3:7)+ 1wt% FEC을 액체전해질로 사용하여 2032 코인 리튬셀을 제작하여 충방전 성능 비교를 실시하였다.

[95]

[96] <실시예> 전지의 제조(파우치 셀)

[97] 파우치 셀 제조로는 양극으로는 상용화 되어 있는 NCA/LCO 혼합 물질을 사용하였으며, 음극으로는 흑연(graphite)을 사용하였다. 위의 양극과 음극은 분리막을 사이에 두고 각각 적층하여 850mAh 용량의 파우치 셀을 제작하였다.

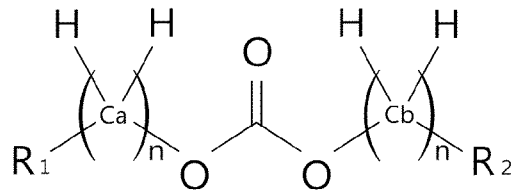
[98] 이에 기존 상용화된 비교예의 액체전해질 1M LiPF₆/EC:EMC(부피비 3:7) 및 본 발명의 실시예에 따른 전해액 3인 1M LiPF₆/PC:FMEC:DFDEC + 1wt% FEC + 1wt% additive(부피비 3:2:5)을 액체전해질로 사용하여 파우치셀을 제조하여 충방전 성능 비교를 실시하였다.

[99]

- [100] <실험예> 전지 특성 측정 - 충방전 특성 측정 (코인 셀)
- [101] 양극 활성 물질 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.463}\text{Ni}_{0.203}\text{Co}_{0.203}\text{O}_2$ ($0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), 음극 흑연(graphite)과 상기 액체 전해질을 포함한 리튬셀 (코인 셀)은 0.2C로 충전전압을 고전압인 4.9V으로 하는 2.0-4.9V 전압구간에서 상기 충전과 방전을 실시하였다.
- [102] 본 발명의 실시예에 따른 전해액 1을 사용한 전지와 비교예로서 기존 상용화된 액체전해질을 사용한 전지에서의 무게당 방전용량 (specific gravimetric capacity)을 비교 도식하여 도 2에 나타내었다.
- [103] 도 2에서 보는 바와 같이 전해액 1 사용시, 4.9V 고전압 충전조건임에도 불구하고, 도 1의 결과에서 본 바와 같이 비발화(불연) 특성을 가질 뿐 아니라, 용량이 증가하고 충방전 성능이 향상되었음을 알 수 있다.
- [104]
- [105] <실험예> 전지 특성 측정 - 충방전 특성 측정 (파우치 셀)
- [106] 양극 활성 물질 NCA/LCO와 음극 물질 흑연(graphite)과 상기 액체 전해질을 포함한 리튬셀 (파우치 셀)은 충전 속도는 1C로, 방전속도는 2C로 3.0-4.2V 전압구간에서 상기 충전과 방전을 실시하였다.
- [107] 본 발명의 실시예에 따른 전해액 3을 사용한 전지와 비교예로서 기존 상용화된 액체전해질을 사용한 전지에서의 방전용량(mAh)을 도식하여 도 3에 나타내었다.
- [108] 도 3에서 보는 바와 같이 전해액 3 사용시, 빠른 방전속도 2C-rate와 상용화 되어있는 양극 및 음극 물질을 사용하였음에도, 도 1의 결과에서 본 바와 같이 비발화(불연) 특성을 가질 뿐 아니라, 전지 수명특성 또한 기존 전해액보다 향상되었음을 알 수 있다.
- [109]

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 또는 하기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 중 적어도 어느 하나 이상의 화합물을 포함하고,
 하기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물을 더 포함하는
 난연성의 리튬이차전지용 전해액:



<화학식 1>

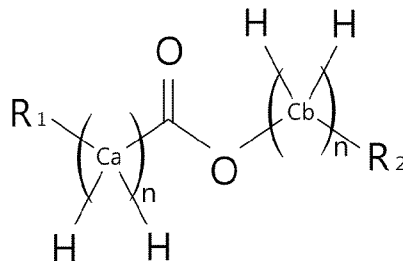
상기 화학식 1에서

R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 플루오르, 또는 $\text{CH}_x\text{F}_{(3-x)}$ (x 는 0, 1, 2, 또는 3)이고,

상기 탄소 Ca 및 탄소 Cb에 연결된 수소는 각각 독립적으로 플루오르, C1-C3 알킬기, 또는 C1-C3 플루오르알킬기로 치환될 수 있고,

n 은 1, 2, 또는 3이고,

적어도 어느 하나 이상은 플루오르를 포함.



<화학식 2>

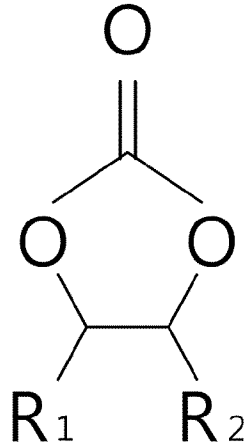
상기 화학식 2에서

R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, 플루오르, 또는 $\text{CH}_x\text{F}_{(3-x)}$ (x 는 0, 1, 2, 또는 3)이고,

상기 탄소 Ca 및 탄소 Cb에 연결된 수소는 각각 독립적으로 플루오르, C1-C3 알킬기, 또는 C1-C3 플루오르알킬기로 치환될 수 있고,

n 은 1, 2, 또는 3이고,

적어도 어느 하나 이상의 플루오르를 포함.



<화학식 3>

상기 화학식 3에서

R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4 알킬기.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 난연성의 리튬이차전지용 전해액에 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이 포함되는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합되고, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이 포함되는 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합되고, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물이 포함되는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물의 혼합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물은 0.5:9.5 내지 9.5:0.5의 부피비로 혼합되는, 난연성의 리튬이차전지용 전해액.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 플루오르 카보네이트 화합물은 Di-2,2,2-trifluoroethylenecarbonate (DFDEC) 인 난연성의 리튬이차전지용 전해액.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,

충전 컷 오프 전압이 4.3V 이상에서 100회 충방전 사이클 후 방전용량이 170 mAhg⁻¹ 이상인 난연성의 리튬이차전지용 전해액.

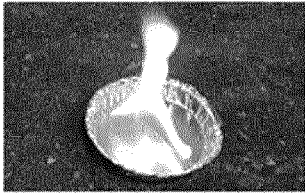
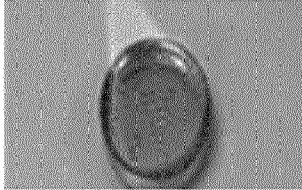
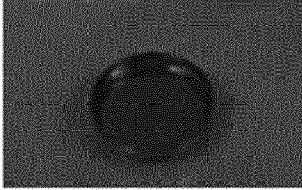
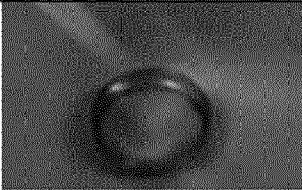
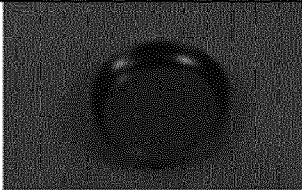
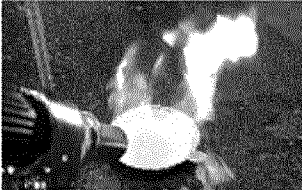
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y 는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 리튬염을 더 포함하는 것인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
 상기 리튬염은 0.1 내지 6.0 M의 농도인 것인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
 상기 리튬염은 상기 화학식 2로 표시되는 플루오르 에스터 화합물 100 부피비당 20 내지 80 부피비로 혼합되는 것인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 8] 제 5 항에 있어서,
 상기 리튬염은 상기 화학식 3으로 표시되는 환형카보네이트 화합물 100 부피비당 20 내지 80 부피비로 혼합되는 것인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 난연성의 리튬이차전지용 전해액에 도구를 이용하여 불을 붙인 후 도구를 제거한 후부터 소화될때까지 전해액의 무게당 초 단위 시간을 의미하는
 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 20 sg^{-1} 이하인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
 상기 난연성의 리튬이차전지용 전해액에 도구를 이용하여 불을 붙인 후 도구를 제거한 후부터 소화될때까지 전해액의 무게당 초 단위 시간을 의미하는
 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 6 sg^{-1} 미만인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
 발화온도(Flash point)가 150°C 이상인
 난연성의 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 12] 제 1 항의 난연성의 리튬이차전지용 전해액을 포함하는
 리튬이차전지.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
 충전 컷 오프 전압이 4.0 V 이상, 6.0 V 이하인

리튬이차전지.

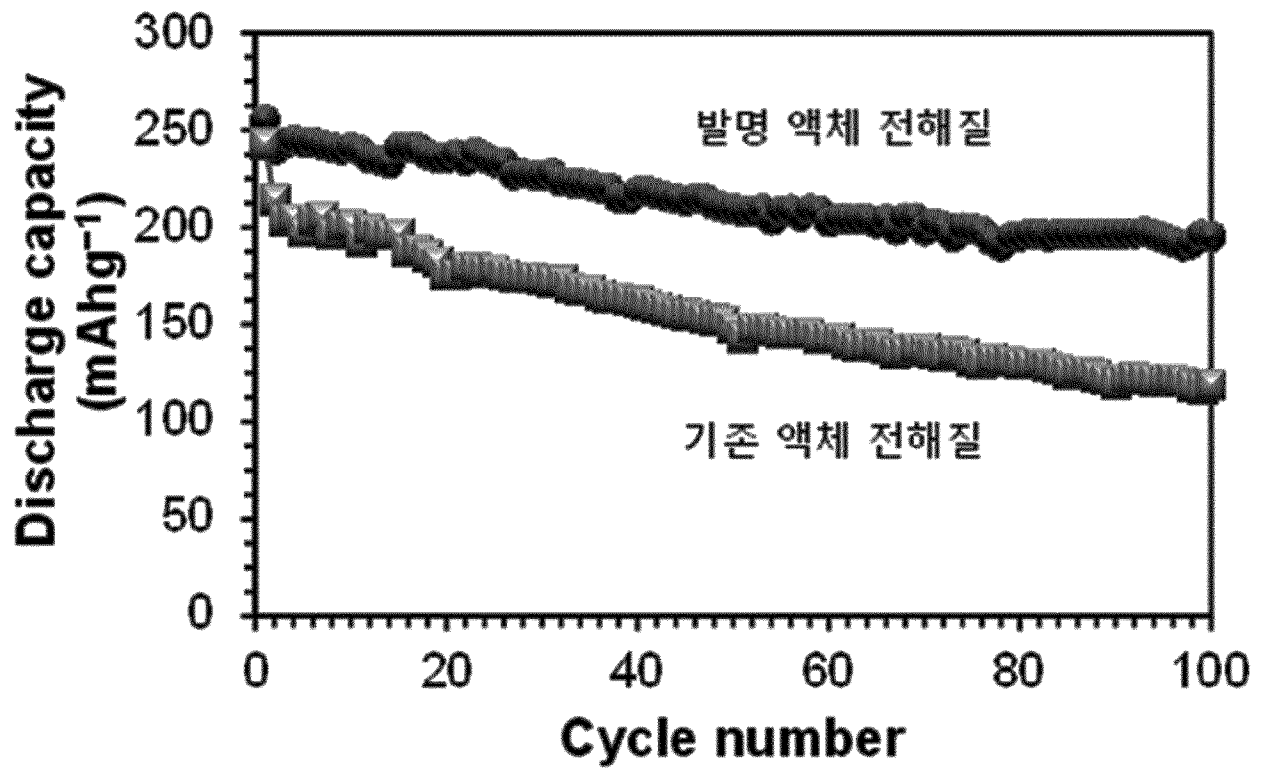
[청구항 14] 제 12 항에 있어서,

LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, V, Ca, Zr, Zn, Sn, Si 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 및 $x+y+z \leq 1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, Ca, Zr, Zn, Sn, Si 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 및 $x+y+z \leq 1$), $w\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-w)\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{L}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ti, Nb, V, Ca, Zr, Zn, Sn, Si, Sb 또는 Fe 중 어느 하나이며, $0 < w < 1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, 및 $a+b+c \leq 1$), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{L}_a\text{O}_2$ (L은 Al, Sr, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Cu, Nb, W, Zr, Zn, Sn, Sb 또는 Si 중 어느 하나이며 $0 \leq a \leq 0.8$), LiMPO_4 (M 은 Fe, Co, Ni, Mn 또는 이들의 조합), $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_4$ (M 은 Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Nb, Cu, Sn, Sb 또는 Si 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 2$), $\text{Li}_2\text{N}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ (N은 Mn, Ni, Sn, Fe, Ru 또는 Ir 중 어느 하나, M은 Ti, Mn, Sn, Sb, Ru, 또는 Te 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 1$), $\text{Li}_{(1+x)}\text{N}_{(y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (N은 Ti 또는 Nb 중 어느 하나, M은 V, Ti, Mo 또는 W 중 어느 하나이며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ 및 $y-z > 0$), 및 $\text{Li}_4\text{Mn}_{(2-x)}\text{A}_x\text{O}_5$ (A는 Bi, Cr, Ir, Mo, Nb, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Ta, V, 또는 W 중 어느 하나이며, $0 \leq x < 2$ 의 범위) 중 어느 하나 이상의 양극활물질을 더 포함하는 리튬이차전지.

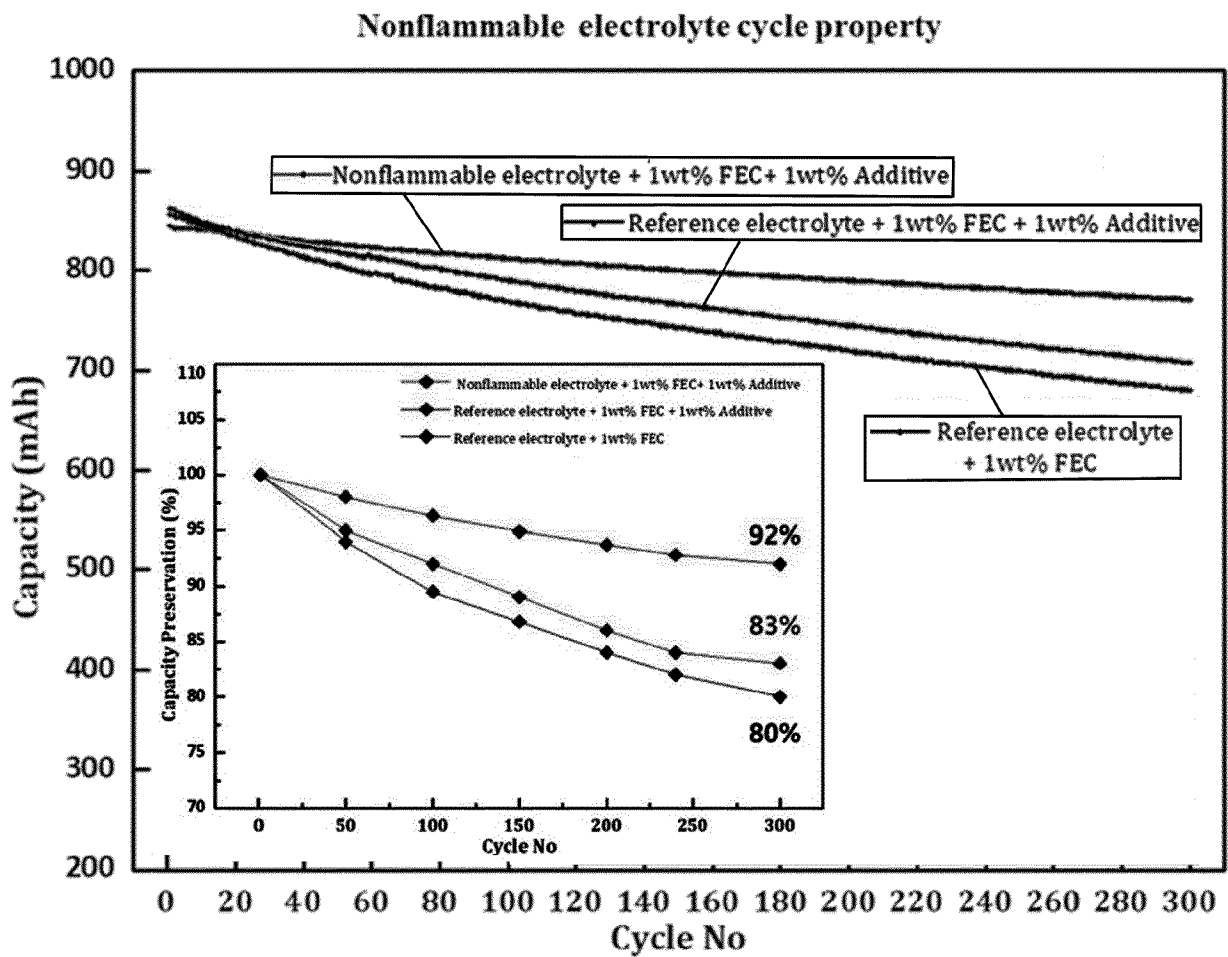
[도1]

전해액 조성	불꽃 점화 시험	
1M LiPF ₆ /EC : EMC + 1wt% FEC	 불이 붙음	
1M LiPF ₆ /PC	 불이 붙음	
1M LiPF ₆ /PC:DFDEC (부피비 7:3)	 불꽃 가열	 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음
1M LiPF ₆ /PC:DFDEC (부피비 3:7)	 불꽃 가열	 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음
1M LiPF ₆ /PC:FMEC :DFDEC(3:2:5) + 1wt% FEC + 1wt% additive	 불꽃 가열	 불꽃 제거 직후: 불이 안 붙음

[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(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 10/0569; C01G 51/00; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0566; H01M 10/0567; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/505

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: fluor carbonate, fluor ester, cyclic carbonate, fire retardancy, lithium secondary battery, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0027574 A (LG CHEM, LTD.) 17 March 2009 See paragraphs [0059], [0066]; and claims 1, 2, 5-7.	1,2,4-14
Y		3
Y	KR 10-2014-0116078 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 01 October 2014 See paragraph [0121]; and claim 1.	3
A	KR 10-2013-0100595 A (CHEMTECH RESEARCH INCORPORATION) 11 September 2013 See claims 1, 2.	1-14
A	KR 10-2007-0019965 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al.) 16 February 2007 See claims 13, 14.	1-14
A	KR 10-2014-0034179 A (BASF CORP.) 19 March 2014 See paragraphs [0027], [0037]; and claim 1.	1-14
A	JP 2016-027530 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 18 February 2016 See paragraphs [0034]-[0041]; and claim 1.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 NOVEMBER 2018 (01.11.2018)

Date of mailing of the international search report

01 NOVEMBER 2018 (01.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2018/008729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0027574 A	17/03/2009	CN 101803099 A	11/08/2010
		CN 101803099 B	29/06/2016
		CN 103594728 A	19/02/2014
		CN 103594728 B	11/01/2017
		EP 2212964 A1	04/08/2010
		EP 2212964 B1	21/06/2017
		JP 2010-539640 A	16/12/2010
		JP 5323837 B2	23/10/2013
		US 2010-0266904 A1	21/10/2010
		US 2012-0196190 A1	02/08/2012
		US 2013-0029231 A1	31/01/2013
		US 8546024 B2	01/10/2013
		US 9105943 B2	11/08/2015
		US 9246191 B2	26/01/2016
		WO 2009-035222 A1	19/03/2009
KR 10-2014-0116078 A	01/10/2014	CN 104025366 A	03/09/2014
		JP 2018-088385 A	07/06/2018
		JP 6127980 B2	17/05/2017
		WO 2013-100081 A1	04/07/2013
KR 10-2013-0100595 A	11/09/2013	KR 10-1513086 B1	17/04/2015
KR 10-2007-0019965 A	16/02/2007	CN 1934728 A	21/03/2007
		CN 1934728 C	21/03/2007
		EP 1705736 A1	27/09/2006
		EP 1705736 B1	26/08/2015
		EP 2472636 A2	04/07/2012
		EP 2472636 A3	05/09/2012
		EP 2472637 A2	04/07/2012
		EP 2472637 A3	11/09/2013
		EP 2472638 A2	04/07/2012
		EP 2472638 A3	11/09/2013
		EP 2472639 A1	04/07/2012
		JP 2005-174867 A	30/06/2005
		JP 2005-174868 A	30/06/2005
		JP 2005-228511 A	25/08/2005
		JP 2005-228512 A	25/08/2005
		JP 2005-259680 A	22/09/2005
		JP 4586359 B2	24/11/2010
		JP 4586374 B2	24/11/2010
		JP 4635432 B2	23/02/2011
		JP 4929593 B2	09/05/2012
		JP 4931331 B2	16/05/2012
		US 2007-0048607 A1	01/03/2007
		US 2012-0135317 A1	31/05/2012
		US 2012-0141885 A1	07/06/2012
		US 2012-0141886 A1	07/06/2012
		US 2012-0141887 A1	07/06/2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0034179 A	19/03/2014	US 8137846 B2	20/03/2012
		WO 2005-057690 A1	23/06/2005
		CN 103827416 A	28/05/2014
		CN 103827416 B	17/08/2016
		EP 2697453 A2	19/02/2014
		JP 2014-522077 A	28/08/2014
		JP 6230989 B2	15/11/2017
		US 0056649 B2	21/08/2018
		US 2014-0038059 A1	06/02/2014
		WO 2012-142060 A2	18/10/2012
		WO 2012-142060 A3	08/05/2014
JP 2016-027530 A	18/02/2016	WO 2014-083834 A1	05/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(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 10/0569; C01G 51/00; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0566; H01M 10/0567; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/505

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: 플루오르 카보네이트, 플루오르 에스터, 환형 카보네이트, 난연성, 리튬이차전지, 전해액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0027574 A (주식회사 엘지화학) 2009.03.17 단락 [0059], [0066]; 및 청구항 1, 2, 5-7 참조.	1,2,4-14
Y		3
Y	KR 10-2014-0116078 A (미쓰비시 가가꾸 가부시카가이샤) 2014.10.01 단락 [0121]; 및 청구항 1 참조.	3
A	KR 10-2013-0100595 A (주식회사 씨트리) 2013.09.11 청구항 1, 2 참조.	1-14
A	KR 10-2007-0019965 A (미쓰비시 가가꾸 가부시카가이샤 등) 2007.02.16 청구항 13, 14 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0034179 A (바스프 코포레이션) 2014.03.19 단락 [0027], [0037]; 및 청구항 1 참조.	1-14
A	JP 2016-027530 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2016.02.18 단락 [0034]-[0041]; 및 청구항 1 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 11월 01일 (01.11.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 11월 01일 (01.11.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



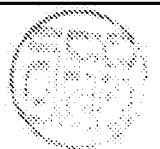
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0027574 A	2009/03/17	CN 101803099 A CN 101803099 B CN 103594728 A CN 103594728 B EP 2212964 A1 EP 2212964 B1 JP 2010-539640 A JP 5323837 B2 US 2010-0266904 A1 US 2012-0196190 A1 US 2013-0029231 A1 US 8546024 B2 US 9105943 B2 US 9246191 B2 WO 2009-035222 A1	2010/08/11 2016/06/29 2014/02/19 2017/01/11 2010/08/04 2017/06/21 2010/12/16 2013/10/23 2010/10/21 2012/08/02 2013/01/31 2013/10/01 2015/08/11 2016/01/26 2009/03/19
KR 10-2014-0116078 A	2014/10/01	CN 104025366 A JP 2018-088385 A JP 6127980 B2 WO 2013-100081 A1	2014/09/03 2018/06/07 2017/05/17 2013/07/04
KR 10-2013-0100595 A	2013/09/11	KR 10-1513086 B1	2015/04/17
KR 10-2007-0019965 A	2007/02/16	CN 1934728 A CN 1934728 C EP 1705736 A1 EP 1705736 B1 EP 2472636 A2 EP 2472636 A3 EP 2472637 A2 EP 2472637 A3 EP 2472638 A2 EP 2472638 A3 EP 2472639 A1 JP 2005-174867 A JP 2005-174868 A JP 2005-228511 A JP 2005-228512 A JP 2005-259680 A JP 4586359 B2 JP 4586374 B2 JP 4635432 B2 JP 4929593 B2 JP 4931331 B2 US 2007-0048607 A1 US 2012-0135317 A1 US 2012-0141885 A1 US 2012-0141886 A1 US 2012-0141887 A1	2007/03/21 2007/03/21 2006/09/27 2015/08/26 2012/07/04 2012/09/05 2012/07/04 2013/09/11 2012/07/04 2013/09/11 2012/07/04 2005/06/30 2005/06/30 2005/08/25 2005/08/25 2005/09/22 2010/11/24 2010/11/24 2011/02/23 2012/05/09 2012/05/16 2007/03/01 2012/05/31 2012/06/07 2012/06/07 2012/06/07

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 8137846 B2 WO 2005-057690 A1	2012/03/20 2005/06/23
KR 10-2014-0034179 A	2014/03/19	CN 103827416 A CN 103827416 B EP 2697453 A2 JP 2014-522077 A JP 6230989 B2 US 0056649 B2 US 2014-0038059 A1 WO 2012-142060 A2 WO 2012-142060 A3	2014/05/28 2016/08/17 2014/02/19 2014/08/28 2017/11/15 2018/08/21 2014/02/06 2012/10/18 2014/05/08
JP 2016-027530 A	2016/02/18	WO 2014-083834 A1	2014/06/05