



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0083084
(43) 공개일자 2022년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0172958
(22) 출원일자 2020년12월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이지용
경기도 성남시 분당구 정자일로 46, 207동 1002호(금곡동, 청솔마을화인아파트)
송종찬
경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 45, 1004동 1503호(원천동, 광고 호반베르디움)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

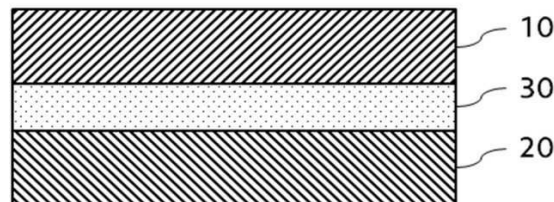
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 안정성이 향상된 리튬 금속 전지용 전해질

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 전지의 안정성을 향상시킬 수 있는 전해질에 관한 것이다. 구체적으로 상기 전해질은 유기 용매, 상기 유기용매와 다른 종류이고, 불소계 화합물을 포함하는 공용매 및 상기 유기용매에 비해 LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 값이 작은 첨가제를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

(72) 발명자

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이원준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김세훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이민영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

안영준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

유기용매;

상기 유기용매와 다른 종류이고, 불소계 화합물을 포함하는 공용매; 및

상기 유기용매에 비해 LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 값이 작은 첨가제를 포함하는 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 디메틸에테르(dimethyl ether), 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥소레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공용매는 상기 유기용매에 비해 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 값이 작은 것인 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공용매는 HOMO 값이 $-11 \text{ eV} \leq \text{HOMO} \leq -7.5 \text{ eV}$ 인 것인 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공용매는 1,1,2,2-tetrafluoroethyl -2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TTE), 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-1H,1H,5H-octafluoropentyl ether (TFOFE), fluoroethylene carbonate (FEC), bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether (BTFE), ethyl 4,4,4-trifluorobutyrates (ETFB), bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate (TFEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기용매와 공용매를 부피비 5:5 ~ 9:1로 포함하는 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 LUMO 값이 1.5eV 이하인 것인 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate, LiPO_2F_2), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6), 리튬디플루오로(옥살레이트)보레이트

(lithiumdifluoro(oxalate)borate, LiFOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 첨가제를 0.1중량% 내지 10중량% 포함하는 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

LiFSI, LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiCl, LiI 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 리튬염을 더 포함하는 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬염을 1.5mol/L 내지 3mol/L의 농도로 포함하는 전해질.

청구항 12

양극;

리튬 금속을 포함하는 음극;

분리막; 및

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 전해질을 포함하는 리튬 금속 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 음극 상에 보호막을 더 포함하고, 상기 보호막은 상기 첨가제의 환원 분해물을 포함하는 리튬 금속 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 환원 분해물은 리튬플루오라이드(LiF)를 포함하는 것인 리튬 금속 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 전지의 안정성을 향상시킬 수 있는 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지의 에너지밀도를 향상시키기 위해서는 양극과 음극의 에너지 밀도를 높여야 한다. 리튬 이온 전지(lithium ion battery)의 음극으로 사용되는 그래파이트(Graphite)는 현재 이론 용량에 가까운 성능을 나타내고 있기 때문에 그 이상 에너지 밀도를 높이는 것은 한계가 있다. 그에 따라 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지를 구현하기 위해 차세대 음극 소재를 개발하려는 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0003] 리튬 금속은 단위 중량당 용량이 약 3,860 mAh/g으로 매우 높고, 전기 화학 전위(-3.040 V vs. standard hydrogen electrode)가 매우 낮아 리튬 이차 전지의 음극에 사용하면 전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

[0004] 그러나 리튬 금속은 반응성이 매우 높기 때문에 전해액이 환원 분해되어 상기 리튬 금속의 표면에 피막이 형성된다. 불균일하고 이온 전도성 및 기계적 강도가 낮은 열화된 특성의 피막이 형성되면 전해액 고갈, 불균일한

리튬 전착에 의한 안정성 저하 등의 여러 가지 문제가 발행할 수 있다.

[0005] 따라서 안정한 피막 형성에 기여하는 전해액 소재의 개발은 리튬 금속 전지의 성공적인 개발에 핵심 요소이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0063591호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 4.0V 이상의 고전압에서 안정적으로 작동하는 리튬 금속 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 수명이 늘어난 리튬 금속 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은 유기용매, 상기 유기용매와 다른 종류이고, 불소계 화합물을 포함하는 공용매 및 상기 유기용매에 비해 LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 값이 작은 첨가제를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 유기용매는 디메틸에테르(dimethyl ether), 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥소레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 공용매는 상기 유기용매에 비해 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 값이 작은 것일 수 있다.

[0013] 상기 공용매는 HOMO 값이 $-11 \text{ eV} \leq \text{HOMO} \leq -7.5 \text{ eV}$ 인 것일 수 있다.

[0014] 상기 공용매는 1,1,2,2-tetrafluoroethyl -2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TTE), 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-1H,1H,5H-octafluoropentyl ether (TFOFE), fluoroethylene carbonate (FEC), bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether (BTFE), ethyl 4,4,4-trifluorobutyrate (ETFB), bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate (TFEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 전해질은 상기 유기용매와 공용매를 부피비 5:5 ~ 9:1로 포함할 수 있다.

[0016] 상기 첨가제는 LUMO 값이 1.5eV 이하인 것일 수 있다.

[0017] 상기 첨가제는 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate, LiPO_2F_2), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6), 리튬디플루오로(옥살레이트)보레이트(lithiumdifluoro(oxalate)borate, LiFOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 전해질은 상기 첨가제를 0.1중량% 내지 10중량% 포함할 수 있다.

[0019] 상기 전해질은 LiFSI , LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 리튬염을 더 포함할 수 있다.

[0020] 상기 전해질은 상기 리튬염을 1.5mol/L 내지 3mol/L의 농도로 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 양극, 리튬 금속을 포함하는 음극, 분리막 및 상기 전해질을 포

함할 수 있다.

[0022] 상기 음극 상에 보호막을 더 포함하고, 상기 보호막은 상기 첨가제의 환원 분해물을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 환원 분해물은 리튬플루오라이드(LiF)를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면 4.0V 이상의 고전압에서 안정적으로 작동하는 리튬 금속 전지를 얻을 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따르면 수명이 늘어난 리튬 금속 전지를 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 금속 전지를 도시한 것이다.

도 2a는 실시예2에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 측정한 결과이다.

도 2b는 비교예2에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 측정한 결과이다.

도 3a는 실시예3에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 측정한 결과이다.

도 3b는 비교예3에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 측정한 결과이다.

도 4는 실시예3 및 비교예3에 따른 리튬 금속 전지를 선형주사전압전류측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0029] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0030] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0031] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 금속 전지를 도시한 단면도이다. 상기 리튬 금속 전지는 양극(10), 음극(20), 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치하는 분리막(30) 및 상기 양극(10), 음극(20) 및 분리막(30)에 함침된 전해질(미도시)을 포함한다.
- [0034] 상기 전해질은 유기용매, 공용매, 첨가제 및 리튬염을 포함한다.
- [0035] 상기 유기용매는 디메틸에테르(dimethyl ether), 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥소레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 유기용매로 상기 리튬염에 대한 해리 능력이 높고, 리튬 금속에 대한 반응성이 낮은 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0036] 상기 공용매는 상기 유기용매와 다른 종류의 것으로서, 불소계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 공용매는 상기 유기용매에 비해 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 값이 작은 것이고, 구체적으로 HOMO 값이 $-11 \text{ eV} \leq \text{HOMO} \leq -7.5 \text{ eV}$ 인 것일 수 있다. 상기 공용매의 HOMO 값이 상기 유기용매보다 낮기 때문에 고전압에서 리튬 금속 전지의 안정성이 향상된다.
- [0038] 상기 공용매는 1,1,2,2-tetrafluoroethyl -2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TTE), 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-1H,1H,5H-octafluoropentyl ether (TFOFE), fluoroethylene carbonate (FEC), bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether (BTFE), ethyl 4,4,4-trifluorobutyrate (ETFB), bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate (TFEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 전해질은 상기 유기용매와 공용매를 부피비 5:5 ~ 9:1로 포함할 수 있다. 상기 부피비가 상기 범위 미만이면 불소계 화합물을 포함하는 공용매의 함량이 낮아져 리튬 금속인 음극의 표면에 불소 성분의 보호막이 충분히 형성되지 않을 수 있다. 반면에 상기 부피비가 상기 범위를 초과하면 상기 보호막이 과하게 형성되어 전착 과전압이 증가하고, 그에 따라 전지의 수명이 감소할 수 있다.
- [0040] 상기 첨가제는 음극인 리튬 금속의 표면에 안정적인 보호막을 형성하기 위한 것으로서, 상기 보호막이 형성됨에 따라 수지상 리튬이 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0041] 상기 첨가제는 상기 유기용매에 비해 LUMO(Lowest occupied molecular orbital) 값이 작은 것일 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제는 LUMO 값이 1.5eV 이하인 것일 수 있다. 상기 첨가제의 LUMO 값의 하한치는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 0.5 eV 이상, 또는 0 eV 이상, 또는 -0.5 eV 이상일 수 있다. 상기 첨가제의 LUMO 값이 상기 유기용매보다 낮기 때문에 상기 첨가제가 우선적으로 리튬 금속의 표면에서 환원되어 보호막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 보호막의 형성에 따라 추가적인 유기용매의 분해를 억제할 수도 있다.
- [0042] 상기 첨가제는 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate, LiPO_2F_2), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6), 리튬디플루오로(옥살레이트)보레이트(lithiumdifluoro(oxalate)borate, LiFOB) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 전해질은 상기 첨가제를 0.1중량% 내지 10중량%로 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 상기 범위 미만이면 보호막을 충분하게 형성할 수 없어 목적하는 효과를 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하면 보호막이 필요 이상으로 두껍게 형성되어 전지 내의 저항이 높아질 수 있다.
- [0044] 상기 리튬염은 LiFSI , LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 전해질은 상기 리튬염을 1.5mol/L 내지 3mol/L의 농도로 포함할 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 리튬 금속의 가역성이 떨어지며 리튬 이온과 용매화를 하지 않는 프리솔벤트(free-solvent)가 생성되어 리튬 금속의 표면에서 부반응이 일어날 수 있다. 상기 부반응에 의해 생성된 분해산물은 지속적으로 축적되므로 리튬의 이용률이 떨어질 수 있다. 반면에 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 초과하면 전해질의 점도가 높

아저 전지 저항이 증가하고 전지의 출력 특성이 떨어질 수 있다.

[0046] 상기 양극(10)은 양극 활물질, 바인더, 도전재 등을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 양극 활물질은 LiCo_2 , LiNiCoMnO_2 , LiNiCoAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_4 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 다만, 상기 양극 활물질의 종류가 이에 한정되는 것은 아니고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 것이라면 어떠한 것도 더 포함할 수 있다.

[0048] 상기 바인더는 상기 양극 활물질의 입자들을 부착하는 구성이다. 상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 상기 도전재는 상기 양극(10)에 도전성을 부여하기 위한 구성이다. 상기 도전재는 상기 양극(10) 내에서 화학적 변화를 일으키지 않으면서 전자를 전도할 수 있는 것이라면 어떠한 것도 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유를 포함할 수 있다. 또한, 상기 바인더는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 포함할 수도 있다.

[0050] 상기 음극(20)은 리튬 금속, 또는 리튬 금속의 합금을 포함할 수 있다.

[0051] 상기 리튬 금속의 합금은 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Sn 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 금속의 합금을 포함할 수 있다.

[0052] 상기 분리막(30)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 분리막은 2층 이상의 다층막일 수도 있다.

[0053] 상기 음극(20)의 표면에는 보호막(미도시)이 형성되어 있을 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따르면 전술한 유기용매, 공용매, 첨가제 및 리튬염을 포함하는 전해질을 사용하여 리튬 금속 전지를 제조한 뒤, 이에 대한化成충방전 공정을 실시하여 상기 음극(20)의 표면에 상기 공용매 및 첨가제로부터 기인하는 보호막을 형성할 수 있다.

[0054] 상기 보호막은 고전압에서 상기 리튬 금속 전지의 산화 안정성을 향상시키고, 수지상 리튬의 성장을 억제하며, 음극(20)과 분리막(30)의 계면을 안정화할 수 있다.

[0055] 상기 보호막은 이에 한정되는 것은 아니나, 리튬플루오라이드(LiF) 등을 포함할 수 있다.

[0057] 이하 실시예를 통해 본 발명의 다른 형태를 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 제조예

[0060] 유기용매인 1,2-디메톡시에테인을 공용매인 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-1H,1H,5H-octafluoropentyl ether (TFOFE)와 8:2의 부피비로 혼합하였다. 이에 리튬염인 LiFSI 를 2.5M의 농도가 되도록 투입하고, 첨가제인 리튬디플루오로포스페이트(LiPO_2F_2)를 0.3중량%가 되도록 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0062] 비교제조예

[0063] 첨가제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예와 동일하게 전해질을 제조하였다.

[0065] 실시예1 - Li/Cu 하프셀

[0066] 약 $100\mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 구리 호일 집전체에 압연하여 음극을 제조하였다. 양극은 약 $20\mu\text{m}$ 두께의 구리 호일을 사용하였고, 상기 음극과 양극 사이에 폴리에틸렌 소재의 분리막을 삽입하여 일련의 적층체를 얻었다. 상

기 적층체에 상기 제조예의 전해질을 약 $40\mu\text{l}$ 주입하였다. 상기 적층체를 압축하여 2032 코인 타입 셀의 리튬 금속 전지를 얻었다.

[0068] 실시예2 - Li/Li 대칭 셀

[0069] 양극으로 약 $100\mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0071] 실시예3 - Li/NMC 풀셀

[0072] 약 $45\mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 구리 호일 집전체에 압연하여 음극을 제조하였다. 양극 활물질로 LiNiCoMnO_2 을 포함하는 양극을 제조하였다. 그 외에는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0074] 비교예1

[0075] 비교제조예에 따른 전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0077] 비교예2

[0078] 비교제조예에 따른 전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예2와 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0080] 비교예3

[0081] 비교제조예에 따른 전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예3과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[0083] 실험예1

[0084] 실시예1 및 비교예1에 따른 리튬 금속 전지의 전착/탈리 효율을 하기 기준에 따라 평가하였다. 그 결과는 표 1과 같다.

[0085] - 전착/탈리 효율: 평가 조건은 전류밀도 (current density)는 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고, 비용량 (energy density)은 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 하였다.

[0086] 실시예2 및 비교예2에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 하기 기준에 따라 평가하였다. 그 결과는 표 1, 도 2a 및 도 2b와 같다.

[0087] - 수명 평가: 화성 공정으로 전류밀도 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 비용량 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 1회 충방전을 한 뒤, 전류밀도 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 비용량 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 3회 충방전을 하였다. 이후 본 절차로 전류밀도 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 비용량 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 충방전을 진행하였다. 초기 용량 대비 80%의 용량 유지율을 보일 때까지를 수명으로 보았다.

[0088] 실시예3 및 비교예3에 따른 리튬 금속 전지의 수명을 하기 기준에 따라 평가하였다. 그 결과는 표 1, 도 3a 및 도 3b와 같다.

[0089] - 수명 평가: 화성 공정으로 리튬 금속 전지를 0.1C로 3회 충방전 하였다. 이후 본 절차로 전류밀도 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 전극 로딩량 $26.6\text{mg}/\text{cm}^2$, 컷오프 (cut-off) 전압 3.0 ~ 4.2 V에서 충방전을 진행하였다. 초기 용량 대비 80%의 용량 유지율을 보일 때까지를 수명으로 보았다.

표 1

[0090]	Li/Cu 하프셀 전착/탈리 효율[%]	실시예1	91.4%
		비교예1	76.0%
	Li/Li 대칭셀 수명 평가[회수]	실시예2	114회
		비교예2	94회
	Li/NMC 풀셀 수명 평가[회수]	실시예3	150회
		비교예3	92회

표 1을 참조하면, 실시예1에 따른 Li/Cu 하프셀은 전착/탈리 효율이 91.4%에 달한다. 또한, 평균 효율이 99.0%로 진행되었다. 따라서 상기 실시예1에 따른 리튬 금속 전지는 초기에 리튬 금속의 표면에 안정적으로 보호막이 형성되었고, 이후 리튬의 전착/탈리가 반복되는 과정에서도 상기 보호막이 깨지지 않고 안정적으로 유지되었음을 알 수 있다.

표 1, 도 2a를 참조하면, 실시예2에 따른 Li/Li 대칭셀은 수명이 114회에 달한다. 특히, 도 2a와 같이 과전압 100mV 이내로 안정한 사이클의 계형을 보인다. 결과적으로 실시예2에 따른 리튬 금속 전지는 리튬 금속의 표면에 안정한 보호막이 형성되어 수명이 늘어났음을 알 수 있다.

표 1 및 도 3a를 참조하면, 실시예3에 따른 Li/NMC 풀셀은 수명이 150회에 달한다. 도 3b의 비교예3에 비해 훨씬 향상된 수명 특성을 보인다.

실험예2

실시예3 및 비교예3에 따른 리튬 금속 전지를 선형주사전압전류측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 분석하여 고전압에서의 안정성을 평가하였다. 대조군은 공용매와 첨가제를 넣지 않은 전해질을 사용한 리튬 금속 전지이다. 그 결과는 도 4와 같다.

도 4를 참조하면, Onset 포인트가 대조군, 비교예3 및 실시예3으로 점점 더 높은 전압에서 나타난다. 따라서 실시예3에 따른 리튬 금속 전지는 4.0V 이상의 고전위에서 산화 안정성이 높다는 것을 알 수 있다.

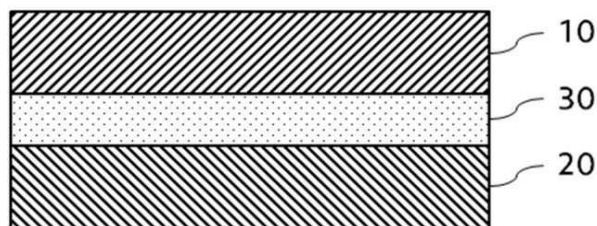
이상으로 본 발명의 실험예 및 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실험예 및 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 포함된다.

부호의 설명

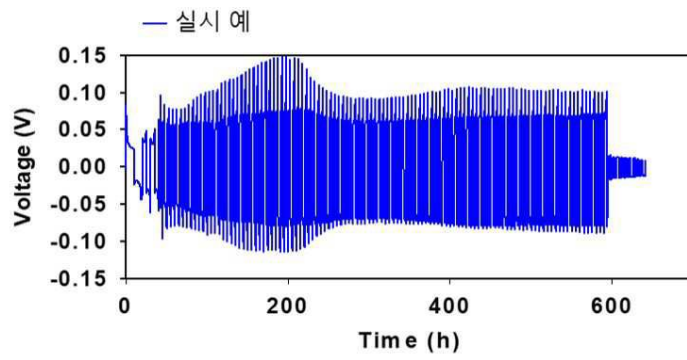
10: 양극 20: 음극 30: 분리막

도면

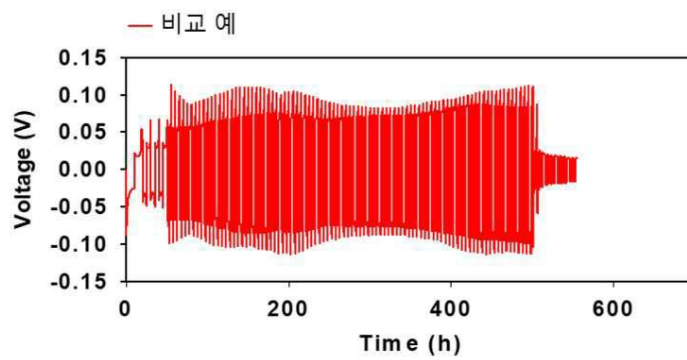
도면1



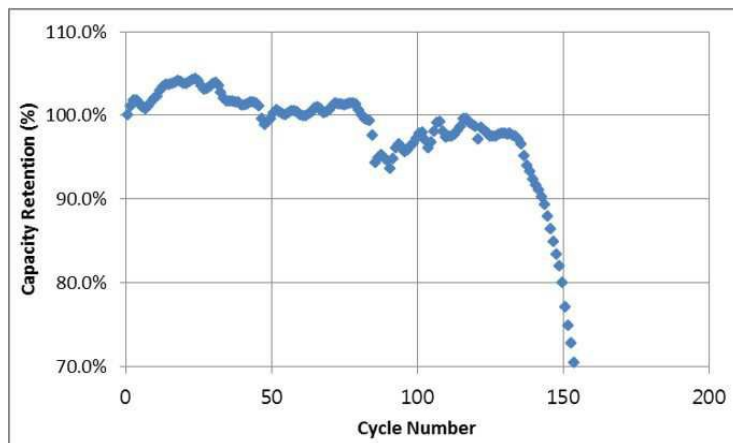
도면2a



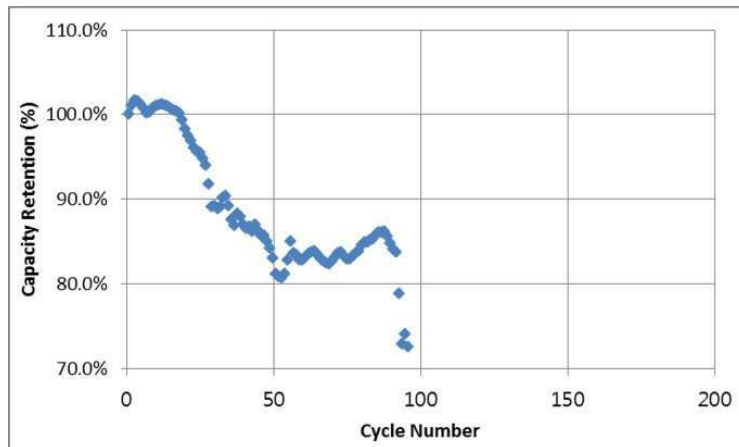
도면2b



도면3a



도면3b



도면4

