



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043533
(43) 공개일자 2023년03월31일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 4/134</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0567</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0126526
 (22) 출원일자 2021년09월24일
 심사청구일자 2021년09월24일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 최남순
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김세훈
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|--|---|

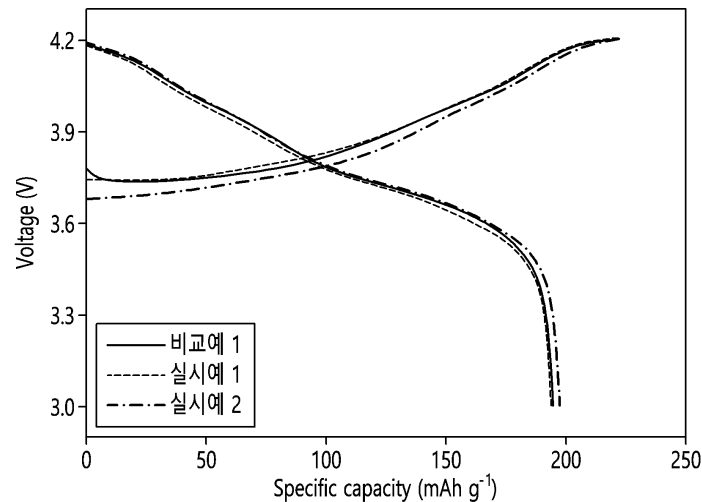
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP), 리튬 나이트레이트(LiNO₃) 및 금(Au) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

(72) 발명자

송채은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정아

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711128371

과제번호 2021M1A2A2038148

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)

연구과제명 전기도금 리튬전극의 계면 안정화를 위한 인비보 보호막 형성 및 전지의 장수명 확보가 가능한 고농축 이온성 전해질 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국과학기술원

연구기간 2020.12.27 ~ 2021.12.26

명세서

청구범위

청구항 1

리튬염;

글라임계 용매; 및

리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP), 리튬 나이트레이트(LiNO₃) 및 금(Au) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기능성 첨가제;

를 포함하는,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬염은,

LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬염의 농도는,

2 M 내지 3M 인 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 글라임계 용매는,

1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는,

0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 금(Au) 화합물은,
 AuBr_3 , AuCl_3 , AuI , AuCl , AuCN , Au_2S , Au_2S_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ 및 AuNO_3 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함
하는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 금(Au) 화합물은,
0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 리튬 나이트레이트(LiNO_3)는,
1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 포함되는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 금(Au) 화합물은,
1 : 0.01 내지 1 : 1의 중량비로 포함되는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 리튬 금속 이차전지용 전해질은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시키
는 것이고,
상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은,
 Au , LiF 및 LiN_3 중 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상 다중층(SEI multi-layer)을 형성시키는 것이고,

상기 고체 전해질 중간상 다중층은,

Au를 포함하는 제1 피막; LiF를 포함하는 제2 피막; 및 LiN_3 를 포함하는 제3 피막;으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 피막을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 12

양극;

리튬 금속 음극;

이온 투과성 분리막; 및

제1항의 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;

을 포함하는,

리튬 금속 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 리튬 금속 음극의 두께는,

10 μm 내지 100 μm 인 것인,

리튬 금속 이차전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 양극은,

하이 니켈(high-Ni), 니켈(Ni), 리튬(Li) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지.

청구항 15

제12항에 있어서,

작동 전압이 4.0 V 이상인 것인,

리튬 금속 이차전지.

청구항 16

제12항의 리튬 금속 이차전지를 포함하는, 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나의, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 금속 음극은 낮은 전기화학적 환원 전위(-3.040 V vs standard hydrogen electrode)를 가지며, 3,860 mAh/g의 높은 단위 중량 당 용량을 갖는 음극 소재로, 흑연 음극을 사용하던 리튬 이온 전지의 단위 중량당/부피당 에너지 밀도를 크게 향상시킬 차세대 이차 전지용 음극으로 주목받고 있다.

[0004] 그러나 리튬 금속 음극은 낮은 화학적 안정성을 가지고 있으며, 이로 인해 전해질과 리튬 금속 음극 사이 계면에서 전해질이 닿는 순간 전해질의 환원 분해가 발생하여 리튬 금속 음극 계면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 SEI 층이 불균일하고 낮은 이온 전도성 및 낮은 기계적 강도와 같은 열화된 특성을 갖는 경우, 반복적인 SEI 붕괴로 인한 전해액 고갈 및 불균일한 리튬 전착으로 인한 안정성 문제가 발생하게 되며, 궁극적으로 리튬 금속 전지의 성능 열화를 초래하게 된다. 이에 따라 리튬 금속 음극의 상용화를 위해서는 안정적인 SEI를 형성할 수 있는 전해질 소재의 개발이 필수적이다.

[0005] 특히, 현재 리튬 금속 음극을 적용하는 대부분의 연구가 바람직한 계면 형성에 집중하기 보다는 두꺼운 리튬 금속을 적용하고 있어, 리튬 금속 음극이 가지는 단위 부피당/중량당 고에너지 밀도의 이점을 충분히 이용하지 못하는 한계를 보이고 있다.

[0006] 따라서, 얇은 박막 전극에서도 바람직한 계면을 형성하고 우수한 성능을 보여줄 수 있는 전해질 개발이 필요하다.

[0007] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 리튬 금속 음극 표면 특히, 얇은 박막의 리튬 금속 음극 표면에 안정적인 계면을 형성시킴으로써, 리튬 금속 전지의 우수한 성능을 확보할 수 있는 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP), 리튬 나이트레이트(LiNO₃) 및 금(Au) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기능성 첨가제;를

포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 제공한다.

- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염의 농도는, 2 M 내지 3M 인 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 금(Au) 화합물은, AuBr_3 , AuCl_3 , AuI , AuCl , AuCN , Au_2S , Au_2S_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ 및 AuNO_3 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 금(Au) 화합물은, 0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 리튬 나이트레이트(LiNO_3)는, 1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 금(Au) 화합물은, 1 : 0.01 내지 1 : 1의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, Au, LiF 및 LiN_3 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상 다중층(SEI multi-layer)을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상 다중층은, Au를 포함하는 제1 피막; LiF를 포함하는 제2 피막; 및 LiN_3 를 포함하는 제3 피막;으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 피막을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속 음극; 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극의 두께는, 10 μm 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은, 하이 니켈(high-Ni), 니켈(Ni), 리튬(Li) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지는, 작동 전압이 4.0 V 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 리튬 금속 이차전지를 포함하는, 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나의, 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 기능성 첨가제를 도입함으로써, 리튬 금속 음극 표면에 고이온 전도성 및 고강도 특성을 갖는 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시켜 리튬 금속 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 또한, 리튬 금속 음극 표면에서 전해질과의 부반응을 억제함과 동시에, 양극과 전해질 간의 부반응도 억제함으로써 리튬 금속 이차전지의 우수한 성능을 확보할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 박막 형태의 리튬 금속 음극을 사용하여 고에너지 밀도 구현이 가능하며, 전해액을 통해 리튬 금속 음극 계면 안정성을 확보함으로써 우수한 성능 및 수명 특성을 갖는 효과가

있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 화성 충·방전 그래프이다.
- 도 2는, 실시예 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 싸이클 방전 용량 그래프이다.
- 도 3은, 실시예 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 쿨롱 효율 그래프이다.
- 도 4는, 실시예 2 및 비교예 1 전해질 조성을 사용한 Li|Li 대칭 셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질 조성을 사용한 Li|Cu 셀의 초기 효율 그래프이다.
- 도 6은, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질 조성을 사용한 Li|Cu 셀에서 리튬 전착 후의 SEM 표면 모폴로지 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 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, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0037] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0038] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속" 된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0039] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0041] 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP), 리튬 나이트레이트(LiNO₃) 및 금(Au) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 제공한다.
- [0042] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 리튬 금속 음극 표면에 리튬 친화성, 고이온 전도성 및 고강도 특성을 갖는 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시킴으로써, 전해액과 리튬 금속 간의 부반응 및 수지상 리튬 형성을 억제하며, 이를 통해 리튬 금속 이차전지의 고에너지 밀도화를 구현하고 수명 특성을 향상시킬 수

있다.

- [0043] 여기서, 상기 전해액과의 부반응은 리튬 금속 음극 표면에서의 상기 전해액의 비가역적 분해 반응을 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 리튬염은, 용해도나 이온 전도도가 우수하여 이차전지의 작동 과정에서 저항이 적게 발생하며, 고농도의 리튬염을 사용할 경우 환원 안정성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 금속과 전해액 사이의 상호 작용을 감소시킴으로써 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염의 농도는, 2 M 내지 3M 인 것일 수 있다.
- [0048] 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 고농도의 리튬염을 포함하는 특징이 있으며, 이를 통해 전해액의 전도도를 높일 수 있을 뿐만 아니라 전해액 내 환원성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 금속과 전해액 사이의 상호작용을 감소시켜 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0049] 또한, 일반적으로 리튬염이 고농도로 포함될 경우 전해액의 점도가 증가되어 리튬 이온의 이동성이 감소되고 사이클 초기부터 과전압이 걸리는 문제점이 발생할 수 있으나, 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은 고농도의 리튬염 및 기능성 첨가제 도입으로 인한 점도 상승에도 불구하고, 리튬 금속 음극 표면에 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)층을 통해 초기 과전압을 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0051] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물 중, 60 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0053] 바람직하게는, 70 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 80 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 글라임계 용매는, 리튬 금속 이차전지의 충방전 과정 중 환원 등에 의한 분해가 적은 특징이 있고, 전해액의 점도를 낮출 수 있으며 전해액 내 리튬 이온의 이동을 용이하게 할 수 있는 특징이 있다.
- [0055] 상기 글라임계 용매는, 다른 유기용매와 비교하여 상대적으로 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 가짐으로써, 우선적으로 리튬 금속 음극에 환원 분해되어 리튬 금속 음극 표면에 안정적이고 균일한 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킬 수 있으며, 추가적인 전해액 분해를 억제할 수 있다.
- [0056] 일례로, 상기 1,2-디메톡시에탄(DME)을 용매로 사용할 경우 리튬 금속 음극 표면에 안정한 고체 전해질 중간상(SEI)층이 형성될 수 있다.
- [0057] 1,2-디메톡시에탄(DME)의 경우 높은 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 준위로 인해 4.0 V 이상에서 구동되는 전지서 주용매로 적용하기에 어려움이 있으며, 이를 해결하기 위해 전해질을 고농도화하여 내부에 FREE한 DME의 양을 줄이는 연구 등이 수행된 바 있으나 한계를 나타냈다.
- [0058] 본 발명에 따른 전해질 조성물은, 기능성 첨가제를 도입함으로써, DME 용매의 4.0 V 이상에서 구동되는 고전압 전지에서 양극과의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있으며, 이를 통해 상기 언급한 문제점을 해결할 수 있는 특징을 가지고 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물에 있어서 상기 기능성 첨가제는, 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP), 리튬 나이트레이트(LiNO_3) 및 금(Au) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나

이상을 포함한다.

- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 글라임계 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 기능성 첨가제는, 글라임계 용매보다 낮은 LUMO 에너지를 가짐으로써, 우선적으로 리튬 금속 음극 표면에 환원 분해되어 안정적이고 균일한 피막을 형성시킬 수 있으며, 추가적인 전해액 분해를 억제할 수 있다.
- [0063] 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP)는, 플루오르화 첨가제로서, 리튬 금속 음극 표면에 LiF 기반의 안정적이고 고강도를 갖는 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킬 수 있으며, 수지상 리튬 형성을 억제할 수 있다.
- [0064] 상기 리튬 나이트레이트(LiNO₃)는, 리튬 금속 음극 표면에 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)층에 N 원소를 통한 고이온 전도성을 부여할 수 있으며, 수지상 리튬 형성을 억제할 수 있다.
- [0065] 상기 금(Au) 화합물은, 리튬 금속 음극 표면에 리튬 친화적인 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킴으로써 리튬의 전착을 용이하게 할 수 있다.
- [0066] 리튬 금속 이차전지에 있어서, 리튬 금속 계면에 수지상 리튬 형성을 억제하기 위해서는 고강도 뿐만 아니라 균일한 리튬 전착이 요구되며, 이를 위해 높은 이온 전도성을 갖는 피막이 필요하다.
- [0067] 또한, 고에너지밀도 이차전지를 실현하기 위해서는 얇은 리튬 금속 음극을 사용하는 것이 필수적인데, 박막 리튬 금속을 사용할 경우 반응에 참여하지 않는 잔여 리튬 금속의 양이 감소하기 때문에 높은 전착/탈리 가역성이 수명 성능 발현에 직접적인 영향을 미친다.
- [0068] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 기능성 첨가제를 통해 리튬 금속 음극 표면에 고강도 및 고이온 전도도를 갖는 고체 전해질 중간상층을 형성시킴으로써, 리튬 금속 음극 계면에서 수지상 리튬 형성을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 리튬 금속 이차전지의 고에너지 밀도화가 가능한 특징을 갖는다.
- [0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0071] 바람직하게는, 0.01 중량% 내지 8 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.05 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0072] 만일, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 리튬 금속 표면에 피막을 형성하지 못하여 전해액과의 부반응 및 수지상 리튬 형성을 억제하지 못할 수 있고, 초기 작동 시 모두 소모됨에 따라 충방전 또는 장기 보존 시 수명 열화가 발생할 수 있다.
- [0073] 반면, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 리튬 금속 표면에 과도한 양의 피막이 형성됨에 따라 리튬 이온이 이동하는데 저항으로 작용할 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP)는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 중, 0.1 중량% 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.
- [0076] 바람직하게는, 0.5 중량% 내지 2 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.5 중량% 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.8 중량% 내지 1.2 중량%로 포함될 수 있다.
- [0077] 만일, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP)의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 리튬 금속 음극 표면에 LiF 기반의 고체 전해질 중간상(SEI)층이 형성되지 않아 수지상 리튬 형성이 증가될 수 있다.
- [0078] 반면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP)의 함량이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 리튬 금속 음극 표면에 LiF 기반의 피막이 두껍게 형성되어 리튬 금속 이차전지의 성능을 저하시킬 수 있다.
- [0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 나이트레이트(LiNO₃)는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 중, 2 중량% 내지 8 중량%로 포함될 수 있다.
- [0080] 바람직하게는, 2 중량% 내지 7 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 3 중량% 내지 7 중량%로 포함될 수

있으며, 더욱 더 바람직하게는, 4 중량% 내지 6 중량%로 포함될 수 있다.

- [0081] 만일, 상기 리튬 나이트레이트(LiNO_3)의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 리튬 금속 음극 표면에 형성된 피막의 이온 전도도가 저하될 수 있다.
- [0082] 반면, 상기 리튬 나이트레이트(LiNO_3)의 함량이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 전해질 조성물의 산화 안정성을 저하시킬 수 있다. 이는 리튬 나이트레이트 자체가 높은 HOMO 에너지로 인해 산화안정성이 좋지 않기 때문이다. 또한, 리튬 나이트레이트로부터 생성된 리튬 금속 이차전지 음극 표면의 Li_3N 피막은 전해액 내 수분과 반응하여 반응성 NH_3 를 생성시키므로, 적정량의 리튬 나이트레이트가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0084] 일 실시형태에 따르면, 상기 금(Au) 화합물은, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 중, 0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.
- [0085] 바람직하게는, 0.01 중량% 내지 0.08 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.03 중량% 내지 0.08 중량%로 포함될 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.04 중량% 내지 0.06 중량%로 포함될 수 있다.
- [0086] 상기 각 첨가제의 함량 범위는, 리튬 금속 음극 표면에 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)층의 리튬 친화성 및 고이온 전도성을 확보하고, 수지상 리튬 형성 억제 및 전해액과의 부반응 억제 기능을 확보하기 위한 최적 범위일 수 있다.
- [0087] 즉, 각 기능성 첨가제가 상기 함량 범위 내로 포함됨으로써, 리튬 금속 음극 표면에 리튬 친화적 특성, 고이온 전도성 및 고강도 특성이 최적화된 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킬 수 있다.
- [0089] 일 실시형태에 따르면, 상기 금(Au) 화합물은, AuBr_3 , AuCl_3 , AuI , AuCl , AuCN , Au_2S , Au_2S_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ 및 AuNO_3 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 금(Au) 화합물은, AuBr_3 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0090] 상기 금(Au) 화합물은, 금 양이온을 기반으로 한 첨가제로 리튬 금속 음극 표면에 Au 기반의 피막을 형성시키는 기능을 수행한다.
- [0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 금(Au) 화합물은, 전체 리튬 금속 이차전지용 전해질 중, 0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 0.01 중량% 내지 0.08 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.03 중량% 내지 0.08 중량%로 포함될 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.04 중량% 내지 0.06 중량%로 포함될 수 있다.
- [0093] 만일, 상기 금 화합물의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 리튬 금속 음극 표면에 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)층의 리튬 친화적 특성이 저하되거나, 리튬 친화적인 피막이 형성되지 않아 리튬의 안정적인 전착 및 탈리 반응이 일어나지 않을 수 있으며, 이로 인해 리튬 금속 이차전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [0094] 반면, 상기 금 화합물의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 전해액의 점도를 향상시킴으로써 초기 과전압을 발생시킬 수 있고, 반응 과잉으로 인해 리튬 금속 이차전지의 작동이 정상적으로 이루어지지 않을 수 있으며, 부생성물로 인해 리튬 금속 음극 표면에 형성된 고체 전해질 중간상(SEI)층을 파괴시킬 수 있다.
- [0095] 일례로, 금 화합물인 AuBr_3 가 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, Br 의 함량이 많이 증가하여 Br_2 가 셀 내부에서 형성될 가능성이 커지고, Br_2 는 전지 내부의 SEI/CEI를 파괴할 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 리튬 나이트레이트(LiNO_3)는, 1 : 0.1 내지 1 : 10의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0098] 바람직하게는, 1 : 1 내지 1 : 8의 중량비로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 3 내지 1 : 7의 중량비로 포함되는 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 4 내지 1 : 6의 중량비로 포함되는 것일 수 있

다.

- [0099] 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 리튬 나이트레이트(LiNO₃)의 중량비는, 리튬 금속 전극 표면에 수지상 리튬을 억제할 수 있는 안정적인 LiF 기반의 피막 및 이온 전도성을 향상시킬 수 있는 LiN₃ 기반의 피막이 최적 비율로 형성되게 함으로써, 리튬 금속 이차전지의 수명 특성을 극대화할 수 있는 범위에 해당할 수 있다.
- [0101] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 금(Au) 화합물은, 1 : 0.01 내지 1 : 1의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0102] 바람직하게는, 1 : 0.01 내지 1 : 0.08의 중량비로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 0.03 내지 1 : 0.07의 중량비로 포함되는 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 0.04 내지 1 : 0.06의 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [0103] 상기 리튬 디플루오로비스(옥살레이트) 포스페이트(LiDFBP) 및 상기 금(Au) 화합물의 중량비는, 리튬 금속 전극 표면에 수지상 리튬을 억제할 수 있는 안정적인 LiF 기반의 피막 및 리튬 전착을 용이하게 하는 리튬 친화적인 Au 기반의 피막이 최적 비율로 형성되게 함으로써, 리튬 금속 이차전지의 수명 특성을 극대화할 수 있는 범위에 해당할 수 있다.
- [0105] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, Au, LiF 및 LiN₃ 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0106] 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, Au, LiF 및 LiN₃ 중 하나 이상을 포함함으로써, 리튬 금속 음극 표면에 리튬 친화성, 고이온 전도성 또는 고강도 특성이 부여된 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킬 수 있다.
- [0107] 일 실시형태에 따르면, 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, Au, LiF 및 LiN₃를 모두 포함할 수 있다. 상기 Au, LiF 및 LiN₃를 모두 포함하는 고체 전해질 중간상(SEI)층은, 리튬 친화성, 고이온 전도성 및 고강도 특성을 갖는 특징이 있다.
- [0108] 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, Au, LiF 및 LiN₃ 중 하나 이상을 포함하는 단일층 또는 복수개의 층 즉, 다중층일 수 있다.
- [0109] 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층이 단일층일 경우, Au, LiF 및 LiN₃ 중 하나 이상을 포함하는 단일층이거나, Au를 포함하는 피막, LiF를 포함하는 피막 및 LiN₃를 포함하는 피막 중 하나 이상이 복합적으로 형성된 형태의 단일층일 수 있다.
- [0110] 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, 고강도 및 고이온 전도도를 가짐으로써 전해액의 추가적인 분해를 억제하고, 리튬 금속 음극 계면에 수지상 리튬 형성을 억제한다. 이는, 리튬 금속 이차전지의 수명 특성을 향상시키며, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 극대화하여 리튬 금속 이차전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 리튬 금속 이차전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상 다중층(SEI multi-layer)을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상 다중층은, Au를 포함하는 제1 피막; LiF를 포함하는 제2 피막; 및 LiN₃를 포함하는 제3 피막;으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 피막을 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 상기 제1 피막, 제2 피막 및 제3 피막은, 서로 적층된 형태로 다중층을 이룰 수 있으며, 적층 순서는 제한되지 않는다.
- [0114] 또한, 상기 제1 피막, 제2 피막 및 제3 피막은, 단일층 내에 복합적으로 존재할 수 있다.
- [0115] 상기 제1 피막은, Au를 포함하는 피막으로, 리튬 친화적(lithiophilic)인 특성을 가지며, 리튬 금속 음극 표면

에서 리튬의 전착을 용이하게 하여 리튬 금속 이차전지의 초기 과전압을 억제할 수 있다. 또한, 리튬 금속 음극 표면에 리튬이 균일하고 밀도 높게 전착될 수 있게 함으로써, 수지상 리튬의 형성을 억제하여 리튬 금속 이차전지의 초기 효율을 상승시킬 수 있다.

- [0116] 상기 제2 피막은, LiF를 포함하는 피막으로, 수지상 리튬의 형성을 억제할 수 있는 특성을 가져, 리튬 금속 이차전지의 성능 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0117] 상기 제3 피막은, LiN₃를 포함하는 피막으로, 이온 전도성을 향상시키는 특성을 가져, 리튬 금속 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0118] 상기 제1 피막, 상기 제2 피막 및 상기 제3 피막은, 리튬 금속 음극 표면에서 전해액과의 부반응을 억제할 뿐만 아니라, 리튬 금속 이차전지 양극과 전해액 사이의 부반응 또한 억제할 수 있다.
- [0119] 상기 고체 전해질 중간상 다중층은, 상기 제1 피막, 상기 제2 피막 및 상기 제3 피막 중 하나 이상의 피막을 포함함으로써, 리튬 금속 이차전지의 성능 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0120] 일 실시형태에 따르면, 상기 고체 전해질 중간상 다중층은, 상기 제1 피막, 상기 제2 피막 및 상기 제3 피막을 모두 포함함으로써, 리튬 금속 이차전지의 성능 및 수명 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0122] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속 음극; 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.
- [0123] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극의 두께는, 10 μm 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0124] 상기 리튬 금속 음극의 두께가 상기 범위 미만일 경우 리튬 금속 이차전지의 수명이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 에너지 밀도가 낮아지고, 리튬 이온 이동성이 저하될 수 있다.
- [0125] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극의 두께는, 10 μm 내지 80 μm , 10 μm 내지 60 μm 또는 10 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 바람직하게는, 10 μm 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0126] 상기 리튬 금속 음극은, 상기 두께 범위의 박막 형태로 적용됨으로써, 리튬 금속 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0127] 또한, 박막 형태의 리튬 전극 표면에 상기 전해액을 통한 고체 전해질 중간상(SEI)층이 형성됨으로써, 우수한 계면 안정성을 확보할 수 있다.
- [0128] 즉, 상기 리튬 금속 이차전지는, 박막 형태의 리튬 금속 음극을 사용하여 리튬 금속이 갖는 단위 부피당(또는 중량당) 고에너지 밀도의 이점을 충분히 이용하면서, 전해액을 통해 고이온 전도도, 고강도 및 리튬 친화적 특성을 갖는 고체 전해질 중간상(SEI)층을 형성시킴으로써, 에너지 밀도 및 수명 특성이 현저히 향상되는 효과를 갖는다.
- [0130] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은 하이 니켈(high-Ni), 니켈(Ni, 리튬(Li) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0131] 상기 하이 니켈(high-Ni)은, 니켈 함량이 80%인 양극재를 의미한다.
- [0132] 상기 양극재는, LiNi_wCo_xMn_yO₂(w+x+y+z=1) 또는 LiNi_wCo_xMn_yM_zO₂(w+x+y+z=1)을 포함하고, 상기 M은, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca 또는 Sr인 것일 수 있다.
- [0133] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극재는, NCM(Li[Ni,Co,Mn]O₂), NCMA(Li[Ni,Co,Mn,Al]O₂) 및 NCA(Li[Ni,Co,Al]O₂)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0134] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 하이 니켈(high-Ni)을 포함하는 양극을 사용함으로써 에너지 밀도가 현저히 향상될 수 있으며, 하이 니켈 양극과 전해액 사이의 부반응 또한 억제되어 우수한 성능 및 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0135] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 존재하며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성의 얇은 박막으로

사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0136] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지는, 작동 전압이 4.0 V 이상인 것일 수 있다.

[0137] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지는, 작동 전압이 4.0 V 내지 5.0 V인 것일 수 있다.

[0138] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 4.0 V 이상의 고전압에서도 글라임계 용매 특히, DME 용매를 전해액의 주용매로 사용할 수 있으며, 기능성 첨가제를 포함하는 전해액은 리튬 금속 음극 표면에 안정한 고체 전해질 중간상(SEI)층 또는 피막을 형성시킬 뿐만 아니라 양극과의 부반응을 일으키지 않아 우수한 성능 및 수명 특성을 갖는다.

[0139] 즉, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물은, 글라임계 용매를 주용매로 포함하면서, 4.0 V 이상의 고전압 전지에 적용 가능한 효과가 있다.

[0141] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 리튬 금속 이차전지를 포함하는, 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나의, 디바이스를 제공한다.

[0142] 본 발명의 다른 측면은, 상기 리튬 이차 전지를 단위 전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.

[0143] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기의 전지모듈을 전원으로 포함하는 배터리팩으로, 상기 배터리팩은 디바이스의 전원으로 사용되고, 상기 디바이스는, 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인, 배터리팩을 제공한다.

[0145] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0146] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0148] <실험예 1> 전해질 성분에 따른 풀 셀(40 μ m Li|NCM811) 수명 특성 평가

[0149] 전해질 내 기능성 첨가제 투입 여부에 따른 리튬 이차전지의 성능 비교를 위해, 상이한 조성의 전해질을 사용한 풀 셀의 수명 특성을 평가하였다.

[0150] 실험 조건은 하기와 같고, 사용된 각 전해질 조성은 표 1에 나타낸 것과 같다.

[0151] - 셀 형태 : 40 μ m Li/16 μ m 분리막/NCM811 양극, coin type cell (2032)

[0152] - 실험 조건 : 상온 10시간 Auing, 화성 충·방전 전류밀도 (+0.1C/-0.1C), 싸이클 전류밀도 (+1C/-1C), 1C = 185 mAh g⁻¹

[0153] - 쿨롱 효율 (%) : (사이클 방전 용량 / 사이클 충전 용량) x 100

표 1

	전해질
비교예 1	2M LiFSI DME
실시예 1	2M LiFSI DME+1% LiDFBP+3% LiNO ₃
실시예 2	2M LiFSI DME+1% LiDFBP+3% LiNO ₃ +0.05% AuBr ₃

[0155] 도 1은, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 화성 충·방전 그래프이다.

[0156] 도 1을 참조하면, 기능성 첨가제가 도입된 실시예 1 및 실시예 2의 경우 첨가제로 인한 점도 상승에도 불구하고 Au 기반의 첨가제에 의한 리튬 친화적(lithiophilic)인 SEI 형성으로 인해 초기 과전압이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

- [0158] 도 2는, 실시예 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 싸이클 방전 용량 그래프이다.
- [0159] 도 3은, 실시예 및 비교예 전해질 조성을 사용한 리튬 금속 이차전지의 쿨롱 효율 그래프이다.
- [0160] 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시예 2의 경우 용량 유지율 80%에서 418회의 우수한 수명 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 쿨롱 효율 또한 싸이클 과정 중에 약 99.8%로 높게 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0162] 이를 통해, 기능성 첨가제 도입에 따라 리튬의 전착을 용이하게 해주는 리튬 친화적(lithiophilic)인 SEI에 더하여 수지상 리튬 형성을 억제해 줄 수 있는 LiF 기반의 SEI 및 이온전도성을 높여줄 수 있는 LiN₃ 기반의 피막이 형성되고, 이는 리튬 금속 이차전지의 수명 특성을 향상시켰음을 확인할 수 있다.
- [0164] **<실험예 2> 전해질 성분에 따른 Li|Li 대칭 셀 수명 특성 평가**
- [0165] 전해질 내 기능성 첨가제 투입 여부에 따른 리튬 이차전지의 성능 비교를 위해, 비교예 1 및 실시예 2 전해질을 사용한 Li|Li 대칭 셀의 수명 특성을 평가하였다.
- [0166] 실험 조건은 하기와 같다.
- [0167] - 셀 형태 : 1T spacer/40 μm lithium/16 μm 분리막/40 μm lithium, coin type cell (2016)
- [0168] - 실험 조건 : 상온 1시간 Auing, 전류밀도 ($5 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 용량 ($3.2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$)
- [0170] 도 4는, 실시예 2 및 비교예 1 전해질 조성을 사용한 Li|Li 대칭 셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0171] 도 4를 참조하면, 첨가제가 적용되지 않은 비교예 1 전해질을 사용한 경우 84회의 수명 특성을 보이는 반면, 실시예 2 전해액을 사용한 경우 915회의 수명 특성을 보이며 안정적인 전착 및 탈리 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0172] 현 평가 비용량인 $3.2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 의 경우 40 %의 리튬 이용률을 의미하고, 이러한 조건에서는 많은 양의 리튬이 전착 및 탈리되기 때문에 SEI를 손상시키지 않으면서 장수명을 확보할 필요가 있다.
- [0173] 이를 위한 방안으로 기능성 첨가제를 도입하여 다중층 SEI를 형성할 수 있는 실시예 2의 전해액을 사용한 결과, 기능성 첨가제를 도입하지 않은 비교예 1 전해액을 사용한 경우와 비교하여 수명 특성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있으며, 리튬의 안정적인 전착 및 탈리 반응이 일어남을 알 수 있다.
- [0175] **<실험예 3> 전해질 성분에 따른 Li|Cu 셀 초기 효율 및 수명 특성 평가**
- [0176] 전해질 내 기능성 첨가제 투입 여부에 따른 리튬 이차전지의 성능 비교를 위해, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질을 사용한 Li|Cu 셀의 초기 효율 및 수명 특성을 평가하였다.
- [0177] 실험 조건은 하기와 같다.
- [0178] - 셀 형태 : 0.5T spacer/40 μm lithium/16 μm 분리막/Cu coin type cell (2016)
- [0179] - 실험 조건 : 상온 1시간 Auing, 화성 충·방전 전류밀도 ($0.265 \text{ mA}/\text{cm}^2$)
- [0181] 도 5는, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질 조성을 사용한 Li|Cu 셀의 초기 효율 그래프이다.
- [0182] 도 5를 참조하면, 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1의 전해질을 사용하였을 때 36.7%의 낮은 초기 효율을 보이지만, LiDFBP와 LiNO₃가 포함된 실시예 1의 전해질을 사용한 경우 87.9%, AuBr₃까지 포함된 실시예 2의 전해질을 사용한 경우에는 93.4%의 높은 초기 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0183] 에너지 밀도 향상을 위한 박막 리튬 사용에 있어서 쿨롱 효율은 중요한 요소 중 하나로, 상기 결과를 통해 전해

질 내 기능성 첨가제의 도입은 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있는 중요한 기술임을 알 수 있다.

[0185] <실험예 4> 전해질 성분에 따른 Li|Cu 셀 전착 후 SEM 표면 모폴로지 관찰

[0186] 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질을 사용한 Li|Cu 셀 전착 후 SEM 표면 모폴로지를 관찰하였다.

[0187] 실험 조건은 하기와 같다.

[0188] - 셀 형태 : 0.5T spacer/40 μm lithium/16 μm 분리막/Cu coin type cell (2016)

[0189] - 실험 조건 : 상온 1시간 Auing, 전착 전류밀도 (0.265 Ma/cm^2) 용량 (2.65 mAh/cm^2)

[0191] 도 6은, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 전해질 조성을 사용한 Li|Cu 셀에서 리튬 전착 후의 SEM 표면 모폴로지 이미지이다.

[0192] 도 6을 참조하면, 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1 전해액을 사용하였을 때 입자 자체가 크게 전착되는 것을 확인할 수 있다. 이와 비교하여, LiDFBP와 LiNO_3 가 첨가제로 도입된 실시예 1 전해액의 경우 입자 치수는 작지만 빈 곳이 많이 보이고 가느다랗게 전착이 되는 것을 확인할 수 있고, AuBr_3 가 적용된 실시예 2 전해액을 사용한 경우 빈 곳 없이 전착이 이루어지는 것을 확인할 수 있으며 이에 따라 전착 모폴로지도 실시예 1의 전해액을 사용한 경우와 비교하여 덜 dendritic 함을 확인할 수 있다.

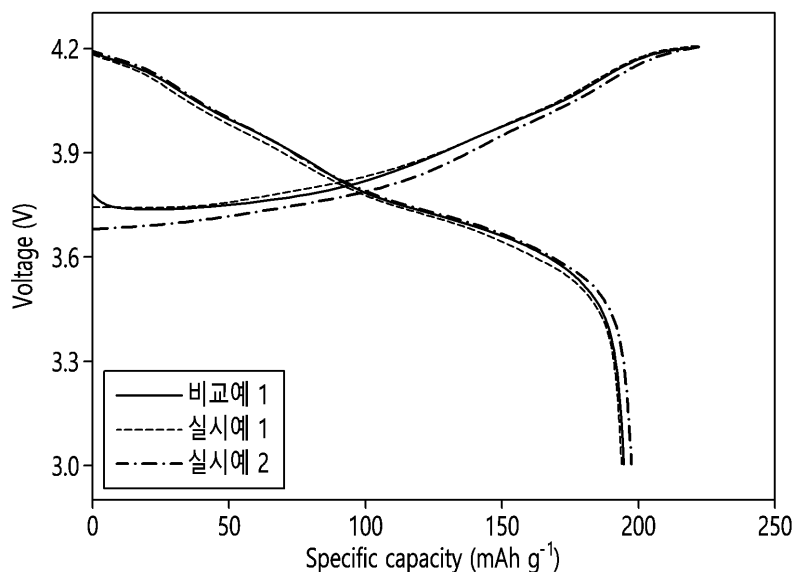
[0193] 즉, 실시예 2 전해액을 사용할 경우 밀도 있는 전착 모폴로지는 높은 Li|Cu 셀의 초기 효율로 이어짐을 확인할 수 있다.

[0195] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

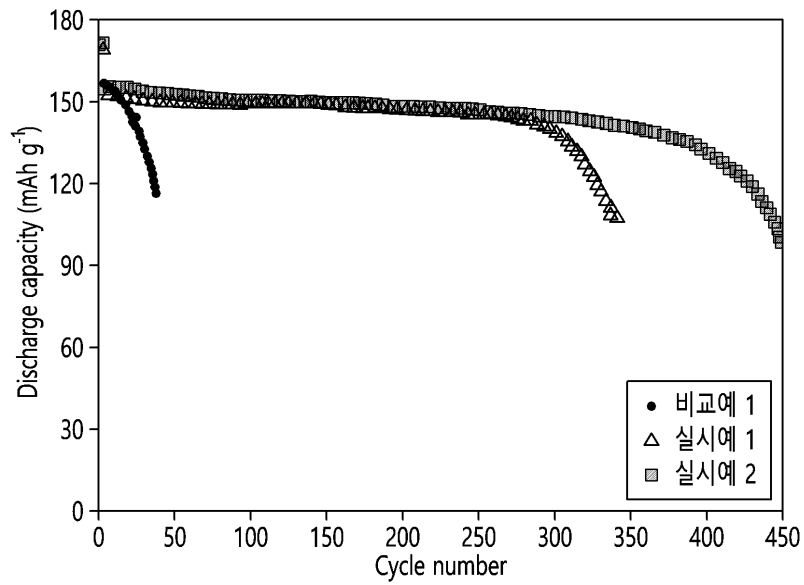
[0196] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

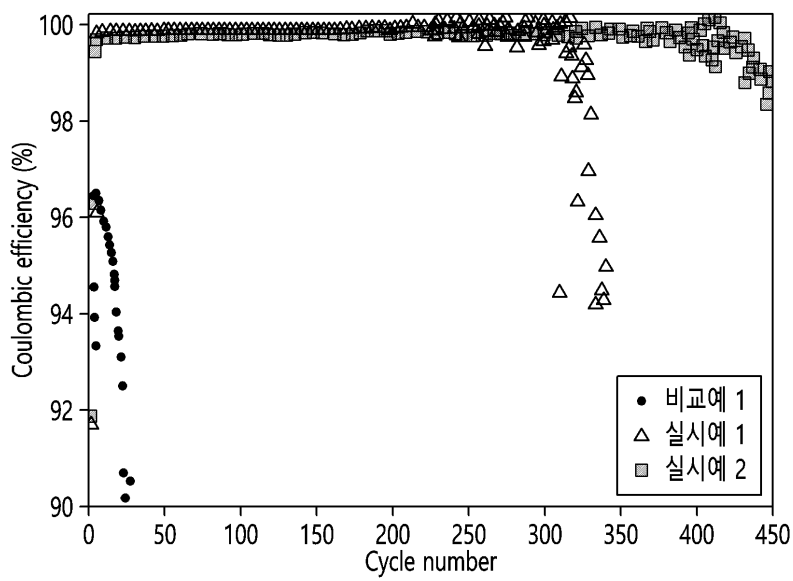
도면1



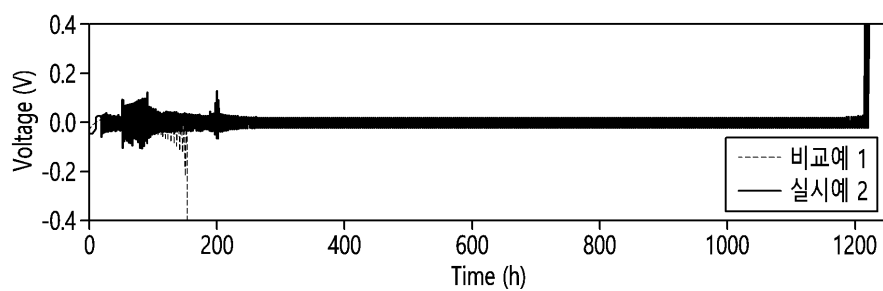
도면2



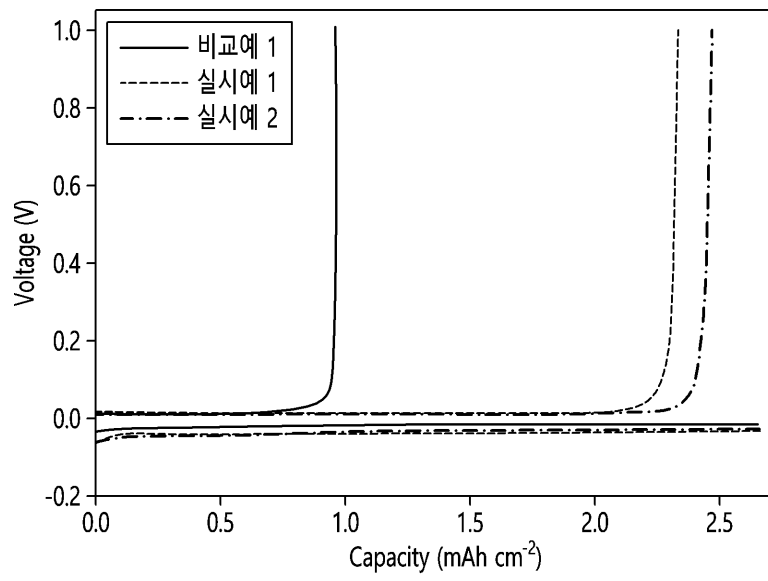
도면3



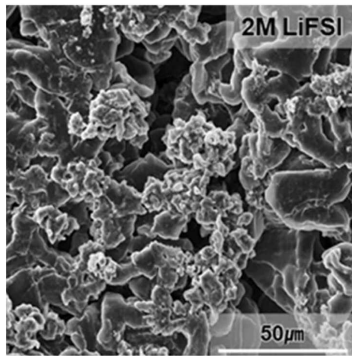
도면4



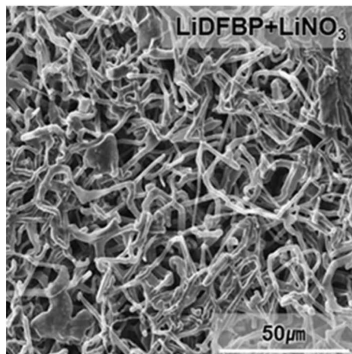
도면5



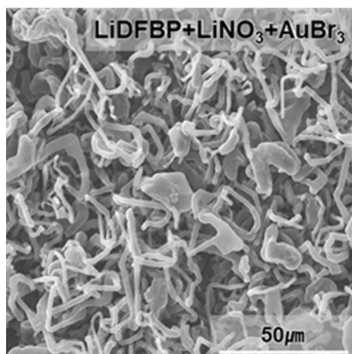
도면6



[비교예 1]



[실시예 1]



[실시예 2]