(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0109570
(43) 공개일자 2024년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0566 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0119018
(22) 출원일자 2023년09월07일
심사청구일자 2023년09월07일
(30) 우선권주장
1020230001368 2023년01월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최남순
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

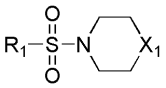
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지**

(57) 요 약

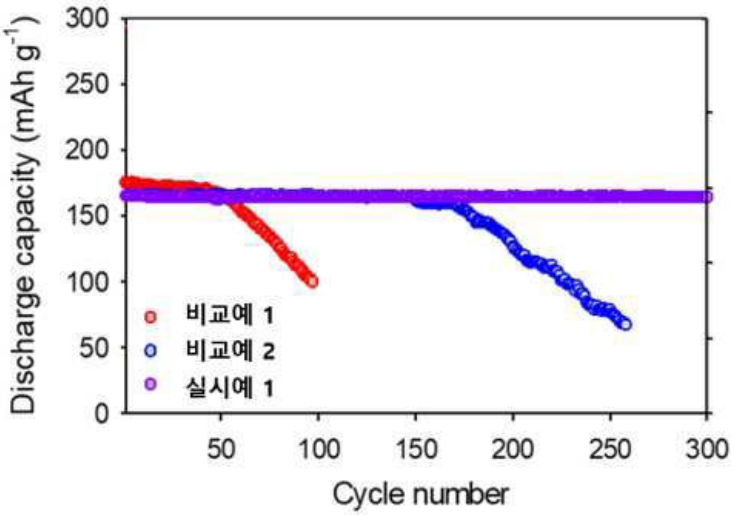
본 발명의 일 양태에 따른 리튬 이차 전지는 하기 화학식 1로 표시되는 환형 설폰 아미드계 화합물을 포함하는 전해질을 채용함에 따라 리튬 금속에 대한 탁월한 적합성 및 고압에서의 산화안정성을 구현할 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 및 X_1는 명세서 내에 정의한 바와 같다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2300/002 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
김세훈
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
전지환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001272
과제번호 2022M3J1A108540412
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 (N01230788)(통합EZ)텍토닉 전극설계 기반 고에너지밀도 리튬금속-공기 전지 고도화 요소기술개발 (공동3)(2023년도)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 포항공과대학교
연구기간 2023.01.24 ~ 2024.01.23

명 세 서

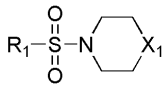
청구범위

청구항 1

양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서,

상기 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 환형 설폰 아미드계 화합물을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1은 플루오로(C1-C4)알킬이고;

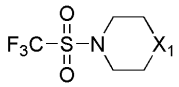
X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지.

[화학식 2]



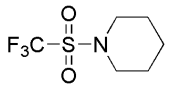
상기 화학식 2에서,

X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 구조로 표시되는 것인, 리튬이차 전지.



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전해질은 상기 환형 설폰 아미드계 화합물, 리튬염, 에테르계 용매 및 이온성 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 환형 설폰 아미드계 화합물을 전해질 총 부피에 대하여 50 내지 95 부피%로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 리튬염은 이미드계 음이온을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인, 리튬 이차 전지.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 이온성 첨가제는 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(LiDFBP), 질산리튬($LiNO_3$), 또는 이들의 조합인, 리튬 이차 전지.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 이온성 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하며,

상기 양극 활물질층은 코발트, 망간, 및 니켈로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 리튬과의 복합 금속 산화물을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 NCM811을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 음극은 음극 집전체 및 음극 활물질층을 포함하며,

상기 음극 활물질층은 리튬 금속인, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 환형 설폰 아미드계 화합물 함유 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 전지에 요구되는 에너지 밀도가 점차 증가함에 따라, 높은 비용량과 낮은 환원 전위를 가지는 리튬 금속이 고에너지 밀도를 충족할 수 있는 차세대 음극 소재로 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속은 기존에 사용되던 전해액과의 반응성이 매우 높기 때문에, 리튬 금속을 음극으로 채용한 전지는 충/방전 과정에서 전극 표면에 수지상(dendrite)이 축적되고 가역 용량의 저하가 가속화됨에 따라 상용화에 어려움이 있다.

[0003] 현재, 이러한 리튬 금속의 불안정성을 해결하기 위해 환원 안정성이 높은 에테르계 용매를 적용하는 등의 방안을 사용하고 있으나, 이러한 에테르계 용매는 낮은 산화안정성을 가져 쉽게 산화 분해되어 고전압에서 사용하기

어려운 한계가 있다.

[0004] 따라서, 리튬 금속을 음극으로 채용하였을 때 우수한 산화안정성 및 수명 특성, 고에너지 밀도를 모두 만족할 수 있는 새로운 전해질의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2023-0082383호 (2023.06.08.)

발명의 내용

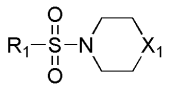
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 양태는 향상된 수명 특성과 우수한 산화안정성 및 고에너지 밀도를 동시에 확보할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태는 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 환형 설폰 아미드계 화합물을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] 

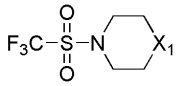
[0010] (상기 화학식 1에서,

[0011] R_1은 플루오로(C1-C4)알킬이고;

[0012] X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.)

[0013] 상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

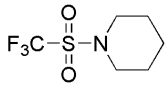
[0014] [화학식 2]

[0015] 

[0016] 상기 화학식 2에서,

[0017] X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.

[0018] 상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 구조로 표시되는 것일 수 있다.

[0019] 

[0020] 상기 전해질은 상기 환형 설폰 아미드계 화합물, 리튬염, 에테르계 용매 및 이온성 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 환형 설폰 아미드계 화합물을 전해질 총 부피에 대하여 50 내지 95 부피%로 포함되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 리튬염은 이미드계 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0024] 상기 이온성 첨가제는 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(LiDFBP), 질산리튬($LiNO_3$) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0025] 상기 이온성 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0026] 상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 코발트, 망간, 및 니켈로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 리튬과의 복합 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 양극 활물질층은 NCM811을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 상기 음극은 음극 집전체 및 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 리튬 금속인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 이차 전지는, 리튬 금속을 음극으로 채용하여도 우수한 수명특성을 확보할 수 있어 고에너지 밀도 및 우수한 수명 특성을 동시에 구현할 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 리튬 이차 전지는 특정 구조의 환형 설폰 아미드계 화합물 함유 전해질을 포함함에 따라 리튬 금속과의 적합성이 우수하여 충/방전 시 리튬의 전착 및 탈리 반응 가역성을 향상시키고, 리튬 전극 표면에 수지상(dendrite) 성장 및 가역 용량 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있어 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 동시에, 일 양태에 따른 전해질은 고전압에서의 안정성이 개선되어 4.0 V 이상 급의 전지에도 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 리튬 금속 전지의 수명 특성 평가 결과를 도시한 것이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 전해질의 고압 안정성 평가 결과를 도시한 것이다.

도 3은 제조예 1에 따른 환형 설폰 아미드계 화합물(1)의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0033] 본 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함한다", "구비한다", "함유한다", 또는 "가진다"는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미하며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

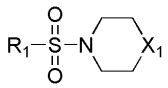
[0034] 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0035] 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "약"은 명시된 값의 30%, 25%, 20%, 15%, 10% 또는 5% 이내의 값으로 고려될 수 있다.

[0036] 이하에서는, 본 개시에 대해 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 이는 예시적인 것이 불과하고 본 개시가 예시적으로 설명된 구체적인 실시형태로 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명의 일 양태는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 환형 설폰 아미드계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0038] [화학식 1]

[0039] 

[0040] (상기 화학식 1에서,

[0041] R_1은 플루오로(C1-C4)알킬이고;

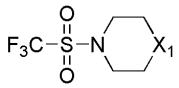
[0042] X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.)

[0043] 일 양태에 따른 리튬 이차 전지는 상기 구조의 환형 설폰 아미드계 화합물을 포함하는 전해질을 포함함에 따라, 리튬 금속 전극을 채용되었을 때 리튬 전극 표면에 수지상(dendrite) 성장 및 가역 용량 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있으며, 고전압에서의 산화안정성 또한 우수하다.

[0044] 상기 플루오로(C1-C4)알킬은 적어도 하나 이상의 플루오로(-F)기가 치환된 C1-C4의 알킬기를 의미하며, 구체적으로 퍼플루오로(C1-C4)알킬일 수 있고, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 구체적으로, 상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0046] [화학식 2]

[0047] 

[0048] (상기 화학식 2에서,

[0049] X_1은 단일결합, $-CH_2-$ 또는 -O- 이다.)

[0050] 구체적으로, 상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 일 양태에 따른 상기 전해질은 상기 화학식 1의 환형 설폰 아미드계 화합물, 리튬염, 에테르계 용매 및 이온성 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 상기 환형 설폰 아미드계 화합물은 전해질 총 부피에 대하여 50 부피% 이상, 또는 60 부피% 이상, 또는 70 부피% 이상, 또는 95 부피% 이하, 90 부피% 이하로 포함될 수 있으며, 상기 각 값들의 중간 값일 수 있다. 구체적으로 일 양태에 따른 전해질은 상기 환형 설폰 아미드계 화합물을 50 내지 95 부피%, 또는 60 내지 95 부피%, 또는 70 내지 95 부피%, 또는 70 내지 90 부피%로 포함할 수 있으며, 상기 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 에테르계 용매는 구체적으로, 글라임계 용매일 수 있고, 모노글라임(디메톡시에탄, DME), 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 에테르계 용매는 모노글라임일 수 있고 리튬 이차 전지의 수명 특성을 더욱 우수하게 할 수 있다.

[0054] 상기 에테르계 용매와 상기 화학식 1로 표시되는 환형 설폰 아미드계 용매는 1:9 내지 4:6 부피비, 또는 1:9 내지 3:7 중량비로 포함될 수 있으며, 리튬 이차 전지의 고압에서의 산화 안정성을 더욱 우수하게 할 수 있다.

[0055] 상기 리튬염은 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, LiSCN, $LiN(CN)_2$, $Li(CF_3SO_2)_3C$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiPF_3(C_2F_5)_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiClO_4$, LiCl, LiF, LiBr, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPF_6$, $LiPF_5(CF_3)$, $LiPF_5(C_2F_5)$, $LiPF_5(C_3F_7)$, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_4(CF_3)(C_2F_5)$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$, $LiPF_4(C_2O_4)_2$, $LiBF_4$, $LiBF_3(C_2F_5)$, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(lithium oxalyldifluoroborate, LIODFB), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI, $LiN(SO_2CF_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $LiN(SO_2F)_2$) 및 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

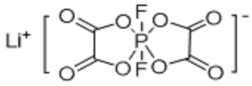
[0056] 구체적으로, 상기 리튬염은 이미드계 음이온을 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI, $LiN(SO_2CF_3)_2$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, $LiN(SO_2F)_2$) 및 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$에서 선택되는 하나 또는 둘

이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로, LiFSI일 수 있다.

[0057] 상기 리튬염은 상기 에테르계 용매에 대해 0.01 내지 5 M, 좋게는 0.01 내지 2 M의 농도로 포함될 수 있으며, 상기 농도 범위 내에서 전지의 충방전시 리튬 이온 및/또는 전자의 원활한 이동을 기대할 수 있어서 선호되지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 이온성 첨가제는 하기 화학식 A로 표시되는 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(LiDFBP), 질산리튬($LiNO_3$) 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전해질 총 중량에 대하여 0.1 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상, 또는 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 상기 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다.

[0059] [화학식 A]

[0060] 

[0061] 이하, 일 양태에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명하나, 통상의 제조방법 및 재료를 사용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음은 물론이다.

[0062] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있을 수 있고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재 등을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 양극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 코발트산 리튬복합산화물($LiCoO_2$), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물($LiMn_2O_4$), 망간산 리튬복합산화물($LiMnO_2$), 니켈 산 리튬복합산화물($LiNiO_2$), 인산철 리튬(lithium iron phosphate; $LiFePO_4$), 리튬 인산망간($LiMnPO_4$), 리튬 인산코발트($LiCoPO_4$), 리튬 피로인산철(iron pyrophosphate; $Li_2FeP_2O_7$), 니오브산 리튬 복합산화물($LiNbO_2$), 철산 리튬 복합산화물($LiFeO_2$), 마그네슘산 리튬복합산화물($LiMgO_2$), 구리산 리튬복합산화물($LiCuO_2$), 아연산 리튬복 합산화물($LiZnO_2$), 몰리브덴산 리튬복합산화물($LiMoO_2$), 탄탈륨산 리튬복합산화물($LiTaO_2$), 텅스텐산 리튬복합산 화물($LiWO_2$), 과리튬 과망간 니켈 코발트 복합산화물 ($xLi_2MnO_3(1-x)LiMn1-y-zNiyCozO_2$), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물($LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$), 산화 망간 니켈($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0066] 상기 바인더 고분자로는 니트릴부타디엔러버, 폴리부타디엔러버, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리비닐피롤리디논으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있다.

[0067] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

[0068] 상기 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등에서 선택될 수 있다. 상기 음극 활물질층은 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑 연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 플러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; 실리콘, 주석, 리튬, 알루미늄, 은, 비스무트, 인듐, 게르마늄, 납, 백금, 티탄, 아연, 망간, 카드늄, 셀륨, 구리, 코발트, 니켈 및 철 중에서 선택된 어느 하나의 금속; 상기 금속 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속 중 1종 이상의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된

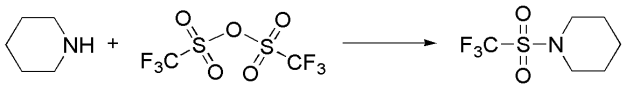
어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 리튬 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 리튬 금속 음극은 높은 비용량과 낮은 환원 전위로 인해 고에너지 밀도를 충족할 수 있지만, 리튬 금속을 음극으로 채용한 전지는 충/방전 과정에서 전극 표면에 수지상 성장(dendrite)이 발생하고 가역 용량의 저하가 가속화되는 문제가 있었다. 일 양태에 따른 리튬 이차 전지는 리튬 금속 전극을 채용하여도, 우수한 수명 특성을 구현할 수 있어 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있다.

[0070] 이하, 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0071] **[제조예 1]**

[0072] **환형 설폰 아미드계 화합물(1)의 제조**



[0073] (1)

[0074] 피페리딘(piperidine) 19.8 mL(200 mmol)를 디클로로메탄(DCM) 200 mL에 용해한 뒤, 트리플루오로메탄설포산 무수물(trifluoromethanesulfonic anhydride) 16.8 mL(100 mmol)을 -78℃에서 첨가하였다. 이후 상온(25℃)에서 혼합물을 24시간 동안 교반하고, 감압 증발시킨 후 디에틸에테르(diethyl ether) 300 mL로 희석하였다. 희석액을 여과하고 여과액을 감압 증발시킨 후, 140℃/40 mbar 조건에서 감압 증류하여 환형 설폰 아미드계 화합물(1)을 수득하였다(94%, 도 3).

[0075] **[실시예 1]**

[0076] **전해질의 제조**

[0077] 디메톡시에탄(DME)에 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI) 1M이 되도록 투입하여 1M LiFSI-DME 용액을 제조하였다. 이후, 상기 1M LiFSI-DME 용액과 상기 제조예 1에서 수득한 환형 설폰 아미드계 화합물(1)을 3:7 부피비로 혼합하고 이온성 첨가제인 리튬 디플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate, LiDFBP) 1중량%, 질산리튬($LiNO_3$) 1중량%가 되도록 투입하여 전해질을 제조하였다.

[0078] **리튬 금속 전지(Li|NCM811)의 제조**

[0079] NCM811($Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$), 아세틸렌 블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 96:2:2의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해 및 혼합해서 양극 슬러리 조성물을 조제했다. 이 양극 슬러리 조성물을 15.2 ㎛ 두께의 알루미늄 호일 집전체 상의 편면에 도포하고, 건조, 가압 처리하여 약 66.2 ㎛두께의 양극 활물질층이 형성된 양극을 제조하였다.

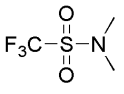
[0080] 상기에서 제조된 양극과 40 ㎛ 두께의 리튬 금속이 18 ㎛ 두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극을 상대전극으로 하여, 상기 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막 (Tonen, 20 ㎛)를 개재시킨 후, 상기 실시예 1의 전해질을 주입하여 코인셀 형태의 전지를 제조하였다.

[0081] **[비교예 1]**

[0082] 전해질 제조 시 환형 설폰 아미드계 화합물(1)을 투입하지 않은 것은 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 1의 전해질 및 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0083] 구체적으로, 1M LiFSI-DME 용액을 제조한 후 LiDFBP 1중량%, $LiNO_3$ 1중량%가 되도록 투입하여 전해질을 제조하였다.

[0084] **[비교예 2]**



[0085] (C1)

[0086] 전해질 제조 시 제조예 1의 환형 설폰 아미드계 화합물(1) 대신, 상기 구조의 선형 설폰 아미드계 화합물(C1)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 비교예 2의 전해질 및 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0087] **<평가예>**

[0088] **평가 1. 수명특성 평가**

[0089] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 수득한 리튬 금속 전지(Li|NCM811)의 수명특성을 분석하여 상기에서 제조된 전해질의 리튬 금속 음극에 대한 적합성을 평가하였다.

[0090] 구체적으로, 상기 리튬 금속 전지(Li|NCM811)를 상온(25℃)에서 3.0 ~ 4.2 V의 전압 범위에서 0.1 C (= 0.43 mA/㎠)의 전류로 1회 충/방전을 실시한 후, 0.5 C (= 2.15 mA/㎠)의 전류 하에서 충/방전 횟수를 300회 반복함에 따른 방전용량(Discharge capacity) 변화를 관찰하여 도 1에 도시하였다.

[0091] 도 1을 참조하면 비교예 1 및 2의 리튬 금속 전지는 사이클 초기부터 수명 특성이 열화되는 반면, 실시예 1의 리튬 금속 전지는 비교예 1 및 2 대비 현저히 향상된 용량 유지율을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 전해질은 리튬 금속과의 적합성이 매우 우수하여 리튬 금속을 음극으로 채용하였을 때 리튬의 전착 및 탈리 반응 가역성이 증가되며, 전극 표면에 수지상(dendrite) 성장 및 가역 용량 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있고, 우수한 수명 특성을 구현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0092] **평가 2. 고전압 안정성 평가**

[0093] 700 ㎛ 두께의 리튬 금속과 스테인레스 전극을 대면하도록 위치시키고, 그 사이에 폴리에틸렌 분리막(Tonen, 20 ㎛) 을 개재한 후, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 전해질을 각각 주입하여 코인셀(coin cell)을 제조하였다. 이 셀에 대하여 선형 주사전압법 (Linear sweep voltammetry, LSV)에 따른 분석을 실시하여 고압에서의 전기화학적 안정성을 분석하였다. 선형 주사전압법의 측정 조건은, 상온(25℃), 전압 범위 2.8 V 내지 5.2 V, 주사속도(Scan rate) 1.0 mV/s이었으며 분석 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2와 같이, 실시예 2에 따른 전해질은 비교예 1의 전해질 대비 고압에서의 산화안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

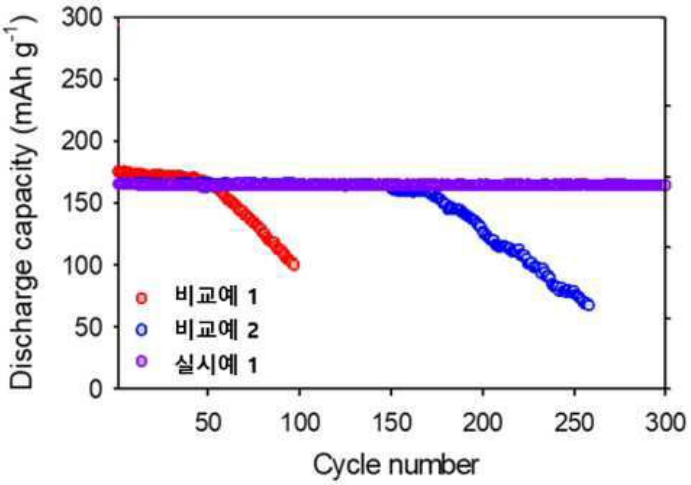
[0094] 정리하면, 본 발명의 일 양태에 따른 전해질은 리튬 금속과의 적합성이 매우 우수하여 리튬 금속을 음극으로 채용하였을 때 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성이 증가되고 전극 표면에 수지상(dendrite) 성장 및 가역 용량 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있고, 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 동시에, 본 발명의 일 양태에 따른 전해질은 디메톡시에탄 용매를 사용함에도 고전압에서의 안정성이 개선되어 4.0 V 이상 급의 전지에도 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0095] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

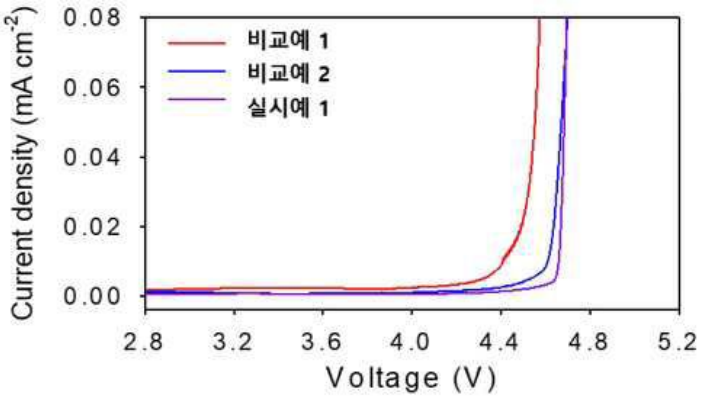
[0096] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

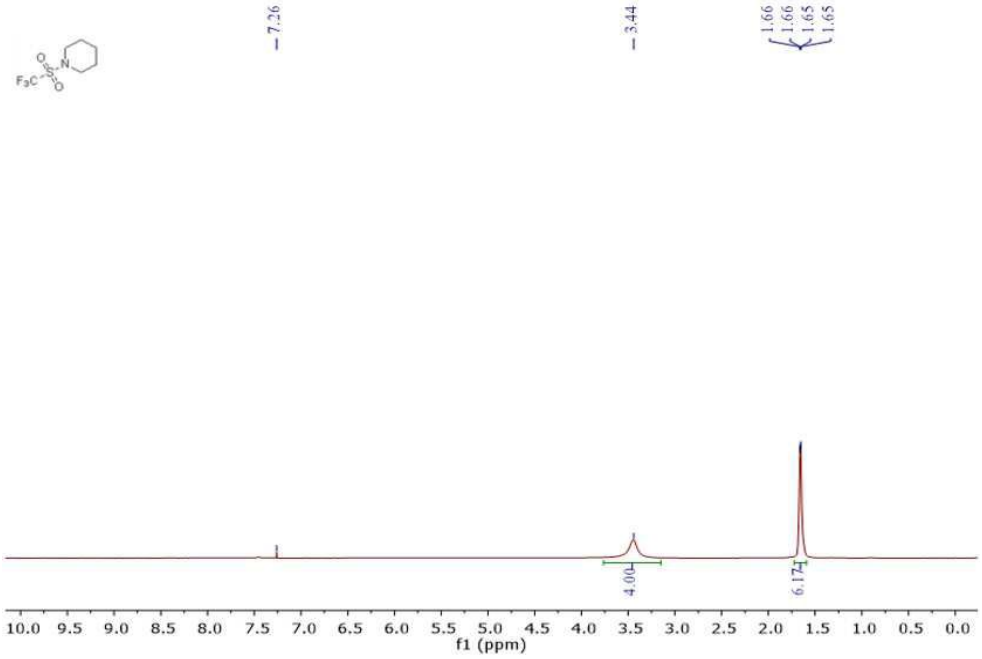
도면1


Discharge capacity (mAh g-1)
300
250
200
150
100
50
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면2


Current density (mA cm-2)
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
2.8
3.2
3.6
4.0
4.4
4.8
5.2
Voltage (V)
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면3


7.26
3.44
1.66
1.66
1.65
1.65
4.00
6.17
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
f1 (ppm)