(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0105152
(43) 공개일자 2021년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0019756
(22) 출원일자 2020년02월18일
심사청구일자 2020년02월18일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김세훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

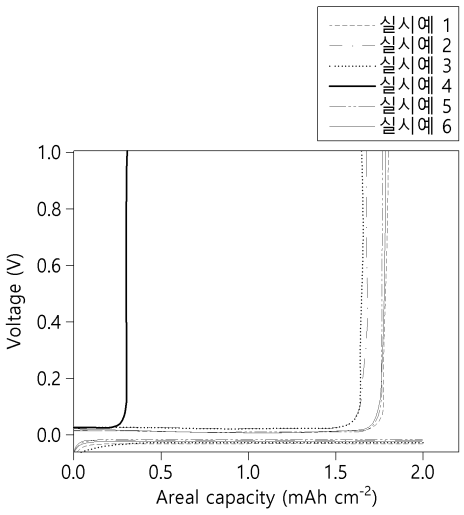
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 금속 이차전지용 전해액 및 이를 사용한 리튬 금속 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 금속 이차전지용 전해액 및 이를 사용한 리튬 금속 이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 제1 리튬염; 제2 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
(72) 발명자
이민영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이정아
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162934
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	350Wh/Kg급 장수명 (500회) 특성을 갖는 리튬 금속 이차전지용 고안전성 인버스 전해질 시스템 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	솔브레인 주식회사
연구기간	2019.01.01 ~ 2020.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 리튬염;

제2 리튬염;

글라임계 용매; 및

리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염 및 상기 제2 리튬염은, 각각,

LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, $LiPO_2F_2$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염은 LiFSI를 포함하고,

상기 제2 리튬염은 LiTFSI를 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M이고,

상기 제2 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M인 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 글라임계 용매는,

디메톡시에탄, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테

트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 글라임계 용매는,

상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 40 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는,

상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는,

상기 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 상기 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 1 : 1 내지 1 : 10 중량비로 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는,

상기 글라임계 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액.

청구항 10

양극;

리튬 금속을 포함하는 음극;

상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 리튬 금속 이차전지용 전해액;을 포함하는,

리튬 금속 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전해액은, 상기 리튬 금속의 계면에 피막을 형성하는 것인,

리튬 금속 이차전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 리튬 금속을 포함하는 음극의 두께는,

10 ㎛ 내지 100 ㎛인 것인,

리튬 금속 이차전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

4.0 V 이상의 작동 전압을 갖는 것인,

리튬 금속 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 이차전지용 전해액 및 이를 사용한 리튬 금속 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위해서는 전지에 사용되는 양극 및 음극 소재의 고에너지 밀도화가 필수적이다. 현재 리튬 이차전지의 음극재로 주로 사용되는 흑연(graphite)은 이론 용량에 가까운 성능을 나타내어 고에너지 밀도의 이차전지 구현을 위한 음극 소재로 연구되고 있다. 그러나 흑연은 용량이 작아 충방전 효율이 떨어지고 수입 의존도가 높다는 한계점을 가지고 있어 이를 대체할 수 있는 고용량의 음극 소재 개발이 요구된다.

[0004] 리튬 금속은 높은 단위 중량 당 용량(3,860 mAh/g)을 가지며 가장 낮은 전기 화학 전위(-3.040 V vs standard hydrogen electrode)를 나타내기 때문에 음극으로 사용 시 전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 것으로 기대되어, 현재 리튬 금속을 음극으로 사용한 리튬 금속 전지는 차세대 전지로 주목받으며 활발히 연구되고 있다.

[0005] 그러나 리튬 금속은 반응성이 매우 높아 리튬 금속 표면에서 전해액이 환원 분해되어 리튬 금속 계면에 피막(Solid electrolyte interface layer)을 형성하는데, 불균일성, 낮은 이온 전도성, 낮은 기계적 강도 등과 같은 열화된 특성을 갖는 피막이 형성될 경우 여러가지 문제를 야기하며 전지의 성능 열화를 초래한다. 따라서 리튬 금속 전지의 성공적인 개발을 위해서는 안정한 피막 형성에 기여하는 전해액 소재의 개발이 필요하다.

[0006] 또한, 현재 리튬 금속 전지에 주로 사용되고 있는 유기 용매는 높은 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지 준위로 인하여 4.0 V 이상 급의 전지에 사용되기 어려운 문제점이 있어, 용매의 함량을 최소화할 수 있는 방안이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 리튬 금속 표면에 안정한 피막을 형성시켜 리튬 이차전지의 전기 화학적 성능을 확보할 수 있고, 유기 용매의 함량이 감소되어 4.0 V 이상의 고전압 리튬 이차전지에도 적용 가능한 리튬 금속 이차전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은, 제1 리튬염; 제2 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, LiNO3)를 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액을 제공한다.

[0012] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염 및 상기 제2 리튬염은, 각각, LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, $LiPO_2F_2$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염은 LiFSI를 포함하고, 상기 제2 리튬염은 LiTFSI를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M이고, 상기 제2 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 디메톡시에탄, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 40 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 상기 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 1 : 1 내지 1 : 10 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 글라임계 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 상기 리튬 금속의 계면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속을 포함하는 음극의 두께는, 10 ㎛ 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따르면, 4.0 V 이상의 작동 전압을 갖는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 리튬 금속 표면에 고강도 및 고이온전도성을 갖는 안정한 피막을 형성시킴으로써, 리튬 금속과의 부반응을 효과적으로 억제하고 수지상 리튬 형성을 억제하여 풀 셀 수명을

증가시킬 수 있으며, 리튬 전착 (plating) 및 탈리 (stripping) 반응의 가역성을 극대화하여 리튬 금속 이차전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0026] 또한, 유기 용매의 상대적인 함량이 감소됨에 따라 4.0 V 이상의 고전압을 갖는 리튬 금속 이차전지에 적용 가능한 효과가 있다.

[0027] 나아가, 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 얇은 두께의 리튬 금속 음극의 구현이 가능하여 고에너지밀도를 가질 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압 그래프이다.

도 2는, 기능성 첨가제 사용 여부에 따라 리튬 금속 표면에서 상이하게 형성된 피막의 형태를 간략히 나타낸 그림이다.

도 3은, 2 종의 리튬염 기반의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 4는, 단일 리튬염 기반의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0034] 이하, 본 발명의 리튬 금속 이차전지용 전해액 및 이를 사용한 리튬 금속 이차전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 일 측면은, 제1 리튬염; 제2 리튬염; 글라임계 용매; 및 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액을 제공한다.

[0037] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 2종류 이상의 리튬염과 기능성 첨가제를 포함함으로써, 리튬 금속 표면에 고강도 및 고이온전도성의 안정한 피막을 형성하여 전해액과의 부반응과 수지상 리튬 형성을 억제할 수 있으며, 이를 통해 전지의 안정성 및 수명특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 글라임계 용매의 상대적인 함량을 낮추어 고전압의 리튬 금속 이차전지에 적용 가능한 효과가 있다.

[0038] 상기 제1 리튬염 및 상기 제2 리튬염은 서로 상이한 종류의 리튬염일 수 있고, 서로 상이한 종류의 리튬염을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 2 종류 이상의 리튬염을 포함하여 글라임계 용매의 상대적인

함량을 낮춤으로써, 전해액 내 포함된 글라임계 용매의 분해로 인한 문제를 방지할 수 있으며, 4.0 V 이상의 고전압 전지에 사용될 수 있다.

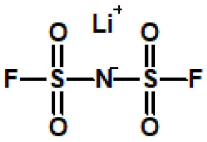
[0041] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염 및 상기 제2 리튬염은, 각각, LiFSI, LiTFSI, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, $LiPO_2F_2$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 상기 제1 리튬염 및 상기 제2 리튬염은 서로 다른 종류의 리튬염을 하나 이상 포함할 수 있으며, 다양한 종류의 염을 사용할 경우 단일 리튬염을 사용하는 경우와 비교하여 리튬 금속 이차전지의 초기 리튬 전착 탈리 효율 및 수명 특성이 향상되는 효과가 있다.

[0043] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염은 LiFSI를 포함하고, 상기 제2 리튬염은 LiTFSI를 포함하는 것일 수 있다.

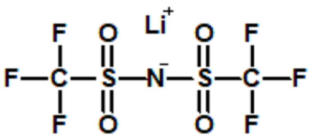
[0044] 상기 LiFSI는 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)를 의미하는 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[0045] [화학식 1]

[0046] 

[0047] 상기 LiTFSI는 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (Lithium bis(trifluoromethaneslfonyl)imide)를 의미하는 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다.

[0048] [화학식 2]

[0049] 

[0050] 상기 LiFSI 및 상기 LiTFSI는 서로 유사한 구조를 가짐으로써, 전해액 내 함께 사용되어 고농도의 리튬염을 구현하기 용이하며, 글라임계 용매의 함량을 상대적으로 낮출 수 있다.

[0051] 또한, 글라임계 용매 내 용해도 및 이온 전도도가 우수하여 리튬 금속 이차전지의 작동 과정에서 저항이 적게 발생할 수 있다.

[0053] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M이고, 상기 제2 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.

[0054] 바람직하게는, 상기 제1 리튬염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M이고, 상기 제2 리튬염의 농도는, 0.5 M 내지 5 M인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 상기 제1 리튬염의 농도는, 0.5 M 내지 3 M이고, 상기 제2 리튬염의 농도는, 1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.

[0055] 상기 제1 리튬염의 농도 및 상기 제2 리튬염의 농도는, 상기 농도 범위로 전해액 내 혼합됨에 따라, 전해액 내에 총 리튬염의 농도를 적정 범위의 고농도로 구현할 수 있다. 고농도의 리튬염을 사용할 경우 전해액 내 환원 안정성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 금속과 전해액 사이의 상호 작용을 감소시켜 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 리튬염과 상기 제2 리튬염이 합해진 리튬염의 총 농도는 1 M 내지 6 M일 수 있고, 바람직하게는, 3 M 내지 5 M일 수 있다.

[0057] 만일, 상기 리튬염의 총 농도가 상기 범위 미만일 경우, 전해액의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있고, 글라임계 용매의 상대적인 함량을 낮추지 못하여 4.0 V 이상의 고전압 전지에 사용이 어려울 수 있다.

[0058] 또한, 상기 리튬염의 총 농도가 상기 범위를 초과하는 경우, 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 디메톡시에탄, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 상기 글라임계 용매는, 전지의 충방전 과정에서 환원 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 효과가 있다.

[0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 40 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0063] 바람직하게는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 40 중량% 내지 70 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 40 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 전해액 내 글라임계 용매의 상대적인 함량을 감소시킴으로써, 글라임계 용매의 산화분해로 인한 문제를 줄일 수 있으며, 4.0 V 이상의 전지에 적용 가능한 효과를 갖는다.

[0065] 일례로, 디메톡시에탄(DME)의 경우 HOMO 에너지 레벨이 높아 고전압에서 산화안정성이 좋지 않기 때문에 4.0 V 이상에서 구동되는 전지에 적용되기 어려울 수 있으나, 본 발명의 따른 전해액은 전해액 내 디메톡시에탄(DME) 용매의 상대적인 함량을 감소시킴으로써, 4.0 V 이상에서 구동되는 전지에 적용 가능한 장점이 있다.

[0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 글라임계 이외의 유기 용매를 추가적으로 더 포함할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 포함하는 기능성 첨가제를 포함하는 특징을 갖는다.

[0069] 리튬 금속 이차전지에 있어서, 리튬 금속 계면에 수지상 리튬 형성을 억제하기 위해서는, 고강도 뿐만 아니라 균일한 리튬 전착을 위해 높은 이온 전도성을 갖는 피막이 필요하다.

[0070] 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.

[0071] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액은, 고강도 피막을 형성시키는 기능성 첨가제인 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP)와 높은 이온 전도성 피막을 형성시키는 기능성 첨가제인 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 함께 사용함으로써, 리튬 금속 계면에 수지상 리튬 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0074] 바람직하게는, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 3 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 중, 3 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0075] 만일, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 리튬 금속 표면에 피막이 충분히 형성되지 못하여 전해액과의 부반응을 억제하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 초기 작동시 모두 소모되어 충방전 또는 장기 보존시 수명 열화가 발생할 수 있다. 또한, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 리튬 금속 표면

에 과도한 양의 피막이 형성되어 리튬 이온이 이동하는데 저항으로 작용할 수 있다.

[0077] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 상기 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 1 : 1 내지 1 : 10 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[0078] 바람직하게는, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 상기 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)를 1 : 1 내지 1 : 5 중량비로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 1 내지 1 : 3 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[0079] 만일, 상기 기능성 첨가제 중, 상기 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트 (Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP) 및 상기 리튬 니트레이트 (Lithium nitrate, $LiNO_3$)의 중량비가 상기 범위를 벗어날 경우, 리튬 금속 표면에 형성된 피막의 고강도 특성이 저하되거나, 고이온전도성이 저하될 수 있다.

[0080] 즉, 리튬 금속 표면에 형성되는 피막의 고강도 특성 및 고이온전도성 특성을 함께 구현하기 위해서는, 상기 두 가지 기능성 첨가제의 비율을 상기 범위로 제어하는 것인 핵심적인 요소로 작용할 수 있다.

[0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 글라임계 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것일 수 있다.

[0082] 상기 기능성 첨가제는, 글라임계 유기 용매보다 낮은 LUMO 에너지를 가짐으로써, 우선적으로 리튬 금속 음극에 환원 분해되어 안정적이고 균일한 피막을 형성시킬 수 있으며, 추가적인 전해액 분해를 억제할 수 있다.

[0084] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.

[0085] 상기 양극은, 양극 활물질로서 다양한 물질이 사용될 수 있으며, 그 성분을 특별히 제한하지 않는다.

[0086] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않는다.

[0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 상기 리튬 금속의 계면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.

[0089] 상기 피막은, 고강도 및 고이온전도성을 갖는 것으로, 전해액의 추가적인 분해를 억제하고, 리튬 금속 계면에 수지상 리튬 형성을 억제한다.

[0090] 이에 따라, 리튬 금속 이차전지의 수명 특성을 향상시키며, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 극대화하여 리튬 금속 이차전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속을 포함하는 음극의 두께는, 10 ㎛ 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0092] 즉, 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 리튬 금속 표면에 고강도 및 고이온전도성을 갖는 피막을 형성할 수 있는 전해액을 사용함으로써, 리튬 금속을 포함하는 음극의 두께를 100 ㎛ 이하로 구현할 수 있으며, 이를 통해 고에너지밀도를 가질 수 있다.

[0094] 일 실시형태에 따르면, 4.0 V 이상의 작동 전압을 갖는 것일 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는, 글라임계 용매의 상대적인 함량을 낮춘 전해액을 사용함으로써, 고전압 리튬 금속 이차전지에 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0097] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0098] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] **<실시예> 리튬 금속 이차전지용 전해액**

[0101] 리튬염, 글라임계 용매 및 기능성 첨가제를 혼합하여 리튬 금속 이차전지용 전해액을 제조하였다.

[0102] 각 전해액의 구체적인 성분을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0103]

	리튬염	용매	기능성 첨가제
실시예 1	1M LiTFSI, 2M LiFSI	DME	-
실시예 2	1M LiTFSI, 2M LiFSI	DME	1% LiDFBP
실시예 3	1M LiTFSI, 2M LiFSI	DME	3% $LiNO_3$
실시예 4	1M LiTFSI, 2M LiFSI	DME	1% LiDFBP, 3% $LiNO_3$
실시예 5	2M LiFSI	DME	1% LiDFBP, 3% $LiNO_3$
실시예 6	3M LiFSI	DME	1% LiDFBP, 3% $LiNO_3$
실시예 7	2M LiFSI	DME	-
실시예 8	3M LiFSI	DME	-

[0105] **<실험예 1> 초기 리튬 전착 탈리 효율 (%) 측정**

[0106] 리튬염과 기능성 첨가제 구성에 따른 효과를 확인하기 위해, 실시예 1 내지 6의 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착 탈리 효율을 측정하였다.

[0107] 100 ㎛ Li/16 ㎛ 분리막/Cu로 구성된 코인형 셀 (2016)을 사용하여 상온에서 한시간 동안 에이징(aging)한 후, 0.1 C의 전류밀도 및 2.0 mAh/cm^2의 용량 조건으로 실험을 진행하였다.

[0108] 전착 탈리 효율은 하기의 식으로 계산되었으며, 측정된 전착 탈리 효율의 값은 표 2에 나타내었다.

[0109] 전착 탈리 효율 (%) = (리튬 탈리 용량/리튬 전착 용량) x 100

표 2

[0110]

	초기 전착 탈리 효율(ICE, %)
실시예 1	15.5
실시예 2	84.4
실시예 3	82.4
실시예 4	89.9
실시예 5	88.8
실시예 6	89.4

[0112] 표 2를 참조하면, 기능성 첨가제가 사용되지 않은 실시예 1과 비교하여, 기능성 첨가제를 사용한 실시예 2 내지 6에서 초기 전착 탈리 효율이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0113] 또한, 기능성 첨가제를 단일 성분으로 사용한 실시예 2 및 3과 비교하여, 2종류의 기능성 첨가제를 함께 사용한 실시예 4 내지 6에서 초기 전착 탈리 효율이 더 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0114] 특히, 실시예 4 내지 6을 비교해보면, 2종류의 리튬염을 사용한 실시예 4는 단일 리튬염을 사용한 실시예 5 및 6 보다 높은 초기 전착 탈리 효율을 보였으며, 가장 우수한 초기 전착 탈리 효율을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

[0115] 이를 통해, 2종류의 염 및 2종류의 기능성 첨가제를 사용할 경우, 리튬 금속 이차전지의 초기 전착 탈리 효율이

현저히 상승되는 것을 알 수 있다.

[0117] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압 그래프이다.

[0118] 도 1을 참조하면, 2.0 mAh/cm^2의 리튬이 구리 전착된 후, 0 V 이상의 플래투 구간에서 구리에 전착된 리튬이 탈리되는 것을 알 수 있다.

[0119] 도 2는, 기능성 첨가제 사용 여부에 따라 리튬 금속 표면에서 상이하게 형성된 피막의 형태를 간략히 나타낸 그림이다.

[0120] 구체적으로, 도 2의 (a)는 기능성 첨가제가 포함되지 않은 전해액을 사용할 경우 리튬 금속 표면에 형성된 피막의 형태를 나타낸 것이고, 도 2의 (b)는 2종류의 기능성 첨가제를 포함한 전해액을 사용할 경우 리튬 금속 표면에 형성된 피막의 형태를 나타낸 것이다.

[0121] 도 2의 (a)를 참조하면, 기능성 첨가제가 포함되지 않은 전해액을 사용할 경우 표면에 불균일하고 불안정한 피막이 형성되며, 고이온전도성 피막이 형성되지 않아 수지상 리튬 형성을 억제하지 못하고 부서지는 열화 현상이 발생할 수 있으며, 전해액의 분해가 계속적으로 발생되는 것을 알 수 있다.

[0122] 이와 비교하여, 도 2의 (b)를 참조하면, 기능성 첨가제가 포함된 전해액을 사용할 경우, 기능성 첨가제인 LiDFBP와 $LiNO_3$가 리튬 금속에 환원 분해하여 고강도(LiF) 및 고이온전도성(Li_3N)을 갖는 안정한 피막을 형성시키며, 이를 통해 전해액의 추가적인 분해를 방지하고 수지상 리튬의 형성을 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0124] **<실험예 2> 2종의 리튬염 기반 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 특성 평가**

[0125] 2종의 리튬염(1M LiTFSI, 2M LiFSI)을 기반으로 한 전해액에서 기능성 첨가제에 따른 효과를 확인하기 위해, 실시예 2 내지 4의 전해액을 사용한 풀 셀에서의 수명 특성을 평가하였다.

[0126] 100 ㎛ Li/20 ㎛ 분리막/NCM 양극으로 구성된 코인형 셀 (2032)을 사용하여 상온에서 10 시간 동안 에이징(aging)한 후, 화성충방전 전류밀도 (+0.1C/-0.1C), 사이클 전류밀도 (+0.5/-0.5C), 비용량 = 2.4 mAh cm^{-2} 조건으로 실험을 진행하였다. 쿨롱 효율은 하기의 식으로 계산되었다.

[0127] 쿨롱 효율 (%)=(사이클 방전 용량/사이클 충전 용량) x 100

[0129] 도 3은, 2종의 리튬염 기반의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0130] 구체적으로, 도 3의 (a)는 실시예 2 내지 4의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능을 나타낸 그래프이고, 도 3의 (b)는 실시예 2 내지 4의 전해액을 사용한 풀 셀의 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0131] 도 3의 (a)를 참조하면, 1% LiDFBP의 기능성 첨가제를 사용한 실시예 2의 전해액을 사용한 경우에 용량 유지율 80%에서 74회의 수명 특성을 보였고, 3% $LiNO_3$의 기능성 첨가제를 사용한 실시예 3의 전해액을 사용한 경우는 239회의 수명 특성을 보였으나, 두 가지 기능성 첨가제를 모두 도입한 실시예 4의 전해액을 사용한 경우에는 약 600회의 수명 특성이 나타남을 확인할 수 있다.

[0132] 또한, 도 3의 (b)를 참조하면, 두 가지 기능성 첨가제를 모두 도입한 실시예 4에서 쿨롱 효율이 안정되게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 이를 통해, 2종의 리튬염(1M LiTFSI, 2M LiFSI)을 기반으로 한 전해액은 상대적으로 DME 용매의 함량을 감소시킴으로서 4.0 V급 이상에서의 이차전지의 전기화학적 성능을 확보할 수 있고, 두 종류의 기능성 첨가제를 도입하는 경우 리튬 금속 표면에 고강도 및 고이온전도성의 피막이 형성되어 수명 특성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.

[0135] **<실험예 3> 단일 리튬염 기반 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 특성 평가**

[0136] 단일 리튬염을 기반으로 한 전해액에서 기능성 첨가제에 따른 효과를 확인하기 위해, 실시예 5 내지 8의 전해액

을 사용한 풀 셀에서의 수명 특성을 평가하였다.

[0137] 100 ㎛ Li/20 ㎛ 분리막/NCM 양극으로 구성된 코인형 셀 (2032)을 사용하여 상온에서 10 시간 동안 에이징(aging)한 후, 화성충방전 전류밀도 (+0.1C/-0.1C), 사이클 전류밀도 (+0.5/-0.5C), 비용량 = 2.4 mAh cm^{-2} 조건으로 실험을 진행하였다. 쿨롱 효율은 하기의 식으로 계산되었다.

[0138] 쿨롱 효율 (%)=(사이클 방전 용량/사이클 충전 용량) x 100

[0139] 도 4는, 단일 리튬염 기반의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0140] 구체적으로, 도 4의 (a)는 실시예 5 내지 8의 전해액을 사용한 풀 셀의 수명 성능을 나타낸 그래프이고, 도 4의 (b)는 실시예 5 내지 8의 전해액을 사용한 풀 셀의 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0141] 도 4의 (a)를 참조하면, 2M LiFSI 및 DME 기반의 실시예 7의 전해액을 사용한 경우, 용량 유지율 80 %에서 38 회의 수명 특성을 보였고, 여기에 두 종류의 기능성 첨가제를 도입한 실시예 5의 전해액을 사용한 경우에는 276 회의 수명 특성을 보였다.

[0142] 마찬가지로, 3M LiFSI 및 DME 기반의 실시예 8 전해액을 사용한 경우, 용량 유지율 80 %에서 84 회의 수명특성을 보였고, 여기에 두 종류의 기능성 첨가제를 도입한 실시예 6의 전해액을 사용한 경우 360 회로 수명 특성이 향상되었다.

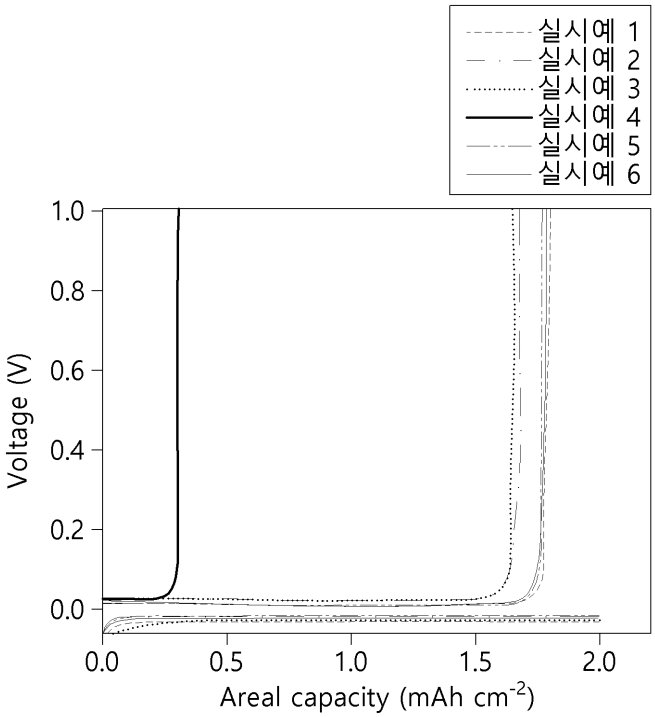
[0143] 도 5의 (b)를 참조하면, 각 전해액의 쿨롱 효율 또한 기능성 첨가제 도입에 따라 안정되는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 이를 통해, 기능성 첨가제인 LiDFBP와 $LiNO_3$가 리튬 금속 표면에 환원 분해되어 고강도 및 고이온전도성의 안정한 피막을 형성함으로써, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 이해할 수 있다.

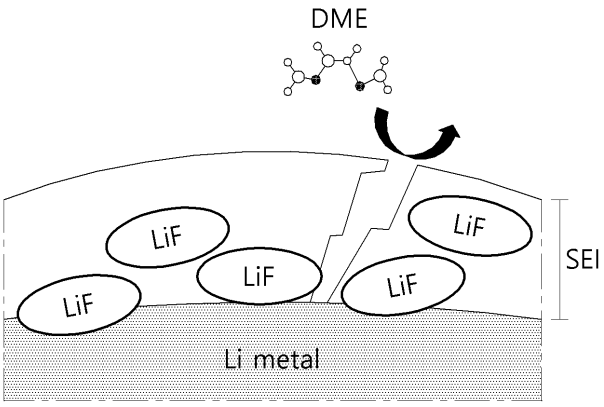
[0146] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

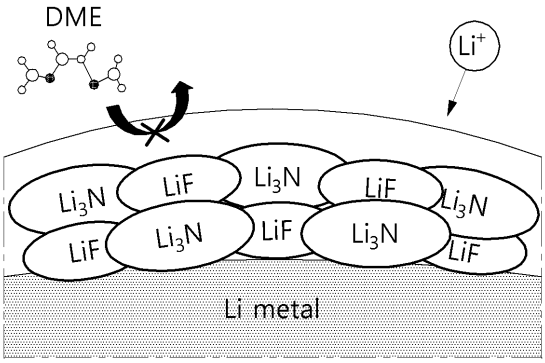
도면1


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
실시예 6
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Areal capacity (mAh cm-2)

도면2

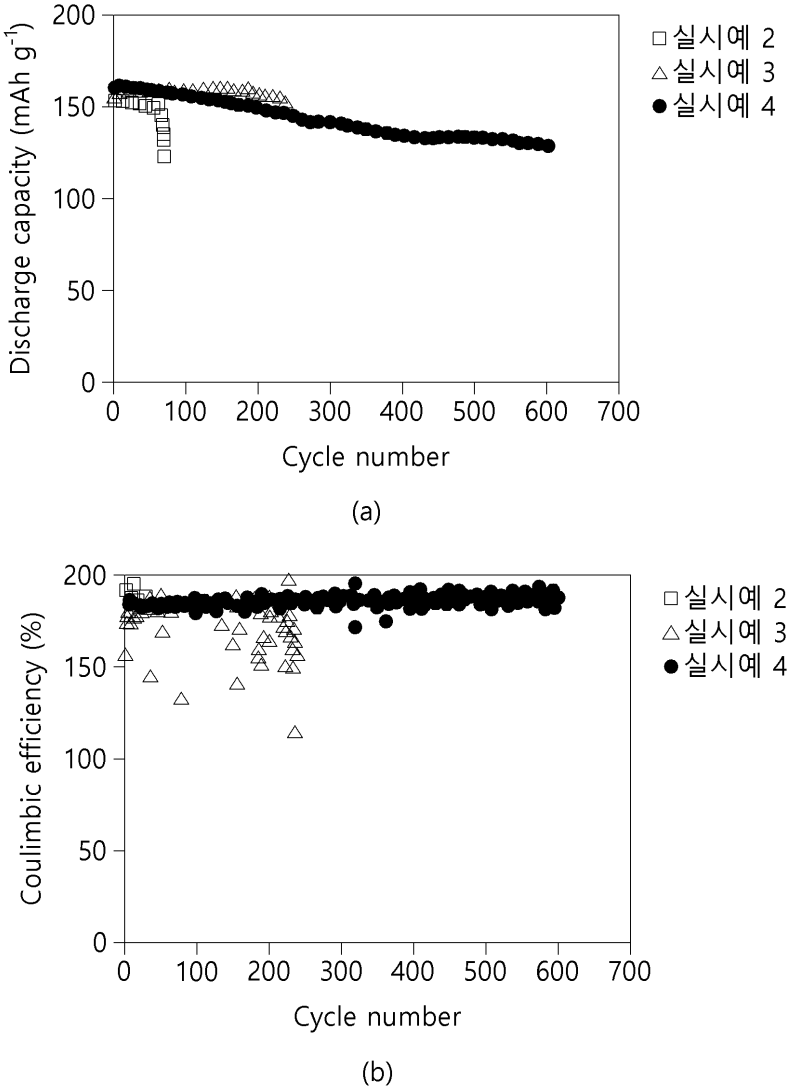

DME
LiF
LiF
LiF
LiF
LiF
SEI
Li metal

(a)

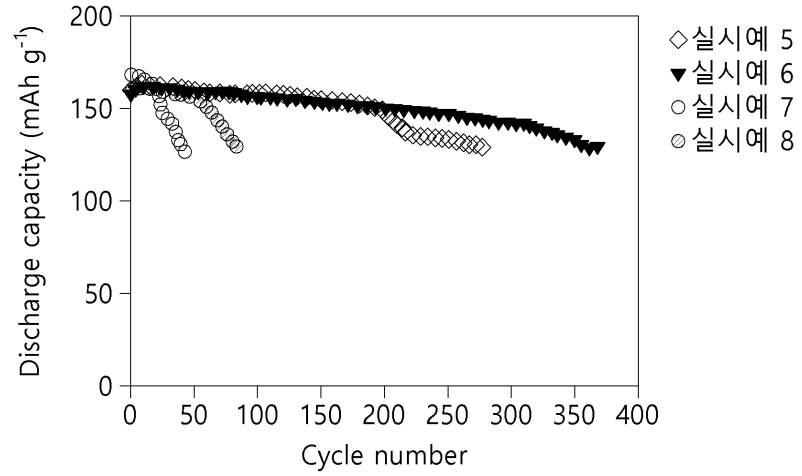

DME
Li+
Li3N
LiF
Li3N
LiF
Li3N
LiF
Li3N
LiF
Li3N
LiF
Li metal

(b)

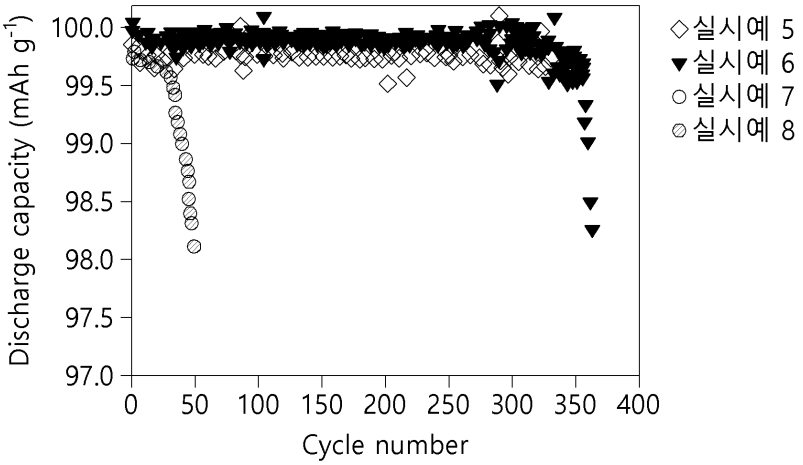
도면3


Discharge capacity (mAh g-1)
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
600
700
Cycle number
□실시예 2
△실시예 3
●실시예 4
(a)
Coulimbic efficiency (%)
200
150
100
50
0
0
100
200
300
400
500
600
700
Cycle number
□실시예 2
△실시예 3
●실시예 4
(b)

도면4


Discharge capacity (mAh g-1)
200
150
100
50
0
0 50 100 150 200 250 300 350 400
Cycle number
◇실시예 5
▼실시예 6
○실시예 7
⊘실시예 8

(a)


Discharge capacity (mAh g-1)
100.0
99.5
99.0
98.5
98.0
97.5
97.0
0 50 100 150 200 250 300 350 400
Cycle number
◇실시예 5
▼실시예 6
○실시예 7
⊘실시예 8

(b)