



- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006478
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 25일 (25.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0185906 2014년 12월 22일 (22.12.2014) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 전종호 (JEON, Jong Ho); 305-761 대전시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 302동 1003호, Daejeon (KR). 고주환 (KOH, Joo Hwan); 137-772 서울시 서초구 사임당로 137 신동아아파트 7동 903호, Seoul (KR). 서진아 (SEO, Jin Ah); 361-830 충청북도 청주시 흥덕구 덕암로 108 번길 44 봉명아이파크 107동 1102호, Chungcheongbuk-do (KR). 김진희 (KIM, Jin Hee); 443-794 경기도 수원시 영통구 동탄원천로 915 번길 36 주공그린빌아파트 301동 1704호, Gyeonggi-do (KR). 조성님 (JO, Sung Nim); 130-756 서울시 동대문구 전농로 10길 20 청솔우성아파트 106동 803호, Seoul (KR). 유

태환 (YU, Tae Hwan); 137-073 서울시 서초구 반포대로 122 현대이에스에이 2차 A동 603호, Seoul (KR). 조정주 (CHO, Jung Joo); 445-160 경기도 화성시 동탄중심상가 1길 18 동탄동일하이빌 오피스텔 903호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 리앤록 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

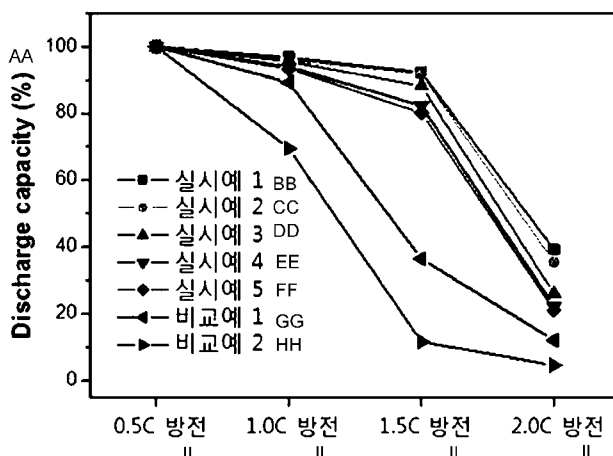
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

[다음 쪽 계속]

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지



AA ... Discharge capacity (%)
BB ... Example 1
CC ... Example 2
DD ... Example 3

EE ... Example 4
FF ... Example 5
GG ... Comparative example 1
HH ... Comparative example 2
|| ... Discharge

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte solution for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same and, more specifically, to an electrolyte solution which enables the reduction of the interfacial resistance of an electrode by means of comprising lithium nitrate as an electrolyte solution additive, and to a lithium secondary battery comprising the electrolyte. The present invention enables the inhibition of a change in average voltage, during charging and discharging, which is generated due to the increase of interfacial resistance of an electrode and thus can provide a lithium secondary battery having enhanced charging and discharging efficiency and high rate properties.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 질산리튬(Lithium nitrate)을 전해액 첨가제로 포함함으로써 전극의 계면저항을 감소시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 전극의 계면 저항 증가로 인해 발생하는 충방전시 평균전압 변화를 억제할 수 있고, 이로 인해 충방전 효율 및 고율특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 질산리튬(lithium nitrate)을 전해액 첨가제로 포함함으로써 전극의 계면저항을 감소시켜 전지의 고율 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 이러한, 리튬 이차전지는 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 충전 시에는 양극 활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극의 활물질 층으로 삽입되고, 방전시에는 음극 활물질 층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입되며, 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온을 이동시키는 매질역할을 한다.
- [4] 상기 전해액은 일반적으로 유기용매와 전해질염을 포함하는데, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 등의 고유전성 환상 카보네이트와 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 저점성 선상 카보네이트의 혼합 용매에, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등의 리튬염을 첨가한 것이 범용되고 있다.
- [5] 상기 전해질 염으로 주로 사용되는 리튬 함유 불화염, 리튬 함유 염화염 등의 리튬 함유 할로젠염은 수분에 매우 민감하게 반응하기 때문에 전지의 제조 과정 중 또는 전지 내에 존재하는 수분과 반응하여 강산의 일종인 HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)를 생성하게 된다. 특히, LiPF_6 리튬염은 고온에서 불안정하므로 음이온이 열 분해되어 불산(HF)과 같은 산성 물질을 생성할 수 있다. 이러한 산성 물질이 전지 내에 존재시 바람직하지 못한 부반응을 필수적으로 동반하게 된다.
- [6] 예컨대, 음극 표면에 존재하는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)막이 상기 HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)의 강한 반응성으로 인해 쉽게 파괴될 수 있으며, 이로 인해 SEI막의 계속적인 재생성이 유도되어 음극의 피막량 증가로 인한 음극의 계면 저항증가가 초래될 수 있다. 또한, 상기 불산(HF) 형성시의 부산물인 불화리튬(LiF)의 양극 표면 흡착으로 인해 양극 계면저항이 증가될 수 있다. 이 밖에도, 상기 HX 는 전지 내에서 급격한 산화 반응을 일으켜 양 전극

활물질을 용출(dissolution) 및 퇴화시킬 수 있고, 특히 양극 활물질로 사용되는 리튬 금속 산화물에 포함되어 있던 전이금속 양이온이 용출될 경우, 이들 양이온이 음극에 전착되면서 부가적인 음극 피막을 형성하여 음극저항을 더욱 증가시키게 된다.

- [7] 한편, 상기 SEI막은 리튬 이차 전지의 초기 충전시 카보네이트 계통의 극성 비수계 용매가 전해액 내의 리튬 이온과 반응하여 음극 표면에 형성되는 것으로, 음극 표면에서 카보네이트 계열 전해액의 분해를 억제하여 전지를 안정화시키는 보호막으로서의 역할을 한다. 그러나, 유기 용매와 리튬염에 의해서만 생성되는 SEI막은 지속적인 보호막으로서의 역할을 수행하기에 다소 불충분하여, 전지의 충방전이 지속적으로 진행되거나, 특히 만충전 상태에서의 고온 저장시, 증가된 전기 화학적 에너지와 열 에너지에 의해 서서히 붕괴될 수 있다. 이러한 SEI막의 붕괴로 인해 노출된 음극활물질 표면과 전해액 용매가 반응하여 분해되는 부반응이 지속적으로 발생하게 되며, 이로 인해 음극의 저항 증가가 야기될 수 있다.
- [8] 상기한 원인 이외에도, 전극-전해질 간의 계면저항은 다양한 원인에 의해서 증가될 수 있고, 이렇게 계면저항이 증가될 경우 출력특성 등의 전지의 제반 성능 저하가 발생하게 된다. 예컨대, 전지의 저항 증가는 충방전시 평균전압 변화를 발생시킬 수 있고, 즉 충전시 평균전압이 상승하고 방전시 평균전압이 하락하는 현상을 발생시킬 수 있고, 결과적으로 일정 전류로 충방전시 충전용량에 대한 방전용량을 나타내는 충방전 효율이 저하될 수 있다.
- [9] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 특허문헌 1(일본 특허공개공보 평5-13088호)은 전해액에 비닐렌카보네이트(VC)를 함유시켜 리튬 이차전지의 저항을 개선하는 방법에 대해 기재하고 있다. 그러나, 이 방법에 의해 형성된 피막은 여전히 높은 저항을 나타내므로, 전지의 저항 상승을 억제하는 점에 있어서 충분한 효과를 나타내지는 않았다.
- [10] 또한, 특허문헌 2(국내 특허공개공보 제2012-0011209호)는 특정 구조의 알킬렌 설페이트, 특정 구조의 암모늄 화합물 및 비닐렌 카보네이트를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 대해 개시하고 있다. 이 방법에 따르면, 상기 설페이트계 화합물에 의해 생성된 SEI막은 저항이 적게 걸리는 장점이 있으므로 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있으나, 초기효율이나 고율특성 면에서 개선을 나타내지 못하고 있는바, 더욱 더 개량이 필요하다.
- [11] [선행기술문헌]
- [12] [특허문헌]
- [13] (특허문헌 1) 일본 특허공개공보 평5-13088호
- [14] (특허문헌 2) KR2012-0011209 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전극의 계면저항을 감소시켜 충방전시 발생하는 평균전압의 변화를 억제시킬 수 있으며, 충방전 효율 및 고율특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[16] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 상기 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[17] 이러한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 질산리튬(lithium nitrate)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 제공한다.

[18] 바람직하게, 상기 질산리튬(lithium nitrate)의 함량은 상기 리튬염 및 유기용매의 총합 100 중량부 대비 0.01 내지 2 중량부일 수 있다.

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

발명의 효과

[20] 본 발명에 따르면, 질산리튬(lithium nitrate)을 첨가제로 포함시킨 리튬 이차전지용 전해액을 제공함으로써 전극의 계면저항을 감소시킬 수 있다.

[21] 따라서, 전극의 계면저항 증가로 인해 발생하는 충방전시 평균전압 변화를 억제할 수 있고, 즉 충전시의 평균전압과 방전시의 평균전압의 차이를 감소시킬 수 있고, 이로 인해 일정전류로 충방전 하였을 때의 충방전 효율 및 고율특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 실시예 및 비교예에 따라 제조된 코인셀의 0.5C-rate 방전용량 대비 0.5C, 1.0C, 1.5C 및 2.0C rate 방전용량의 비를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 본 발명은 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 질산리튬(lithium nitrate)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액에 관한 것이다.

[24] 전지의 성능은 기본 전해액 구성과 상기 전해액과 전극이 반응하여 형성하는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)막에 의해 크게 좌우된다.

[25] SEI막이란, 리튬이차전지의 초기 충전시 양극에서 탈리(Deintercalation)된 리튬이온이 이동하여 음극에 삽입(Intercalation)될 때, 전해액이 음극과 반응하여 음극 계면에 형성한 피막을 일컫는다. 상기 SEI막은 리튬이온 만을 선택적으로 통과시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기 용매들이 음극에 함께 삽입(Intercalation)되어 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아주는 역할을 하고, 계속되는 충방전 과정에서 리튬이온과 다른 물질간에 부반응이 일어나지 않도록 한다. 그러나, 종래 카보네이트계 유기용매, 불소염 또는 기타 무기염에 의해 형성된 SEI 막은 약하며 다공성(porous)이고 조밀하지 못하여, 상기와 같은 역할을 수행하지 못했다.

- [26] 이에 비해, 본 발명의 전해액 중에 첨가제로서 포함되는 질산리튬은 전지의 초기 충전시 전해액 내의 다른 성분 보다 먼저 음극재 표면에 환원되어, 견고하고 조밀할 뿐만 아니라 고전압 및 고온 환경하에서 안정성이 우수한 SEI막을 형성하게 된다. 따라서, 종래 카보네이트 용매가 층상 구조의 활물질층 내 삽입(co-intercalation)되거나 또는 분해되는 부반응을 막아 전지의 초기 효율 증대를 도모할 뿐만 아니라, SEI막의 붕괴 및 재생성을 막아 전극의 계면저항 증가를 억제할 수 있다.
- [27] 상기 질산리튬(lithium nitrate)의 함량은 상기 리튬염 및 유기 용매의 총합 100 중량부 대비 0.01 내지 2.0중량부인 것이 바람직하며, 0.1 내지 1.0중량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 함량이 0.01중량부를 미만일 경우 전극의 계면저항이 저하되는 효과를 얻기에 어려움이 있을 수 있고, 반면 2.0 중량부를 초과할 경우 충방전 효율의 저하를 초래하는 경우가 있다.
- [28] 한편, 본 발명의 전해액에 포함되는 리튬염은 0.6M 내지 2.0M의 농도 범위 내에서 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.7M 내지 1.6M 범위로 사용될 수 있다. 리튬염의 농도가 0.6M미만이면 전해액의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있고, 반면 2.0M을 초과하는 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 발생할 수 있다. 상기 리튬염으로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온은 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [29] 상기 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [30] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에

한정되는 것은 아니다.

- [31] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 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.
- [32] 또한, 상기 유기용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [33] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [34] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액은 종래 알려진 SEI막 형성용 첨가제를 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위에서 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 SEI막 형성용 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화설통, 불포화 설통, 비환형 설통 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [35] 상기 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.
- [36] 상기 SEI막 형성용 첨가제는 첨가제의 구체적인 종류에 따라 적절한 함량으로 포함될 수 있으며, 예를 들면 전해액 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [37] 한편, 본 발명은 상기 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [38] 상기 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명에 따라 제조된 전해액을 주입하여 제조된다. 그리고, 상기 양극 및 음극은 활물질, 바인더, 및 도전제를 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 등의 집전체에 도포한 후 건조 및

압착하여 제조될 수 있다.

- [39] 상기 양극 활물질로는 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), 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 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [40] 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 천연흑연, 인조흑연, 키시흑연(Kishgraphite), 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.
- [41] 바인더는 활물질과 도전제를 결합시켜서 집전체에 고정시키는 역할을 하며, 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리프로필렌, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐알코올, 스티렌부타디엔 고무 등 리튬이온 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있다.
- [42] 도전제로는 인조 흑연, 천연 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 써멀 블랙, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유, 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물, 알루미늄, 니켈 등의 금속 분말 등이 사용될 수 있다.
- [43] 또한, 분리막으로는 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)과 같은 단일 올레핀이나 올레핀의 복합체, 폴리아미드(PA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐클로라이드(PVC) 등을 사용할 수 있다.
- [44] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

- [45] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.
- [46] <전해액의 제조>
- [47] 실시예 1
- [48] 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate) 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)를 3:7의 중량비로 혼합하여 유기용매를 준비하였다. 다음으로, 상기 유기용매에 리튬염인 LiPF_6 을 용해시켜 리튬염 농도가 1M인 LiPF_6 혼합용액을 제조하였다. 다음으로 상기 혼합용액에 질산리튬(lithium nitrate)을 상기 혼합용액 100 중량부 대비 0.05중량부로 첨가하여 전해액을 제조하였다.
- [49] 실시예 2
- [50] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate)을 혼합용액 100 중량부 대비 0.1 중량부로 첨가하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [51] 실시예 3
- [52] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate)을 혼합용액 100 중량부 대비 0.3 중량부로 첨가하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [53] 실시예 4
- [54] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate)을 혼합용액 100 중량부 대비 0.5 중량부로 첨가하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [55] 실시예 5
- [56] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate)을 혼합용액 100 중량부 대비 1.0 중량부로 첨가하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [57] 비교예 1
- [58] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate)을 첨가하지 않고, 나머지는 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [59] 비교예 2
- [60] 상기 실시예 1에서 질산리튬(lithium nitrate) 대신에 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)를 혼합용액 100 중량부 대비 0.5 중량부로 첨가하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [61] <전지의 제조>
- [62] 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전제로 카본블랙을 91.5:4.4:4.1의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 알루미늄 집전체에 코팅한 후 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.
- [63] 또한, 음극으로 두께가 1mm인 리튬메탈(CHEM METAL사 제조)을 사용하였다.
- [64] 이후, 상기 제조된 양극 및 음극과 함께 분리막으로 다공성 폴리에틸렌막(Tonen사 제조)을 사용하고, 상기 제조된 전해액을 주액하여 코인셀을 제조하였다.
- [65] <평가 방법>

[66] (1) 충방전효율

[67] 상기 제조된 코인셀을 25°C 항온에 24시간 방치한 후, 리튬 이차전지 충방전기(Toyo-System Co., LTD, TOSCAT-3600)를 사용하여, 0.1C로 4.2V까지 정전류로 하는 조건 및 0.05C를 종료전류로 한 정전압 조건으로 충전하고, 0.1C로 3.0V까지 정전류 조건으로 방전하여 첫번째 사이클의 충방전 용량을 측정하였으며, 하기의 식에 따라 충방전효율을 계산하여 표 1에 충방전 용량과 효율을 나타내었다.

[68] $\text{충방전 효율 (\%)} = (\text{방전 용량} / \text{충전 용량}) \times 100$

[69] (2) 평균전압

[70] 제조된 코인셀에 대하여 0.2C rate로 3.0 ~ 4.2V 영역에서 충방전을 실시하고, 50% 충전상태(depth of discharge, DOC)에서의 전압(충전 평균전압) 및 50% 방전상태(depth of discharge, DOD)에서의 전압(방전 평균전압)를 측정하여 하기의 표 1에 나타내었다. 그리고 상기 충전 평균전압과 방전 평균전압의 차이를 계산하여 전압차이로 표기하였다.

[71] (3) 율특성

[72] 제조된 코인셀에 대하여 0.5C, 1.0C, 1.5C 및 2.0C로 3.0~4.2V 영역에서 충방전을 실시한 후 각각의 c-rate에 따른 방전용량을 표 2에 나타내었다. 또한, c-rate가 0.5C일 때의 방전용량 대비 0.5C, 1.0C, 1.5C 및 2.0C일 때의 방전용량의 비를 도 1에 나타내었다. 그리고, c-rate가 0.5C일 때의 방전용량에 대한 2.0C일 때의 방전용량을 하기의 식에 따라 계산하여, 하기의 표 2에 율특성으로 나타내었다.

[73] $\text{율특성 (\%)} = (2.0\text{C일 때의 방전용량} / 0.5\text{C일 때의 방전용량}) \times 100$

[74] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 전해액을 이용하여 제조된 코인셀의 충방전 효율 및 평균전압을 상기 평가방법에 따라 평가하고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[75] [표1]

	0.1C/0.1C (mAh)			0.2C/0.2C (V)		
	충전용량	방전용량	충방전 효율	충전평균전 압	방전평균전 압	전압차이
실시예 1	4.987	4.377	87.76%	3.803	3.758	0.045
실시예 2	4.994	4.401	88.13%	3.801	3.759	0.042
실시예 3	4.993	4.385	87.83%	3.810	3.761	0.049
실시예 4	4.984	4.285	87.55%	3.811	3.759	0.052
실시예 5	4.884	4.250	87.01%	3.805	3.750	0.055
비교예 1	4.883	4.241	86.86%	3.811	3.746	0.065
비교예 2	5.596	4.301	76.86%	3.800	3.723	0.077

[76] * 0.1C/0.1C, 0.2C/0.2C : 0.1C/0.1C는 0.1C로 충전 및 방전한 것을 의미하고, 0.2C/0.2C은 0.2C로 충전 및 방전한 것을 의미한다.

[77] 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 첨가제를 전해액에 사용한 실시예 1 내지 5의 코인셀의 경우, 비교예 1 및 2에 비해 충방전시의 발생하는 평균전압의 차이가 현저하게 줄어든 것을 확인할 수 있고, 이로써 전지 계면 저항이 감소되었음을 알 수 있다. 이렇게 저항이 감소됨에 따라, 일정한 전류로 충방전시 충방전 효율이 개선되었음도 확인할 수 있다.

[78] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 전해액을 이용하여 제조된 코인셀의 율특성을 상기 평가방법에 따라 평가하고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[79] [표2]

	방전용량(mAh)				율특성(2.0C/0.5C)
	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C	
실시예 1	4.176	4.042	3.854	1.641	39.3%
실시예 2	4.177	4.010	3.826	1.483	35.5%
실시예 3	4.133	3.947	3.645	1.079	26.1%
실시예 4	4.128	3.880	3.397	0.921	22.3%
실시예 5	4.119	3.843	3.299	0.869	21.1%
비교예 1	4.114	3.669	1.502	0.499	12.1%
비교예 2	4.119	2.863	0.482	0.194	4.7%

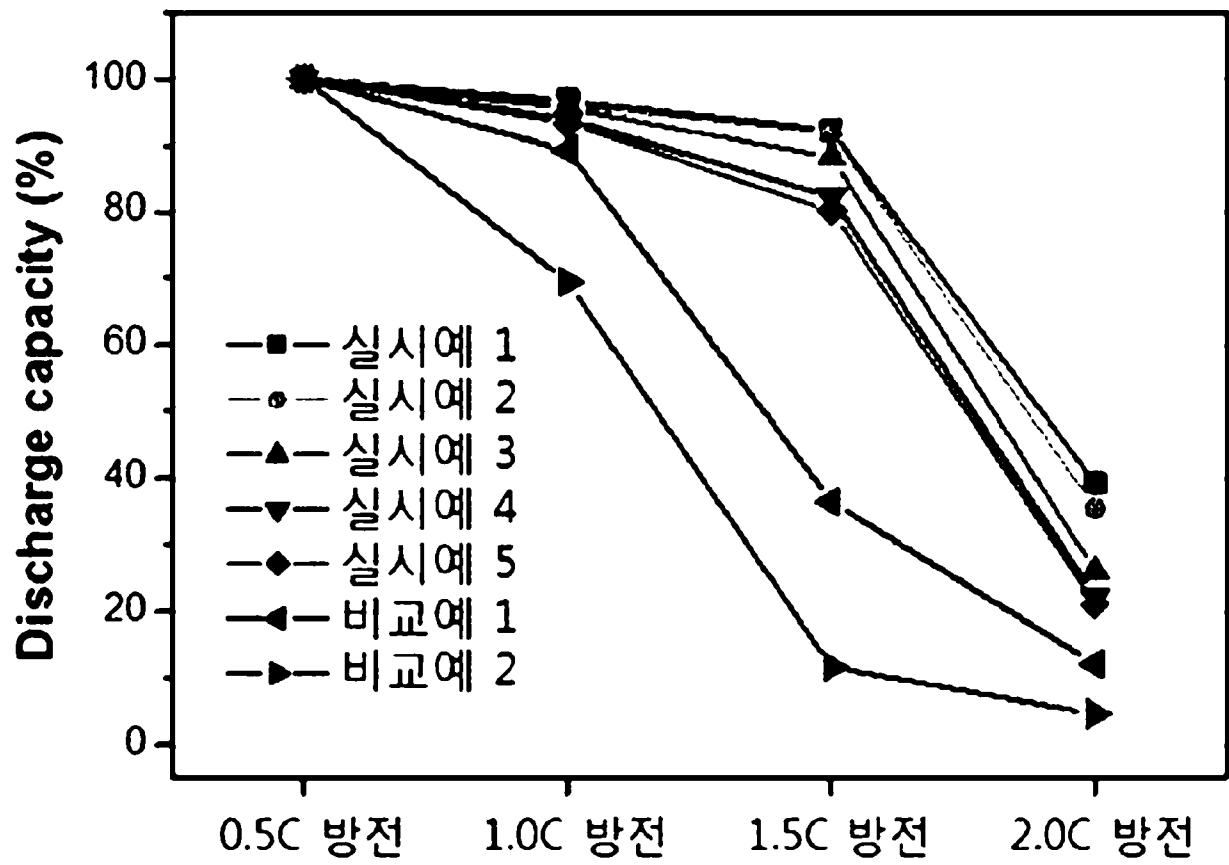
[80] 상기 표 2 및 도 1을 살펴보면, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 5의 코인셀의 경우 비교예 1 및 2의 코인셀에 비해 율특성이 개선되었음을 확인할 수 있다.

[81] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 질산리튬(Lithium nitrate)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 2] 상기 질산리튬(Lithium nitrate)의 함량이 상기 리튬염 및 유기 용매의 총합 100 중량부 대비 0.01 내지 2중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 리튬염의 음이온은 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 유기 용매는 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트 및 환형 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 전해액은 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통 및 비환형 설통으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006478**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 12/00; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568

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, electrolyte, lithium nitrate, lithium salt, organic solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0067003 A (BYD COMPANY LIMITED) 17 July 2008 See claims 1, 4; paragraphs [4], [42]-[48].	1-6
A	KR 10-2001-0006804 A (WILSON GREATBATCH LTD.) 26 January 2001 See claims 19, 24; page 4.	1-6
A	KR 10-2013-0137941 A (LG CHEM, LTD.) 18 December 2013 See claims 1-11.	1-6
A	KR 10-2014-0038676 A (LG CHEM, LTD.) 31 March 2014 See claims 1-12.	1-6
A	KR 10-2013-0010440 A (LG CHEM, LTD.) 28 January 2013 See claims 1-17.	1-6



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

28 AUGUST 2015 (27.08.2015)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2015 (28.08.2015)

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/KR2015/006478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0067003 A	17/07/2008	CN 100470915 C	18/03/2009
		CN 1964123 A	16/05/2007
		KR 10-1065087 B1	16/09/2011
		US 2007-0105022 A1	10/05/2007
		US 2009-0305130 A1	10/12/2009
		US 7732093 B2	08/06/2010
		WO 2007-054027 A1	18/05/2007
KR 10-2001-0006804 A	26/01/2001	CA 2298417 A1	23/12/2000
		CA 2298417 C	10/02/2004
		US 6210839 B1	03/04/2001
KR 10-2013-0137941 A	18/12/2013	KR 10-1437073 B1	02/09/2014
KR 10-2014-0038676 A	31/03/2014	NONE	
KR 10-2013-0010440 A	28/01/2013	CN 103718372 A	09/04/2014
		EP 2736113 A2	28/05/2014
		JP 2014-523628 A	11/09/2014
		KR 10-1300592 B1	10/09/2013
		TW 201320435 A	16/05/2013
		TW 1464933 B	11/12/2014
		US 2013-0244120 A1	19/09/2013
		WO 2013-012250 A2	24/01/2013
		WO 2013-012250 A3	11/04/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 12/00; H01M 10/0566; H01M 10/052; H01M 10/0568

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, 전해액, 질산리튬, 리튬염, 유기용매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2008-0067003 A (비와이디 컴퍼니 리미티드) 2008.07.17 청구항 1, 4; 단락 [4], [42]-[48] 참조.	1-6
A	KR 10-2001-0006804 A (월슨 그레이트벳치 리미티드) 2001.01.26 청구항 19, 24; 페이지 4 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0137941 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.18 청구항 1-11 참조.	1-6
A	KR 10-2014-0038676 A (주식회사 엘지화학) 2014.03.31 청구항 1-12 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0010440 A (주식회사 엘지화학) 2013.01.28 청구항 1-17 참조.	1-6

☐ 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

2015년 08월 27일 (27.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 28일 (28.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

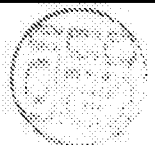
 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0067003 A	2008/07/17	CN 100470915 C CN 1964123 A KR 10-1065087 B1 US 2007-0105022 A1 US 2009-0305130 A1 US 7732093 B2 WO 2007-054027 A1	2009/03/18 2007/05/16 2011/09/16 2007/05/10 2009/12/10 2010/06/08 2007/05/18
KR 10-2001-0006804 A	2001/01/26	CA 2298417 A1 CA 2298417 C US 6210839 B1	2000/12/23 2004/02/10 2001/04/03
KR 10-2013-0137941 A	2013/12/18	KR 10-1437073 B1	2014/09/02
KR 10-2014-0038676 A	2014/03/31	없음	
KR 10-2013-0010440 A	2013/01/28	CN 103718372 A EP 2736113 A2 JP 2014-523628 A KR 10-1300592 B1 TW 201320435 A TW I464933 B US 2013-0244120 A1 WO 2013-012250 A2 WO 2013-012250 A3	2014/04/09 2014/05/28 2014/09/11 2013/09/10 2013/05/16 2014/12/11 2013/09/19 2013/01/24 2013/04/11