



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0020552
(43) 공개일자 2024년02월15일

(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)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0566 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0098751

(22) 출원일자 2022년08월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

손삼익

경기도 수원시 장안구 화산로 85, 133동 2202호(천천동, 천천 푸르지오)

유선율

대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N6동 311호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

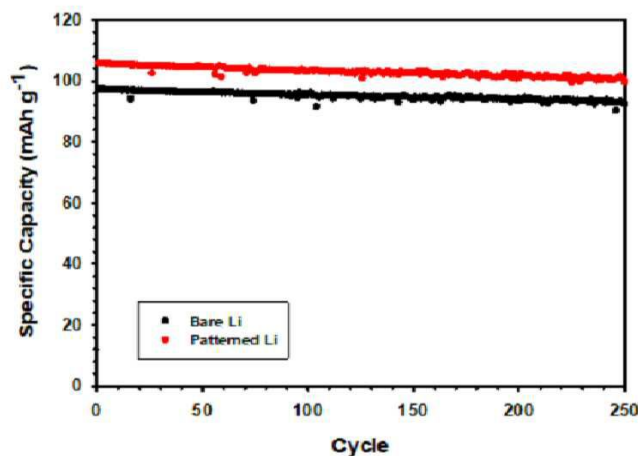
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 전해질은 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 혼합용매 및 전해질 염을 포함하고, 상기 공용매는 카보네이트계 용매 및 니트릴계 용매를 포함하며, 상기 혼합용매는, 상기 이온성 액체 50 ~ 80 vol% 상기 카보네이트계 용매 15 ~ 45vol% 및 상기 니트릴계 용매 5 ~ 10 vol%를 포함할 수 있다.

대표도 - 도8a



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 2300/0045 (2013.01)

(72) 발명자

피리 이세우네수

대전광역시 유성구 학하서로63번길 6-28 302호

배현수

대전광역시 동구 한마음3길 18

명세서

청구범위

청구항 1

이온성 액체 및 공용매를 포함하는 혼합용매; 및
전해질 염;을 포함하고,
상기 공용매는 카보네이트계 용매 및 니트릴계 용매를 포함하며,
상기 혼합용매는,
상기 이온성 액체 50 ~ 80 vol%;
상기 카보네이트계 용매 15 ~ 45 vol%; 및
상기 니트릴계 용매 5 ~ 10 vol%;를 포함하는 리튬이차전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI), 1-메틸-3-프로필피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(P13TFSI), 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(P14TFSI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬이차전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 니트릴계 용매와 상기 카보네이트계 용매의 혼합 비율은 1 : 3 ~ 1 : 9인 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 전해질 염은 2종 이상을 포함하는 리튬이차전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 전해질 염을 0.5 ~ 1.5M의 농도로 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 전해질 염은 리튬염을 포함하며,
상기 리튬염은 LITFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상인 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며,

상기 리튬염은 LITFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고,

상기 염 첨가제는 LiNO₃을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬염을 0.5 ~ 1.5M 의 농도로 포함하며, 상기 염 첨가제를 0.01 ~ 0.1M의 농도로 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고,

상기 전해질 염은 리튬염을 포함하며,

상기 리튬염은 0.6 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.4M의 LiBOB을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고,

상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며,

상기 리튬염은 0.5 ~ 1.5 M의 LiBOB을 포함하며,

상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고,

상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며,

상기 리튬염은 0.4 ~ 1.0M LiBOB을 포함하며,

상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(P14TFSI)를 포함하고, 상기

카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고,

상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며,

상기 리튬염은 0.3 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.6M LiBOB을 포함하며,

상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 14

제1항에 있어서,

이온 전도도가 25 °C에서 7.4×10^{-3} S/cm 이상이고, 활성화 에너지가 9.9×10^{-5} eV 이하인 것인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 15

양극;

리튬 금속을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막;을 포함하고,

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 전해질이 함침되어 있는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충방전이 가능한 이차전지는 휴대폰, 노트북 등의 소형 전자기기부터 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 대형 운송수단까지 널리 사용된다. 그에 따라 고용량의 이차전지에 대한 수요가 커지고 있다. 리튬 금속은 이론 용량이 높고 산화환원전위가 매우 낮아 고용량 및 고에너지 밀도의 리튬이차전지용 음극 소재로 주목받고 있다.

[0003] 한편, 이온성 액체(Ionic liquid)는 양이온과 음이온 크기의 비대칭으로 인해 결정을 이루지 못하고 액체상태로 존재하는 물질이다. 상기 이온성 액체는 고유의 낮은 휘발성, 열적 안정성, 전기화학적 안정성 및 불연특성을 가지고 있어 전지용 액체전해질의 용매로 사용하려는 연구가 진행되고 있다. 하지만, 상기 이온성 액체는 높은 점도로 인하여 리튬이온 전도도가 낮아지는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0051771호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0046364호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 본 발명에서는 유기용매가 아닌 이온성 액체 기반의 용매를 사용하여 전기화학적 안정성 및 불연 특성을 가지면서도 높은 이온 전도도를 만족하는 리튬이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 전지의 수명을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해질은 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 혼합용매 및 전해질 염을 포함하고, 상기 공용매는 카보네이트계 용매 및 니트릴계 용매를 포함하며, 상기 혼합용매는, 상기 이온성 액체 50 ~ 80 vol%, 상기 카보네이트계 용매 15 ~ 45vol% 및 상기 니트릴계 용매 5 ~ 10 vol%를 포함한다.

[0009] 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI), 1-메틸-3-프로필피롤리디늄비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(P13TFSI), 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(P14TFSI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 니트릴계 용매와 상기 카보네이트계 용매의 혼합 비율은 1 : 3 ~ 1 : 9일 수 있다.

[0011] 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 전해질 염은 2종 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 전해질 염을 0.5 ~ 1.5M의 농도로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 전해질 염은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 LiTFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상인 것일 수 있다.

[0015] 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염은 LiTFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 염 첨가제는 LiNO₃을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 리튬염을 0.5 ~ 1.5M 의 농도로 포함하며, 상기 염 첨가제를 0.01 ~ 0.1M의 농도로 포함할 수 있다.

[0017] 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고, 상기 전해질 염은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 0.6 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.4M의 LiBOB을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염은 0.5 ~ 1.5 M의 LiBOB을 포함하며, 상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염은 0.4 ~ 1.0M LiBOB을 포함하며, 상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 이온성 액체는 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(P14TFSI)를 포함하고, 상기 카보네이트 용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 포함하고, 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 포함하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염은 0.3 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.6M LiBOB을 포함하며, 상기 염 첨가제는 0.01 ~ 0.1M의 LiNO₃을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 리튬이차전지용 전해질은 이온 전도도가 25 ℃에서 7.4×10^{-3} S/cm 이상이고, 활성화 에너지가 9.9×10^{-5} eV 이하인 것일 수 있다.

[0022] 그리고, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 양극, 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하

는 분리막을 포함하고, 상기 리튬이차전지용 전해질이 함침되어 있는 것이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해질은 이온성 액체 및 공용매가 혼합된 혼합용매와 2종 이상의 전해질 염을 적절히 사용함으로써, 이온성 액체 기반의 용매를 사용하여도 전기화학적 안정성 및 불연 특성을 가지면서도 높은 이온 전도도의 특성을 가질 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해질은 이온성 액체와 공용매를 혼합하는 단순한 공정을 통해 이온성 액체의 단점인 높은 점도와 낮은 이온 전도도를 해결할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 높은 이온 전도도의 특성을 갖는 상기 전해질을 사용함으로써, 출력 및 용량 특성과 사이클 수명 특성을 향상시킬 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 리튬이차전지를 도시한 단면도이다.
- 도 2a, 2b는 종래의 이온성 액체를 용매로 사용한 LMO/Li 셀의 용량 및 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2c는 종래의 이온성 액체를 용매로 사용한 LMO/Li 셀의 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 온도별 이온전도도를 측정한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 6는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 8a는 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 8b는 비교예 1에 따른 리튬이차전지에 대해 사이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.

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.
- [0032] 본 발명에 따른 리튬이차전지를 구성하는 각 성분들에 대해 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이차전지를 도시한 단면도이다. 이를 참조하면, 상기 리튬이차전지는 양극(10), 음극(20) 및 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치하는 분리막(30)을 포함할 수 있다. 상기 리튬이차전지는 전해질(미도시)이 함침되어 있는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 양극(10)은 양극 활물질, 바인더, 도전제 등을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 양극 활물질은 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 리튬망간산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 상기 양극 활물질은 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 바인더는 양극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 음극(20)은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 리튬 금속 합금은 리튬 및 리튬과 합금 가능한 금속 또는 준금속의 합금을 포함할 수 있다. 상기 리튬과 합금 가능한 금속 또는 준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb 등을 포함할 수 있다. 상기 리튬 금속은 단위중량당 전기용량이 커서 고용량 전지의 구현에 유리하다.
- [0040] 상기 분리막(30)은 상기 양극(10)과 음극(20)이 접촉하는 것을 방지하는 구성이다. 상기 분리막(30)은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 포함할 수 있고, 예를 들어, 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 등의 폴리올레핀계의 소재로 이루어진 것을 포함할 수 있다.
- [0041] 계속해서, 본 발명은 리튬이차전지용 전해질에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해질은 이온성 액체 및 공용매를 포함하는 혼합용매 및 전해질 염을 포함할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지용 전해질을 구성하는 각 성분들에 대해 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0043] (A) 혼합용매
- [0044] 혼합용매는 이온성 액체 및 공용매를 포함한다.
- [0045] 상기 이온성 액체는 양이온과 음이온 사이에 존재하는 서로 잡아당기는 정전기력(electrostatic force)에 의해 양으로 하전된(positively-charged) 양이온 및 음으로 하전된(negatively-charged) 음이온이 결정을 형성한다.
- [0046] 상기 이온성 액체는 휘발성 및 인화성이 낮아 전지의 안정성을 높일 수 있는 소재로 각광받고 있다. 상기 이온성 액체는 통상의 이온성 액체로써 리튬이온전도성을 가져 리튬전지의 전해질로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 이온성 액체는 특정 성분을 포함하는 것으로 제한되지 않으나, 예를 들어, 에틸메틸이미다졸리움(EMIM),

부틸메틸이미다졸리움(BMIM), 디메틸이미다졸리움(MMIM), 부틸메틸피롤리디움(PYR14), 트리메틸프로필암모니움(N1113), 부틸트리메틸암모니움(N1114), N-메틸-N-부틸피페리디움(PP14), N-프로필-N-메틸피롤리디움(PYR13), 클로라이드(Cl), 디시아나미드(DCA), 트리플루오르메탄설포네이트(OTf), 트리플루오르메틸 설포닐이미이드(TFSI), 아세테이트(Ac), 수화물(OH), 디에틸포스페이트(DEP), 티오시아나염(SCN), 메틸황산염(MeSO₄), 비스(플루오로설포닐)이미드(FSI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0048] 바람직하게는, 상기 이온성 액체는 이온전도도가 높고, 고전위 안정성이 우수한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(EMI-TFSI), 1-메틸-3-프로필피롤리디늄비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(P13TFSI), 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(P14TFSI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 혼합용매는 상기 공용매를 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 공용매는 카보네이트계 용매 및 니트릴계 용매를 포함할 수 있다. 한편, 본 발명에서 '공용매'는 1차 용매의 용매력을 높이기 위해 특정한 양으로 첨가하는 2차 용매를 의미한다. 이때, 본 발명에서는 1차 용매가 이온성 액체를 의미한다.

[0050] 본 발명에서는 상기 혼합용매가 상기 이온성 액체 50 ~ 80 vol%, 상기 카보네이트계 용매 15 ~ 45vol% 및 상기 니트릴계 용매 5 ~ 10 vol%로 혼합된 것일 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명에 따른 상기 공용매를 상기 니트릴계 용매와 상기 카보네이트계 용매의 혼합 비율을 1 : 3 ~ 1 : 9로 하여 사용할 수 있다.

[0052] 상기 카보네이트계 용매로는 상대적으로 유전율과 점도가 높은 환형 카보네이트가 사용될 수 있다.

[0053] 상기 니트릴계 용매는 상기 환형 카보네이트에 비해 낮은 점도를 가지면서, 선형 카보네이트에 비해 높은 유전율을 가질 수 있다. 상기 환형 카보네이트는 상온에서 고체이거나 점도가 매우 높으므로, 상기 환형 카보네이트만으로 전해질의 용해를 위한 용매로 사용하기에 어렵다. 따라서, 상대적으로 환형 카보네이트에 점도가 낮은 용매를 혼합한 혼합 용매를 사용하게 되나, 이때 사용되는 선형 카보네이트는 유전율이 현저히 낮으므로, 상기 전해액 조성물의 기능을 저하시킬 수 있다. 따라서, 상기 선형 카보네이트 대신에, 높은 유전율을 가지면서도 현저히 낮은 점도를 갖는 니트릴계 용매를 사용하면, 상기 전해질의 효과적인 용해가 가능함과 더불어, 전해질의 기능을 향상시킬 수 있다. 이러한 니트릴계 용매로는 아세토니트릴(acetonitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 중 어느 하나가 사용될 수 있다.

[0054] 상기 카보네이트 용매는 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 에틸메틸 카보네이트 (Ethyl methyl carbonate, EMC), 디메틸 카보네이트 (Dimethyl Carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DEC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VC), 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0055] 구체적으로, 본 발명에 따른 실시예에서는 상기 카보네이트 용매로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 사용하고, 상기 니트릴계 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 사용한 것일 수 있다.

[0057] (B) 전해질 염

[0058] 상기 전해질 염은 2종 이상을 포함할 수 있다. 상기 전해질 염을 0.5 ~ 1.5M의 농도로 포함될 수 있다.

[0059] 구체적으로, 상기 전해질 염은 리튬염을 포함할 수 있으며, 상기 리튬염을 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0060] 상기 리튬염은 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로서 작용할 수 있고, 양극과 고분자 전해질 막 사이에서 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0061] 바람직하게는, 상기 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(Lithiumbis(oxalate)borate, LiBOB), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0063] 한편, 다른 실시예에 따른 전해질은 상기 전해질 염이 리튬염 이외에 염 첨가제를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 리튬염은 LiTFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나

를 포함할 수 있으며, 상기 염 첨가제는 LiNO_3 을 포함할 수 있다. 이때, 상기 리튬염을 0.5 ~ 1.5M 의 농도로 포함하며, 상기 염 첨가제를 0.01 ~ 0.1M의 농도의 범위로 포함될 수 있다.

[0064] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 전해질은 상기 이온성 액체로 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 사용하고, 상기 카보네이트 용매로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 사용하고, 상기 니트릴계 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 사용하고, 상기 전해질 염은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염으로 0.6 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.4M의 LiBOB을 사용하는 것일 수 있다.

[0065] 구체적으로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전해질은 상기 이온성 액체로 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 사용하고, 상기 카보네이트 용매로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 사용하고, 상기 니트릴계 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 사용하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염으로 0.5 ~ 1.5 M의 LiBOB을 사용하며, 상기 염 첨가제로 0.01 ~ 0.1M의 LiNO_3 을 사용하는 것일 수 있다.

[0066] 구체적으로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전해질은 상기 이온성 액체로 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(EMI-TFSI)를 사용하고, 상기 카보네이트 용매로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 사용하고, 상기 니트릴계 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 사용하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염으로 0.4 ~ 1.0M LiBOB을 사용하며, 상기 염 첨가제로 0.01 ~ 0.1M의 LiNO_3 을 사용하는 것일 수 있다.

[0067] 구체적으로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전해질은 상기 이온성 액체로 1-부틸 1-메틸피페리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(P14TFSI)를 사용하고, 상기 카보네이트 용매로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 사용하고, 상기 니트릴계 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)을 사용하고, 상기 전해질 염은 리튬염 및 염 첨가제를 포함하며, 상기 리튬염으로 0.3 ~ 1.0 M의 LiTFSI 및 0.2 ~ 0.6M LiBOB을 사용하며, 상기 염 첨가제로 0.01 ~ 0.1M의 LiNO_3 을 사용하는 것일 수 있다.

[0068] 한편, 종래에는 이온성 액체를 리튬 이차전지 시스템에 적용하려는 시도가 계속되고 있다.

[0069] 도 2a는 순수한 P14-TFSI 이온성 액체를 용매로 하여 1M의 LiTFSI 염을 용해시킨 전해질 시스템을 적용한 LMO/Li 반쪽 셀의 상온에서의 precycling 결과를 나타낸 것이다.

[0070] 이때, 셀의 테스트 조건은 Formation step을 0.1C/0.1C(0.166mA) (CC Mode)하고, Stabilization step을 0.2C/0.2C (0.332mA) (CC/CV Mode Charge(0.033mA), CC Mode Discharge)로 하였다.

[0071] 도 2a를 참고하면, 이온성 액체의 높은 이온전도도로 인해 초기 formation 단계에서 방전 용량이 30mAh g^{-1} 로 측정되어 실질적인 구동이 불가능 함을 확인할 수 있다.

[0072] 계속해서, 도 2b 및 도 2c는 동일한 이온성 액체 전해질을 이용하여 60℃ 조건에서 precycling 및 0.5C 사이클을 실시한 결과이다.

[0073] 도 2b 및 도 2c를 참고하면, 60℃ 조건에서 precycle 구동은 가능했으나, 0.5C 사이클 에서는 낮은 방전 용량과 수명을 보여 실질적으로 사용하기에는 낮은 성능임을 알 수 있었다.

[0074] 한편, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해질은 이온 전도도가 25 ℃에서 $7.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상이고, 활성화 에너지가 $9.9 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 이하인 특성을 가지는 것이다.

[0076] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 실험예 1: 이온전도도 및 활성화 에너지 측정

[0079] 먼저, 이온성 용매, 공용매 및 2종 이상의 전해질염을 첨가한 전해질의 특성을 확인하기 위하여 이온전도도 및 활성화 에너지 측정하였다.

[0080] 이온성 액체로 EMIM-TFSI, P13-TFSI, P14-TFSI를 사용하였고, 공용매로 카보네이트계 용매 및 니트릴계 용매를 사용하였다.

[0081] 전해질 염으로는 LiTFSI, LiBOB, LiFSI, LiPF₆ 등의 리튬 염이 사용될 수 있으며, 1종 이상의 리튬 염과 LiNO₃ 등의 기능성 염 첨가제가 첨가될 수 있다.

[0082] 이온성 액체에 공용매를 첨가하고 이중염 전해질을 도입한 전후를 온도별로 하여 이온 전도도를 측정하여 도 3에 나타내었다. 그리고, 이온 전도도와 활성화 에너지를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0083] 여기서 도 3은 이온성 액체를 사용한 전해액의 온도별 이온전도도를 나타낸 것이다. 그리고 표 1은 이온성 액체를 사용한 전해액의 이온전도도 및 활성화 에너지의 결과 값이다.

[0084] [표 1]

	Ionic Liquid	Dilution	Salt(s)	Ionic Conductivity @25/ Scm ⁻¹	Activation Energy / eV
1	EMIM-TFSI		1 M LiTFSI	5.253×10^{-3}	10.3623×10^{-5}
2	EMIM-TFSI	PC 15 vol.% ACN 5 vol.%	1 M LiTFSI	8.481×10^{-3}	8.7949×10^{-5}
3	EMIM-TFSI	PC 15 vol.% ACN 5 vol.%	1 M LiTFSI 0.05 M LiBOB 0.05 M LiNO ₃	7.899×10^{-3}	8.9312×10^{-5}
4	EMIM-TFSI	PC 15 vol.% ACN 5 vol.%	0.8 M LiTFSI 0.2 M LiBOB	7.497×10^{-3}	9.8039×10^{-5}
5	EMIM-TFSI	PC 35 vol.% ACN 5 vol.%	0.6 M LiTFSI 0.4 M LiBOB	9.168×10^{-3}	8.9312×10^{-5}
6	EMIM-TFSI	PC 35 vol.% ACN 5 vol.%	0.6 M LiTFSI 0.4 M LiBOB 0.05 M LiNO ₃	8.593×10^{-3}	8.7535×10^{-5}
7	EMIM-TFSI	PC 45 vol.% ACN 5 vol.%	0.6 M LiBOB	10.204×10^{-3}	8.12959×10^{-5}
8	EMIM-TFSI	PC 45 vol.% ACN 5 vol.%	0.6 M LiBOB 0.05 M LiNO ₃	9.502×10^{-3}	8.66214×10^{-5}

[0085]

[0087] 도 3 및 표 1의 결과를 참고하면, 공용매 첨가 효과로 이온전도도가 크게 증가하며, 활성화 에너지가 감소하는 효과를 확인할 수 있으며, 2종 이상의 전해질 염이 첨가되어도 상대적으로 높은 이온전도도를 유지하는 모습을 확인할 수 있다.

[0089] 실험예 2: 수명특성 평가

[0090] 계속해서 이온성 용매, 공용매 및 2종 이상의 전해질염을 사용한 전해질을 적용시킨 실시예 1 ~ 5에 따른 단위셀을 제작하고, 이에 대한 수명특성 평가를 하였다

[0091] 실시예 1: 공용매 20 vol%, 전해질 염(2종의 리튬염)

[0092] 먼저, 수명특성 평가를 하기 위하여, 코인셀(R2032) 형태의 단위셀을 제작하였다. 여기서, 양극은 LMO, 음극은 리튬금속, 분리막은 Glass fiber를 사용하였다.

[0093] 이때, 실시예 1은 전해질은 이온성 액체(EMIM-TFSI), 카보네이트계 용매(PC) 및 상기 니트릴계 용매(ACN)를 각각 80vol%, 15vol%, 5 vol%로 하여 혼합된 혼합용액에 전해질 염 LiTFSI, LiBOB을 각각 0.8M, 0.2M로 용해한 것을 사용하였다.

[0094] 상기 코인셀의 수명은 60°C 에서 0.5C(0.83mA) (CC(constant current)/CV(constant voltage) Mode(0.083mA)) 충전 / 0.5C(0.83mA) (CC Mode) 방전 조건으로 평가하였다.

[0095] 도 4를 참고하면, 순수한 이온성 액체를 이용한 이온성 액체 전해질에서 30mAh g⁻¹의 방전 용량을 보인데 반해 실시예 1의 경우 100mAh g⁻¹이상의 방전 용량을 보이고 있다. 또한 수명특성은 180 사이클 동안 안정적으로 유지되고 있는 결과를 확인할 수 있다. 여기서, 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.

[0096] 따라서, 실시예 1은 이온성 액체 기반 전해질에 이온전도성 향상을 위한 PC(Propylene carbonate) 15 vol%, 점도 감소를 위한 ACN(Acetonitrile)을 5 vol% 첨가한 이온성 액체 전해질을 사용한 것이다.

[0097] 이로 인하여, 상기 실시예 1은 용해도 문제로 순수한 이온성 액체에는 적용할 수 없던 LiBOB 염을 공용매의 첨

가를 통해 적용할 수 있게 되면서 용해도 문제를 해결하였다. 또한, 실시예 1은 기존에 알려진 이중염 전해질의 기능적 역할을 수행할 수 있음을 알 수 있다.

- [0099] 실시예 2: 공용매 40 vol%, 전해질 염(2종의 리튬염)
- [0100] 실시예 2는 이온성 액체(EMIM-TFSI), 카보네이트계 용매(PC) 및 상기 니트릴계 용매(ACN)를 각각 60vol%, 35vol%, 5vol%로 하여 혼합된 혼합용액에 전해질 염 LiTFSI, LiBOB을 각각 0.6M, 0.4M로 용해한 것을 사용하였다. 그 외에는 상기 실시예와 동일한 소재 및 방법으로 코인셀을 제작하였다. 상기 코인셀의 수명은 실시예 1과 동일한 조건으로 평가하였다.
- [0101] 도 5를 참고하면, 실시예 1과 같이 높은 방전 용량 및 용량 유지 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 여기서, 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0102] 따라서, 실시예 2는 이온성 액체 기반 전해질에 이온전도성 향상을 위한 PC(Propylene carbonate) 35 vol%와 점도 감소를 위한 ACN(Acetonitrile)을 5vol% 첨가한 이온성 액체 전해질을 사용함으로써, 공용매 함량이 증가하면서 용해도 문제로 사용이 제한되는 리튬 염의 농도를 증가 시킬 수 있다는 점을 확인하였다.
- [0104] 실시예 3: 공용매 50 vol%, 전해질 염(1종의 리튬염, 염 첨가제)
- [0105] 실시예 3는 이온성 액체(EMIM-TFSI), 카보네이트계 용매(PC) 및 상기 니트릴계 용매(ACN)를 각각 50vol%, 45vol%, 5vol%로 하여 혼합된 혼합용액에 전해질 염을 0.6M의 리튬염(LiBOB)과 0.05M의 염첨가제(LiNO₃)를 용해한 것을 사용하였다. 그 외에는 상기 실시예와 동일한 소재 및 방법으로 코인셀을 제작하였다. 상기 코인셀의 수명은 실시예 1과 동일한 조건으로 평가하였다.
- [0106] 도 6을 참고하면, 실시예 1, 2와 같이 높은 방전 용량 및 용량 유지 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 여기서, 도 6는 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0107] 따라서, 실시예 3은 이온성 액체 기반 전해질에 이온전도성 향상을 위한 PC(Propylene carbonate) 45 vol%와 점도 감소를 위한 ACN(Acetonitrile)을 5 vol% 첨가한 이온성 액체 전해질을 사용함으로써, 리튬 염 함량 증가 및 기능성 첨가제의 도입이 가능함을 알 수 있었다.
- [0108] 또한, 실시예 3는 공용매가 50%로 함량이 증가하여도, 이온성 액체의 장점인 불연특성은 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 실시예 3는 이온성 액체의 TFSI음이온과 LiBOB 염의 BOB음이온으로 인해 이중염과 같은 효과를 가져오는 등 이온성 액체의 기능적 장점까지 활용이 가능하다.
- [0110] 실시예 4: 공용매 50 vol%, 전해질 염(1종의 리튬염, 염 첨가제), 이온성 액체의 상온 구동
- [0111] 실시예 4는 이온성 액체(EMIM-TFSI), 카보네이트계 용매(PC) 및 상기 니트릴계 용매(ACN)를 각각 50vol%, 45vol%, 5 vol%로 하여 혼합된 혼합용액에 전해질 염을 0.6M의 리튬염(LiBOB), 0.4M의 리튬염(LiBOB)과 0.05M의 염첨가제(LiNO₃)를 용해한 것을 사용하였다. 그 외에는 상기 실시예와 동일한 소재 및 방법으로 코인셀을 제작하였다.
- [0112] 상기 실시예 4에 따른 코인셀의 수명은 60 °C 대신 상온(25°C)에서 측정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 평가하였다.
- [0113] 도 7을 참고하면, 실시예 4는 높은 방전 용량 및 용량 유지 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 여기서 도 7은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0114] 따라서, 실시예 4는 이온성 액체 기반 전해질에 이온전도성 향상을 위한 PC(Propylene carbonate) 45 vol%와 점도 감소를 위한 ACN(Acetonitrile)을 5 vol% 첨가한 이온성 액체 전해질을 사용함으로써, 이온성 액체 전해질의 이온 전도성의 증가, 점도 감소로 인해 기존 이온성 액체 전해질에서는 극히 낮은 성능을 보이는 상온 조건에서 전지의 구동 및 성능 확보가 가능한 것을 확인할 수 있다.
- [0115] 또한, 실시예 4는 공용매 함량이 50%까지 증가하면서 리튬 염 함량 증가 및 기능성 첨가제의 도입이 가능하며,

공용매가 50%로 함량이 증가하여도, 이온성 액체의 장점인 불연특성은 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] 따라서, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 공용매를 첨가함으로써, 이온성 액체 전해질의 성능을 극대화 하며 상온 조건에서도 100 사이클 이상의 높은 용량의 구현이 가능하다.

[0117] 또한, 기존 순수한 이온성 액체와 호환성 문제로 사용할 수 없던 전해질 염을 공용매 첨가를 통해 사용 할 수 있게 되어 다양한 전해질 염 및 염 첨가제의 조합으로 성능을 극대화 할 수 있다.

[0119] 실시예 5: 공용매 50 vol%, 전해질 염(2종의 리튬염, 염 첨가제)

[0120] 먼저, 수명특성 평가를 하기 위하여, 코인셀(R2032) 형태의 단위셀을 제작하였다. 여기서, 양극은 LMO (loading level = 14), 음극은 리튬금속(200um), 분리막은 Glass fiber (GF/D, Whatman)을 사용하였다.

[0121] 실시예 5는 이온성 액체(P14-TFSI), 카보네이트계 용매(PC) 및 상기 니트릴계 용매(ACN)를 각각 50vol%, 45vol%, 5 vol%로 하여 혼합된 혼합용액에 전해질 염을 0.6M의 리튬염(LiTFSI), 0.4M의 리튬염(LiBOB)과 0.05M의 염첨가제(LiNO₃)를 용해한 것을 사용하였다. 상기 코인셀의 수명은 실시예 1과 동일한 조건으로 평가하였다.

[0123] 비교예 1

[0124] 비교예 1은 이온성 액체(EMIM-TFSI)에 전해질 염을 1.0M의 리튬염(LiTFSI) 을 용해한 것을 사용하였다. 그 외에는 상기 실시예 5와 동일한 소재 및 방법으로 코인셀을 제작하였다. 상기 코인셀의 수명은 실시예 6과 동일한 조건으로 평가하였다.

[0125] 도 8a은 본 발명에 따른 실시예 5에서 제조된 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다. 그리고 도 8b는 비교예 1에 따른 리튬이차전지에 대해 싸이클 수에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.

[0127] 도 8a를 참고하면, 이온성 액체, 공용매, 2종의 리튬염 및 염 첨가제를 적절한 조성으로 배합된 전해질을 사용함으로써, 최적화된 셀이 제조됨을 알 수 있었다. 여기서, 공용매와 2종의 리튬염 및 염 첨가제를 특정함량으로 적용된 비교예 5는 250 사이클 이상의 높은 용량의 구현이 가능하였다.

[0128] 반면에, 도 8b를 참고하면, 이온성 액체에 공용매와 2종의 전해질 염을 적용하지 않은 비교예 1은 0.5C 사이클에서는 낮은 방전 용량과 수명을 보여 실질적으로 사용하기에는 낮은 성능을 나타냈다.

[0130] 따라서, 본 발명은 유기용매가 아닌 이온성 액체 기반의 용매를 사용하여 전기화학적 안정성 및 불연 특성을 가지면서도 높은 이온 전도도를 만족하는 전해질을 사용함으로써, 출력 및 용량 특성과 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

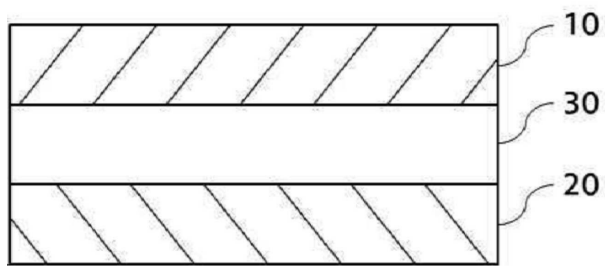
[0131] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

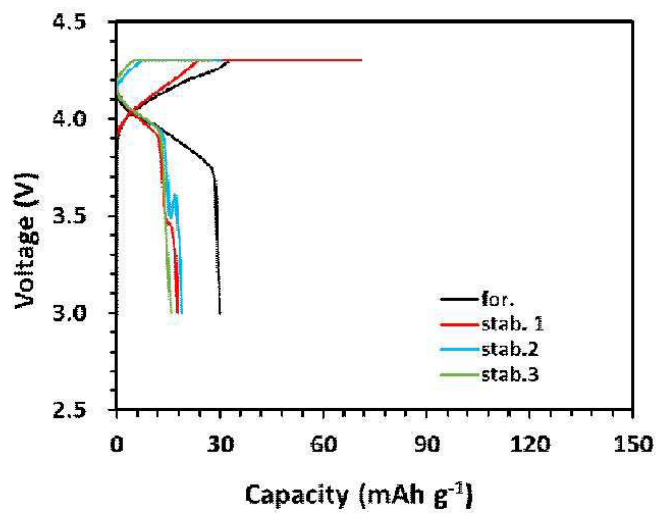
[0132] 10: 양극 20: 음극 30: 분리막

도면

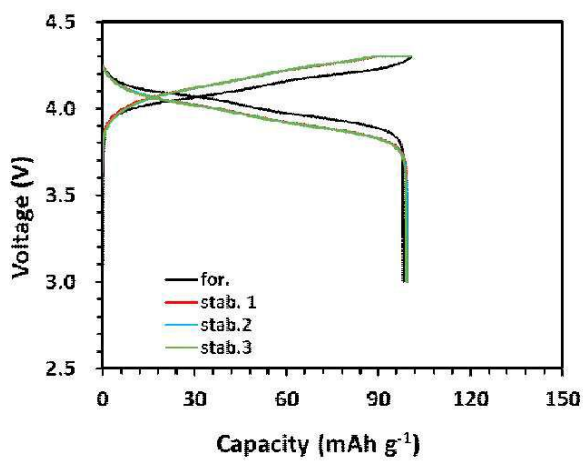
도면1



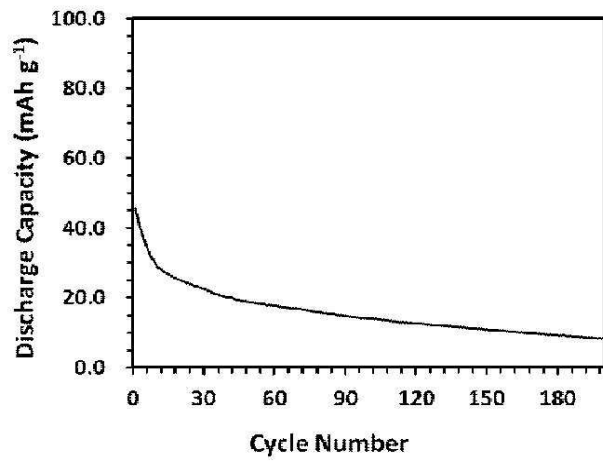
도면2a



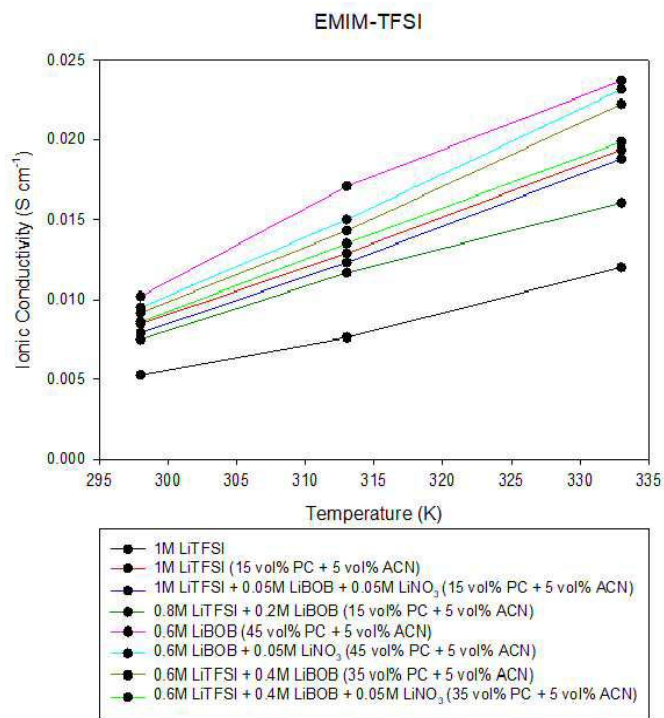
도면2b



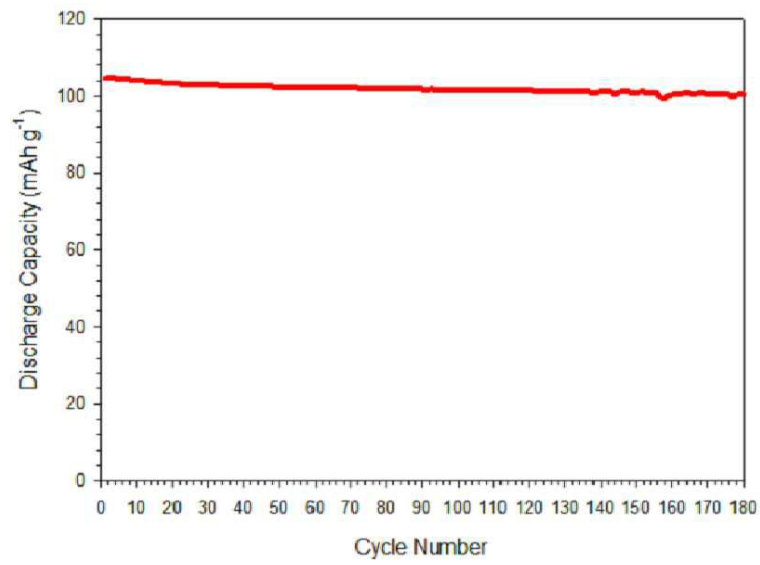
도면2c



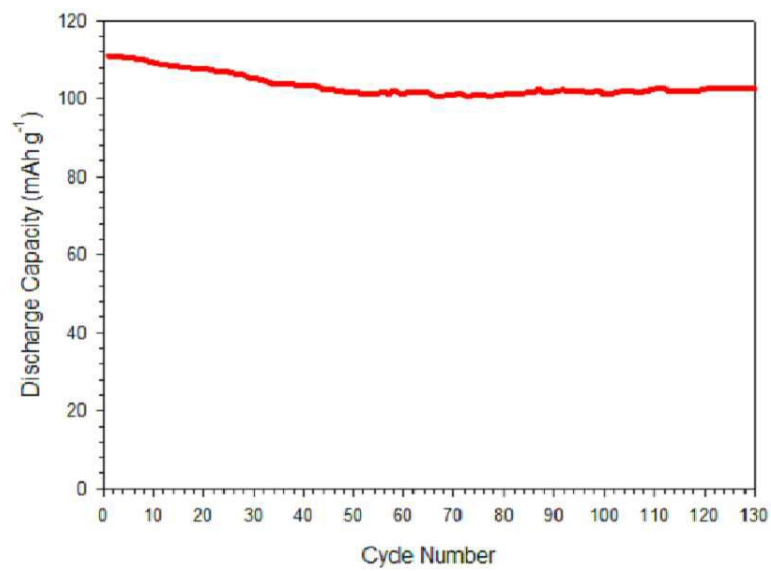
도면3



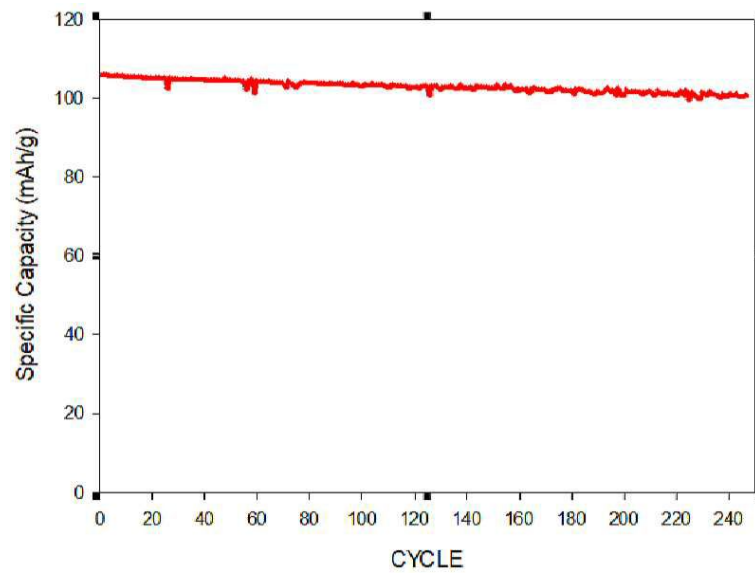
도면4



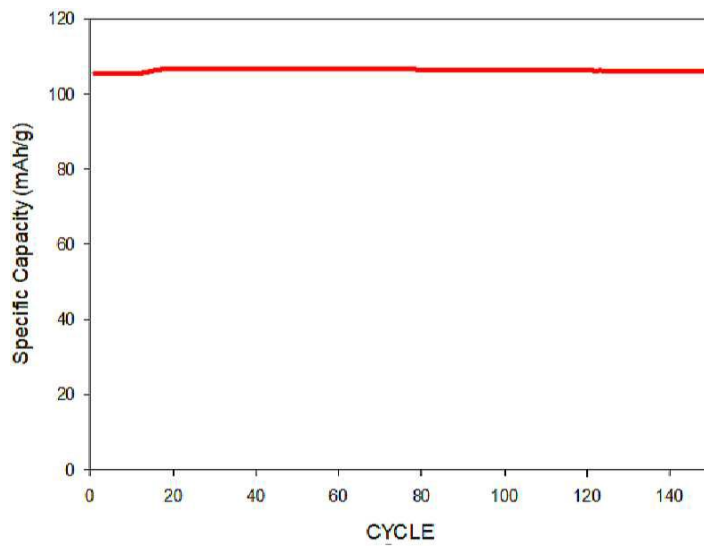
도면5



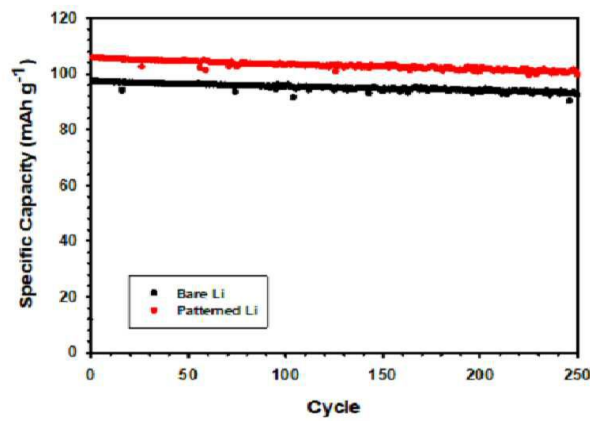
도면6



도면7



도면8a



도면8b

