



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139062
(43) 공개일자 2022년10월14일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/1395</i> (2010.01) <i>C25D 3/54</i> (2006.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 4/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/134</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/1395</i> (2013.01)
 <i>C25D 3/54</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0045213
 (22) 출원일자 2021년04월07일
 심사청구일자 2021년04월07일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 최남순
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 마현수
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|---|---|

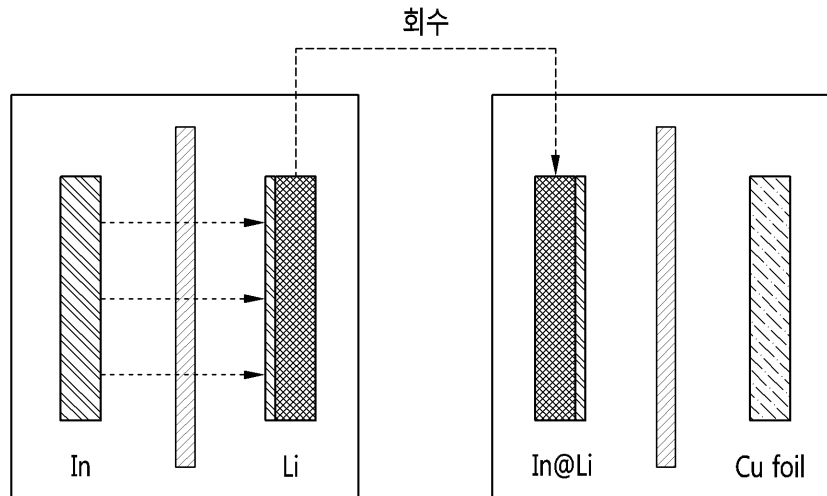
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물 및 이를 이용한 리튬 금속 음극의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물 및 이를 이용한 리튬 금속 음극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매 또는 글라임계 용매 및 불소계 용매의 혼합 용매를 포함하는, 유기 용매; 및 인듐 이온(In^{3+})을 포함하는 첨가제;를 포함하는, 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/0452 (2013.01)
H01M 4/0461 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)

장다영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이원준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415170706
과제번호	20012216
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	리튬기반차세대이차전지성능고도화및제조기술개발(R&D)
연구과제명	고에너지밀도형 극박 음극전극 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)포항산업과학연구원
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬염;

글라임계 용매 또는 글라임계 용매 및 불소계 용매의 혼합 용매를 포함하는, 유기용매; 및

인듐 이온(In^{3+})을 포함하는 첨가제;

를 포함하는,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는,

인듐 나이트레이트 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), 인듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 ($\text{In}(\text{TFSI})_3$) 및 인듐 플루오라이드 (InF_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는,

0.5 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬염은,

LiFSI , LiTFSI , LiBF_4 , LiBOB , LiPF_6 , LiFOB , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , 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 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬염의 농도는, 1 M 내지 5 M인 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 글라임계 용매는,

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

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불소계 용매는,

플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트(DFEC), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 에테르 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 글라임계 용매 및 상기 불소계 용매의 부피비는,

10 : 1 내지 1 : 1인 것인,

리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물.

청구항 9

리튬 금속 음극; 인듐 금속 양극; 및 제1항의 인듐 도금용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;을 포함하는 인듐-리튬 전지를 제조하는 단계; 및

상기 인듐-리튬 전지에 전류를 인가하여 상기 리튬 금속 음극 표면에 인듐-리튬 합금층을 형성시키는 단계;를 포함하는,

리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 금속 음극 표면에, LiF를 포함하는 피막층이 동시에 형성되는 것인,

리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극의 제조방법.

청구항 11

리튬 금속 표면에 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극;
양극;
전해액; 및
분리막;
을 포함하고,
상기 보호막층은, 인듐-리튬 합금층 및 LIF를 포함하는 피막층을 포함하는 것인,
리튬 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 보호막층의 두께는, 2 μm 내지 8 μm 인 것인,
리튬 이차 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 전해액은,
리튬염; 및 글라임계 유기 용매;를 포함하는 것인,
리튬 이차 전지.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 인듐-리튬 합금층 및 상기 LIF를 포함하는 피막층의 비율은,
1 : 1 내지 5 : 1인 것인,
리튬 이차 전지.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 전해액은, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP)
및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, LiNO_3)를 포함하는 기능성 첨가제;를 더 포함하는 것이고,
상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 중 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인,
리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물 및 이를 이용한 리튬 금속 음극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 금속 음극을 사용한 리튬 이차 전지는 처음으로 시도된 재사용 가능한 리튬 이차 전지로서, 높은 단위 중량 당 용량 ($3,860 \text{ mAhg}^{-1}$)과 낮은 환원 전위($-3.040 \text{ V vs 표준수소전극}$)를 가진 리튬 금속을 음극으로 사용한다.

[0004] 리튬 금속 음극을 사용한 리튬 이차 전지는 음극량을 최소화시킬 경우 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다는 장점이 있으나, 충전 및 방전의 과정에서 음극 표면에 형성되는 리튬 수지상에 의해 셀 성능의 지속적인 감소 및 수지상의 지속적인 성장에 따른 안전성 문제가 발생할 수 있는 단점이 존재하여, 이를 대신할 안정적인 탄소계 음극의 개발 이후 사용이 중지되었다.

[0005] 그러나 탄소계 소재들의 낮은 용량과 이후 사용된 실리콘 등의 비탄소계 음극의 높은 부피 팽창률 등으로 인한 문제는 중대형 리튬 이차전지 시장에서 요구하는 수준을 만족시키는데 어려움을 만들어냈다.

[0006] 이에 따라 최근 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 리튬 금속 음극에 대한 재연구들이 진행되고 있다.

[0007] 그러나 리튬 금속 음극을 사용한 리튬 이차 전지의 성능 향상 및 상용화를 위해서는 리튬 금속의 전기화학적 불안정성을 해소해야 하며 특히, 리튬 금속 표면에 형성되는 수지상 리튬의 성장을 억제할 필요성이 있다.

[0008] 따라서 리튬 금속 표면에서 수지상 리튬의 성장을 물리적으로 억제하거나 계면의 안정성을 높여 수지상 리튬의 형성 자체를 억제할 수 있는 안정적인 보호막층 형성 기술의 개발이 필요하다.

[0009] 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

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 리튬 금속 음극 표면에 발생하는 리튬 수지상을 억제하여 리튬 금속 전극 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 인듐-리튬 합금 보호막층의 형성 기술을 제공하는 것이다.

[0012] 즉, 본 발명의 목적은 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물 및 이를 사용하여 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0014] 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

[0016] 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매 또는 글라임계 용매 및 불소계 용매의 혼합 용매를 포함하는, 유기용매; 및 인듐 이온(In^{3+})을 포함하는 첨가제;를 포함하는, 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물을 제공한다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는, 인듐 나이트레이트 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), 인듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 ($\text{In}(\text{TFSI})_3$) 및 인듐 플루오라이드 (InF_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는, 0.5 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 것일 수

있다.

- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, LiFSI, LiTFSI, LiBF₄, LiBOB, LiPF₆, LiFOB, LiClO₄, LiSO₃CF₃, 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 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염의 농도는, 1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 불소계 용매는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트(DFEC), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라 플루오로프로필 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로켄틸 에테르 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매 및 상기 불소계 용매의 부피비는, 10 : 1 내지 1 : 1 인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 측면은, 리튬 금속 음극; 인듐 금속 양극; 및 상기 인듐 도금용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;을 포함하는 인듐-리튬 전지를 제조하는 단계; 및 상기 인듐-리튬 전지에 전류를 인가하여 상기 리튬 금속 음극 표면에 인듐-리튬 합금층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극 표면에, LiF를 포함하는 피막층이 동시에 형성되는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면은, 리튬 금속 표면에 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극; 양극; 전해액; 및 분리막;을 포함하고, 상기 보호막층은, 인듐-리튬 합금층 및 LIF를 포함하는 피막층을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 보호막층의 두께는, 2 μ m 내지 8 μ m인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬염; 및 글라임계 유기 용매;를 포함하는 것인, 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐-리튬 합금층 및 상기 LIF를 포함하는 피막층의 비율은, 1 : 1 내지 5 : 1인 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, LiNO₃)를 포함하는 기능성 첨가제;를 더 포함하고, 상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 중 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물은, 인듐 이온(In³⁺)을 포함하는 기능성 첨가제를 포함함으로써, 리튬 이차 전지용 리튬 금속 전극 표면에 인듐-리튬 합금층을 형성시켜 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극을 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 불소계 용매를 포함함으로써, 리튬 이차 전지용 리튬 금속 전극 표면에 LiF 피막을 형성시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극은, 표면에 인듐-리튬 합금층을 포함함으로써, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성이 향상되고 전해질과의 부반응이 억제되어 리튬 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 인듐-리튬 합금층으로 도금되는 리튬 음극의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조된 전지의 가역성 평가 방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 인듐 도금용 전해질 조성물 내 포함된 각 구성 성분의 HOMO/LUMO 에너지를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 인듐 첨가제 적용에 따른 환원 분해 평가를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 도금된 인듐-리튬 합금층에 대한 SEM 이미지 및 EDS 분석 결과이다.
- 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 금속 음극의 가역성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 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.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0043] 본 발명의 일 측면은, 리튬염; 글라임계 용매 또는 글라임계 용매 및 불소계 용매의 혼합 용매를 포함하는, 유기용매; 및 인듐 이온(In^{3+})을 포함하는 첨가제;를 포함하는, 리튬 전극의 인듐 도금용 전해질 조성물을 제공한다.
- [0044] 본 발명에 따른 인듐 도금용 전해질 조성물은, 친리튬성을 지닌 인듐 이온을 포함하는 기능성 첨가제를 포함함으로써, 리튬 전극 계면 상에 물리적 및 전기화학적 안정성을 모두 지닌 인듐-리튬 합금 보호막 층을 형성시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0045] 상기 표면에 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 전극은, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성이 증가되고 리튬 수지상을 억제할 수 있는 효과가 있다.

- [0047] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는, 인듐 나이트레이트 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), 인듐 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 ($\text{In}(\text{TFSI})_3$) 및 인듐 플루오라이드 (InF_3)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 내 포함된 성분들 중 가장 낮은 LUMO 에너지 준위를 갖는 것일 수 있다.
- [0049] 따라서 다른 성분들보다 먼저 리튬 금속 음극 표면 상에 환원되고, 이를 통해 리튬-인듐 합금층 즉, 보호막층을 형성시킬 수 있다.
- [0050] 상기 인듐-리튬 합금층은, 리튬 금속 표면의 에너지 장벽(energy barrier)을 낮추어 리튬의 전착 및 탈리 과정에서 리튬 금속의 가역성을 높여주며, 전기화학적으로 불안정한 리튬 금속 음극을 전해액과 물리적으로 단절시킴으로써 전해질과의 부반응으로부터 리튬 금속 음극을 보호하여 준다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제는, 0.5 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0053] 바람직하게는, 0.5 중량% 내지 1.5 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.8 중량% 내지 1.2 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0054] 만일, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 리튬 금속 음극 상에 인듐-리튬 합금층을 충분히 형성시키지 못할 수 있다.
- [0055] 반면, 상기 인듐 이온을 포함하는 첨가제가 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 상대적으로 LiF 피막층의 형성이 어려워 보호막층의 강도가 저하될 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, LiFSI, LiTFSI, LiBF_4 , LiBOB, LiPF_6 , LiFOB, LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , 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.
- [0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염의 농도는, 1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.
- [0059] 바람직하게는, 1 M 내지 3 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1.5 M 내지 3 M인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1.5 M 내지 2.5 M인 것일 수 있다.
- [0060] 만일, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 내 전도도가 낮아져 도금 속도가 저하될 수 있고, 유기 용매의 분해로 리튬 가역성이 감소될 수 있다.
- [0061] 반면, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 초과할 경우, 고점도로 인하여 분리막 젖음(wetting)이 잘 이루어지지 않아 전착이 어려울 수 있다. 또한 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 내 인듐 첨가제가 리튬 이온과 접촉하는 빈도가 리튬 금속 음극 표면에 접촉하는 빈도보다 증가하여 리튬 금속 음극 표면에서 인듐 첨가제의 환원이 덜 이루어짐으로써 도금이 충분히 일어나지 않을 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 전체 부피를 기준으로, 60 중량% 내지 99 중량% 포함될 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] 상기 글라임계 용매는, 쌍극자 모멘트가 높아 리튬 이온 이동도 및 리튬 염 해리도를 향상시킬 수 있으며, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물의 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 전체 부피를 기준으로, 70 부피

% 내지 90 부피% 포함될 수 있다.

- [0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 불소계 용매는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트(DFEC), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라 플루오로프로필 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 에테르 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 불소계 용매는 불소화 용매로서, 리튬 금속 상에 LiF 피막층을 형성시킴으로써 인듐-리튬 합금층과 함께 보호막층을 이룬다.
- [0070] 상기 LiF 피막층은 고강도를 가지며, 리튬 금속 표면에서 리튬 수지상의 성장을 물리적으로 억제하여 리튬 금속 음극의 가역성을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0071] 일 실시형태에 따르면, 상기 불소계 용매는, 상기 인듐 도금용 전해질 조성물 전체 부피를 기준으로, 10 부피% 내지 30 부피% 포함될 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매 및 상기 불소계 용매의 부피비는, 10 : 1 내지 1 : 1 인 것일 수 있다.
- [0074] 바람직하게는, 8 : 1 내지 1 : 1 일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 7 : 1 내지 2 : 1 일수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 5 : 1 내지 3 : 1인 것일 수 있다.
- [0075] 상기 글라임계 용매 및 상기 불소계 용매의 부피비는, 리튬 금속 상에 형성되는 인듐-리튬 합금층 및 LiF 피막층의 비율을 최적화하여 보호막층의 성능을 극대화하는 범위일 수 있다.
- [0076] 상기 인듐-리튬 합금층은, 리튬 전극 표면에서 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 증가시키고, 수지상 리튬 형성을 억제하며, 전해액과의 부반응을 억제하는 특징이 있다.
- [0077] 또한, 상기 LiF 피막층은, 높은 이온 전도성을 갖는 고강도 피막으로 균일한 리튬 전착이 발생하도록 하여 수지상 리튬 형성을 억제한다.
- [0078] 따라서 인듐-리튬 합금층 및 LiF 피막층의 시너지 효과가 최대화될 수 있도록 함으로써, 보호막층의 성능을 극대화할 수 있다.
- [0079] 상기 보호막 층은, 리튬 전극과 전해액과의 부반응을 억제하고, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 증가시키며, 수지상 리튬 형성을 억제하여 리튬 금속 이차 전지의 성능 및 안정성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0080] 여기서, 상기 리튬 전극과 전해액의 부반응은 리튬 전극 표면에서 전해액의 비가역적인 분해 반응을 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 다른 측면은, 리튬 금속 음극; 인듐 금속 양극; 및 상기 인듐 도금용 전해질 조성물을 포함하는 전해액;을 포함하는 인듐-리튬 전지를 제조하는 단계; 및 상기 인듐-리튬 전지에 전류를 인가하여 상기 리튬 금속 음극 표면에 인듐-리튬 합금층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0083] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 리튬 금속 음극의 제조방법은, 인듐 도금용 전해질 조성물을 포함하는 전해액을 사용하여 리튬 금속 음극에 인듐을 전착시킴으로써 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 음극을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0084] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극 표면에, LiF를 포함하는 피막층이 동시에 형성되는 것일 수 있다.
- [0085] 즉, 상기 제조방법에 의해 제조된 리튬 금속 음극은, 표면에 인듐-리튬 합금층 및 LiF를 포함하는 피막층이 동시에 형성되어 보호막층을 이룸으로써, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성이 증가되고 리튬 수지상의 성장이 억제되며, 전해액으로부터 보호되어 리튬 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

- [0087] 본 발명의 또 다른 측면은, 리튬 금속 표면에 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극; 양극; 전해액; 및 분리막;을 포함하고, 상기 보호막층은, 인듐-리튬 합금층 및 LIF를 포함하는 피막층을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0088] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 리튬 금속 음극의 향상된 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성 및 반복적인 충방전 과정에서 발생하는 리튬 수지상의 성장 억제 효과를 바탕으로 성능이 향상된 효과가 있다.
- [0089] 상기 인듐-리튬 합금층은, 리튬 금속 음극 표면에서 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 증가시키고, 리튬 수지상의 성장을 물리적으로 억제하며, 리튬 금속 음극과 전해액과의 부반응을 억제시킬 수 있는 효과를 갖는다.
- [0090] 상기 LiF 피막층은 고강도를 가지며, 리튬 전극 표면에서 리튬 수지상의 성장을 물리적으로 억제하고, 리튬 금속 음극의 가역성을 향상시킬 수 있는 특징이 있다. 또한, 리튬 이차 전지 전해액 내에서 염분해를 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 보호막층의 두께는, 2 μm 내지 8 μm 인 것일 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 상기 보호막층의 두께는 2 μm 내지 6 μm 인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 3 μm 내지 6 μm 인 것일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 3 μm 내지 5 μm 인 것일 수 있다.
- [0093] 만일 상기 보호막층의 두께가, 상기 범위 미만일 경우, 리튬 수지상 성장 억제 효과 및 전해액과의 부반응 억제 효과가 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 저항층으로 작용하여 셀 성능을 감소시킬 수 있다.
- [0095] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은, 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있다. 일례로, 상기 양극은, 구리를 포함하는 것일 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬염; 및 글라임계 유기 용매;를 포함하는 것인, 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 첨가제-프리(FREE)인 것이고, 상기 첨가제는, 리튬 금속 표면에 피막을 형성시키는 것일 수 있다.
- [0099] 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 리튬 금속 상에 보호막층이 형성된 리튬 금속 음극을 사용함으로써, 일반적으로 리튬 음극 표면에 피막층을 형성시키는 기능성 첨가제를 별도로 사용하지 않아도, 리튬 음극의 계면 안정성을 확보할 수 있는 특징을 갖는다.
- [0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 인듐-리튬 합금층 및 상기 LIF를 포함하는 피막층의 비율은, 1 : 1 내지 10 : 1인 것일 수 있다.
- [0101] 바람직하게는, 1 : 1 내지 8 : 1 일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 2 : 1 내지 7 : 1일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 3 : 1 내지 5 : 1인 것일 수 있다.
- [0102] 상기 비율은, 인듐-리튬 합금층 및 LiF 피막층의 시너지 효과가 최대화될 수 있도록 함으로써, 보호막층의 성능을 극대화할 수 있는 범위이다.
- [0103] 상기 보호막 층은, 리튬 전극과 전해액과의 부반응을 억제하고, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 증가시키며, 수지상 리튬 형성을 억제하여 리튬 금속 이차 전지의 성능 및 안정성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0105] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, LiNO_3)를 포함하는 기능성 첨가제;를 더 포함하고, 상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 중 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0106] 바람직하게는, 상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 중 3 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 4 중량% 내지 8 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0107] 상기 기능성 첨가제는, 리튬 금속 음극 표면에 피막을 형성시켜 리튬 금속 음극의 고강도 특성 및 고이온전도성 특성을 보장하는 역할을 수행할 수 있다.

[0109] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0110] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0112] <실시예> 인듐 도금용 전해질 조성물, 리튬 금속 전극 및 리튬 금속 이차전지의 제조

[0113] 1) 인듐 도금용 전해질 조성물의 제조

[0114] 리튬염, 유기용매, 인듐 이온 첨가제를 혼합하여 인듐 도금용 전해질 조성물을 제조하였다. 또한 성능 비교를 위해 인듐 이온 첨가제를 혼합하지 않은 전해질 조성물을 제조하였다.

[0115] 제조된 각 전해질 조성물의 성분 구성을 표 1에 나타내었다.

표 1

	인듐 도금용 전해질 조성물
실시예 1	2 M LiFSI, DME, 1% In(TFSI) ₃
실시예 2	2 M LiFSI, DME/FEC (8/2, v/v), 1% In(TFSI) ₃
비교예 1	2 M LiFSI, DME/FEC (8/2, v/v)

[0117] 2) 리튬 금속 전극의 제조

[0118] 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 음극을 제조하기 위해, 인듐 금속 양극, 리튬 금속 음극 및 인듐 도금용 전해질 조성물로 구성된 전지를 제조하였다. 이 후, 인듐 금속 양극에서 리튬 금속 음극으로 인듐 이온이 이동할 수 있도록 충전 전류를 가하여 도금하였다. 즉, 전지에 전류를 인가하여 양극의 산화반응 및 음극의 환원반응을 통해 인듐이 리튬 표면 상에 전착되어 합금층이 형성되었다.

[0119] 인듐 첨가제의 경우 전해액 내 다른 물질에 비하여 낮은 LUMO를 가지고 있어 우선적으로 리튬 음극 표면 상에 환원된다.

[0121] 3) 리튬 금속 이차 전지의 제조

[0122] 표면에 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 음극, 구리(Cu) 양극, 전해질을 사용하여 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다.

[0124] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 인듐-리튬 합금층으로 도금되는 리튬 음극의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조된 전지의 가역성 평가 방법을 나타낸 모식도이다.

[0125] 도 1을 참조하면, 인듐 양극, 리튬 음극, 인듐 도금용 전해질 조성물을 사용하여 리튬 표면에 인듐을 전착시킴으로써, 리튬 금속 음극 표면에 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 전극을 제조할 수 있음을 이해할 수 있다.

[0126] 또한, 제조된 리튬 금속 전극을 회수하여 이를 음극으로 하는 리튬 금속 이차 전지를 제조할 수 있음을 이해할 수 있다.

[0128] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 인듐 도금용 전해질 조성물 내 포함된 각 구성 성분의 HOMO/LUMO 에너지를 나타낸 것이다.

[0129] 도 2를 참조하면, 불소계 용매의 경우도 낮은 LUMO 에너지를 가지고 있어 인듐 이온의 전착 과정에서 리튬 금속 표면 상에 함께 환원 분해되어 고강도 LiF 피막을 형성함을 알 수 있다.

[0130] 형성된 LiF 피막은 리튬 수지 상의 성장을 물리적으로 억제하여 음극의 가역성을 향상시킬 수 있다. 따라서 인

듐-리튬 합금 보호층과 함께 작용하여 리튬의 가역성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0132] <실험예 1> 인듐 첨가제 적용에 따른 환원 분해 평가

[0133] 실시예 1 및 비교예 1을 사용하여 인듐 이온을 포함한 첨가제를 적용한 전해액의 Linear sweep voltammetry를 통한 환원 분해 정도 평가하였다.

[0134] 실험 조건은 하기와 같다.

[0135] 1) 전해질

[0136] 비교예 1 : 2M LiFSI + DME/FEC (8/2, v/v)

[0137] 실시예 1 : 2M LiFSI + DME/FEC (8/2, v/v) + 1% In(TFSI)₃

[0138] 2) 분리막

[0139] 폴리에틸렌(PE) (두께 15~16 μm , 기공도 41%)

[0141] 도 3은, 인듐 첨가제 적용에 따른 환원 분해 평가를 나타낸 것이다.

[0142] 도 3을 참조하면, In(TFSI)₃ 첨가제를 적용할 경우에 2.0 V 이하의 낮은 전위에서의 환원 분해로 인한 전류량이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0143] 이는, 2.5 V 내에서 In(TFSI)₃ 첨가제의 환원 분해로 인한 인듐-리튬 합금층의 형성에 따른 것으로 생각되었다.

[0145] <실험예 2> 리튬 금속 전극의 인듐-리튬 합금층 형성 확인

[0146] 인듐 이온을 포함한 첨가제를 사용한 경우 형성된 인듐-리튬 합금층을 확인하기 위해 Scanning Electron microscope 분석법 및 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy 분석법을 수행하였다.

[0148] 실험 조건은 하기와 같다.

[0149] 1) 셀 형태 : 1T spacer/20 lithium/16 분리막/127 Indium, coin type cell (2032)

[0150] 2) 실험 조건 : 상온 1시간 aging, 전류밀도 (0.2 mAcm^{-2}), 용량 (2 mAhcm^{-2})

[0151] 3) 전해질

[0152] 비교예 1 : 2M LiFSI + DME/FEC (8/2, v/v)

[0153] 실시예 2 : 2M LiFSI + DME/FEC(8/2, v/v) + 1% In(TFSI)₃

[0155] 도 4는, 도금된 인듐-리튬 합금층에 대한 SEM 이미지 및 EDS 분석 결과이다.

[0156] 도 4를 참조하면, In(TFSI)₃ 첨가제를 사용한 인듐 도금용 전해질을 적용한 경우에, 인듐-리튬 셀에서의 인듐 전착 과정 이후 리튬 금속 표면상에 인듐이 훨씬 더 많이 존재함을 확인할 수 있다.

[0157] 이는 인듐 첨가제를 적용할 경우 전해액 내 인듐 이온이 리튬 음극과 더 가깝게 존재하기에 더 쉽게 전착 할 수 있기 때문으로 판단되었다.

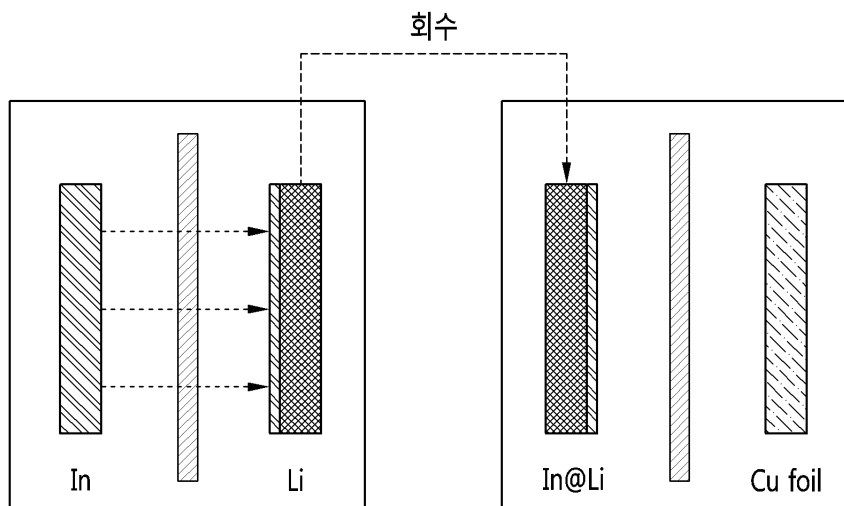
[0159] <실험예 3> 리튬 금속 음극의 가역성 평가(ICE)

[0160] 표면에 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 음극의 가역성을 평가하였다.

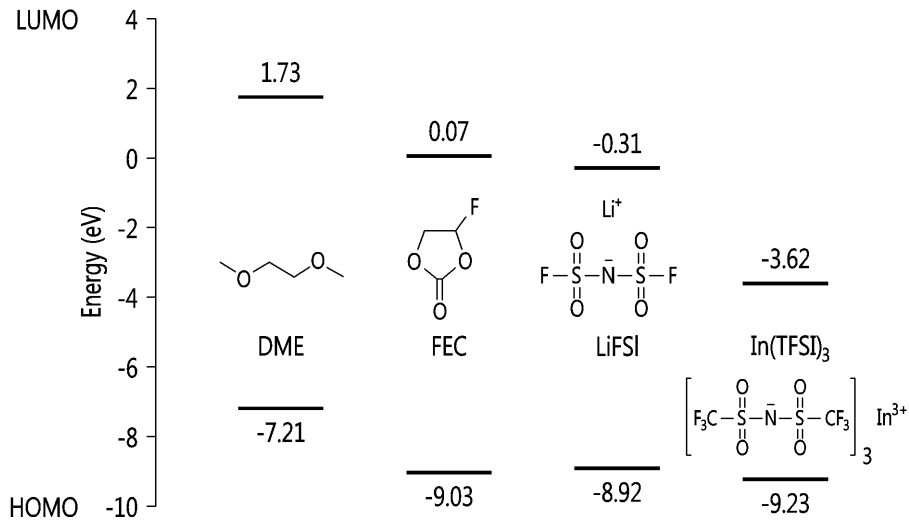
- [0161] 실험 조건은 하기와 같다.
- [0162] 1) 셀 형태 : 1T spacer/20 lithium/16 분리막/Cu, coin type cell (2032)
- [0163] 2) 실험 조건 : 상온 1시간 aging, 전류밀도 (0.1 mAcm^{-2}), 용량 (1 mAhcm^{-2})
- [0164] 3) 전해질 : $2\text{M LiFSI} + \text{DME} + 5\% \text{LiNO}_3 + 1\% \text{LiDFBP}$
- [0165] 4) 인듐 도금용 전해질
- [0166] Pristine : 도금 없음
- [0167] 실시예 1 ($\text{DME} + \text{In}(\text{TFSI})_3$) : $2\text{M LiFSI} + \text{DME} + 1\% \text{In}(\text{TFSI})_3$
- [0168] 실시예 2 ($\text{DME/FEC} + \text{In}(\text{TFSI})_3$) : $2\text{M LiFSI} + \text{DME/FEC}(8/2) + 1\% \text{In}(\text{TFSI})_3$
- [0170] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 금속 음극의 가역성 평가 결과이다.
- [0171] 도 5를 참조하면, $\text{In}(\text{TFSI})_3$ 첨가제를 포함한 도금 전해액을 통하여 인듐-리튬 합금층이 형성된 리튬 금속 음극의 경우, 도금되지 않은 pristine 리튬 음극에 비하여 초기 가역성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0173] 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.
- [0174] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

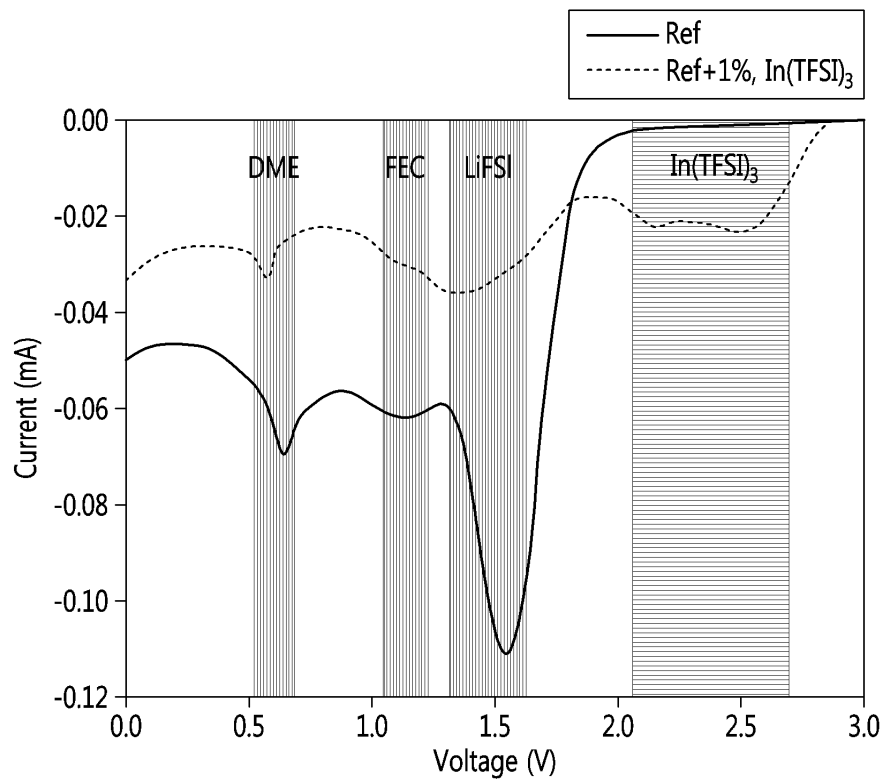
도면1



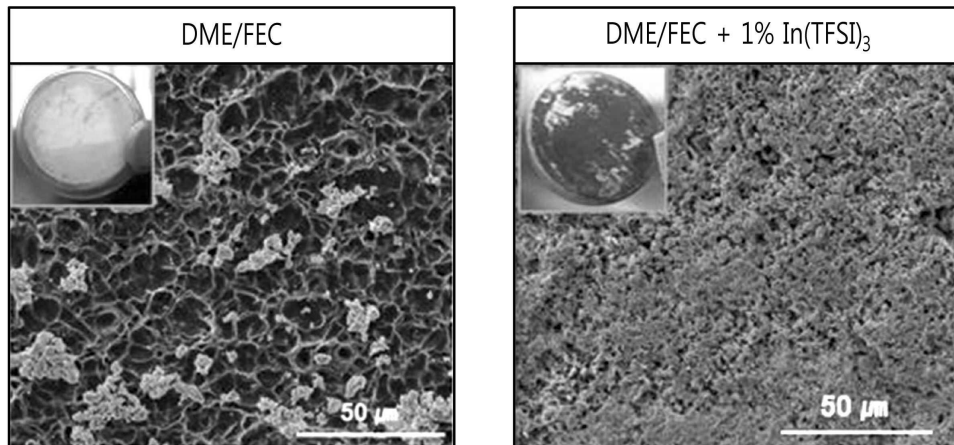
도면2



도면3



도면4



Electrolyte						
	CK	NK	OK	FK	SK	InL
DME/FEC	1.99	2.03	63.58	3.42	5.25	23.74
DME/FEC + 1% In(TFSI) ₃	2.48	5.24	10.48	3.42	1.34	77.04

도면5

