



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0092018
(43) 공개일자 2021년07월23일

- | | |
|---|---|
| <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 4/38</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0567</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0005472
 (22) 출원일자 2020년01월15일
 심사청구일자 2020년01월15일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 최남순
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 홍성유
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|---|---|

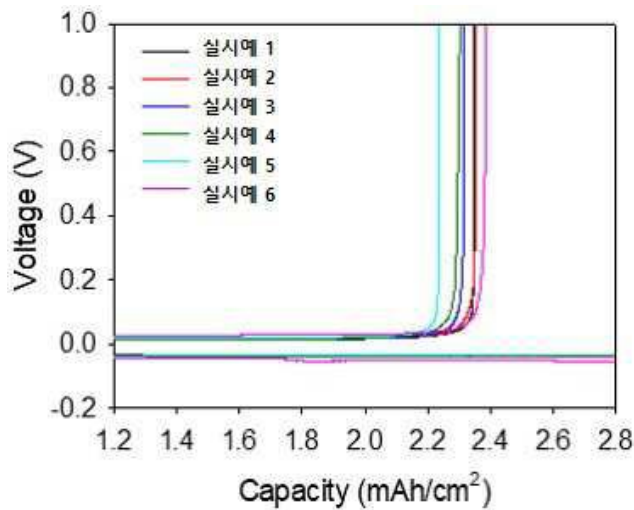
전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

(72) 발명자

전민호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

안영준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이원준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711076214

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 울산과학기술원

연구기간 2019.04.27 ~ 2020.02.26

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 염;
글라임계 유기용매; 및
기능성 첨가제;를 포함하는,
리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 리튬 염은, 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 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 5 M인 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 60 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것인,
리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC), 3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), (R)-4-페닐-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 ((R)-4-phenyl-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), N-메틸-N-(페닐에티닐)메탄설포아마이드 (N-methyl-N-(phenylethynyl)methanesulfonamide), 5-(클로로메틸)-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (5-(chloromethyl)-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one) 및 3-((4-플루오로페닐)에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-((4-fluorophenyl)ethynyl)oxazolidin-2-one)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

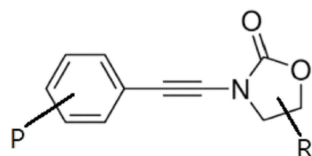
청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물:

[화학식 1]



상기 P는, 수소 또는 할로젠이고,

상기 R은, 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬, C1 내지 C10의 할로젠화 알킬, C1 내지 C10의 알코올, 페닐 또는 벤질이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인,

리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

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

리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물.

청구항 10

양극;

리튬 금속을 포함하는 음극;

상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 전해액 조성물;을 포함하는,
리튬 금속 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 전해액 조성물은, 상기 리튬 금속 계면에 피막을 형성하는 것인,
리튬 금속 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 피막의 두께는, 10 nm 내지 100 μ m인 것인,
리튬 금속 이차전지.

청구항 13

제10항에 있어서,
초기 리튬 전착 탈리 효율이 79 % 이상인 것인,
리튬 금속 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지의 에너지밀도를 향상시키기 위해서는 전지에 사용되는 양극 및 음극 소재의 고에너지 밀도화가 필수적이다. 현재 리튬 이차 전지의 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 기대되는 음극 소재이다. 또한, 현재 리튬 금속을 음극으로 사용한 리튬 금속 전지가 차세대 전지로 주목받으며 활발히 연구되고 있다.

[0005] 그러나 리튬 금속은 반응성이 매우 높아 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.

[0006] 따라서, 리튬 금속 전지의 성공적인 개발을 위해서는 안정한 피막 형성에 기여하는 전해액 소재의 개발이 필요하다.

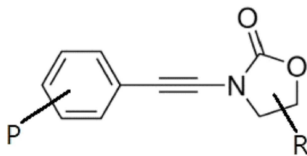
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 리튬 금속 계면에 안정한 피막을 형성시킴으로써 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지를 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, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물을 제공한다.
- [0012] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, 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.
- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 5 M인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 60 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC), 3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), (R)-4-페닐-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 ((R)-4-phenyl-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), N-메틸-N-(페닐에티닐)메탄설포아마이드 (N-methyl-N-(phenylethynyl)methanesulfonamide), 5-(클로로메틸)-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (5-(chloromethyl)-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one) 및 3-((4-플루오로페닐)에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-((4-fluorophenyl)ethynyl)oxazolidin-2-one)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] [화학식 1]



- [0019]
- [0020] 상기 P는, 수소 또는 할로젠이고, 상기 R은, 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬, C1 내지 C10의 할로겐화 알킬, C1 내지 C10의 알코올, 페닐 또는 벤질이다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 글라임계 유기 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 전해액 조성물;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.

- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액 조성물은, 상기 리튬 금속 계면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 피막의 두께는, 10 nm 내지 100 μ m인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차 전지는, 초기 리튬 전착 탈리 효율이 79 % 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차 전지용 전해액은, 리튬 금속 음극에 안정한 피막을 형성시킴으로써, 리튬 금속과 전해액의 부반응을 효과적으로 억제하고 리튬 전착 및 탈리 반응의 가역성을 극대화하며, 수지상 리튬 형성을 억제하여 리튬 금속 이차전지의 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은, 실시예 1 내지 6의 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착 탈리 반응의 전압 그래프이다.
- 도 2는, 기능성 첨가제의 환원 분해에 의해 리튬 금속 표면에 피막이 형성되는 과정 및 형태를 간략히 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0033] 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.
- [0034] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0035] 이하, 본 발명의 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명의 일 측면은, 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물을 제공한다.
- [0038] 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물은, 리튬 금속에 우선적으로 환원 분해되어 피막을 형성하는 기능성 첨가제를 포함함으로써, 리튬 금속에 안정적인 피막을 형성시켜 전해액과의 부반응을 억제하고, 리튬의 전착 및 탈리 반응의 가역성을 증가시키며, 수지상 리튬 형성을 억제하여 전지의 성능 및 안정성을 향상시키는 특징이 있다.
- [0039] 상기 전해액과의 부반응은, 리튬 금속 전극 표면에서의 상기 전해액의 비가역적 분해 반응인 것일 수 있다.

- [0041] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, 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.
- [0042] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 5 M인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 염의 농도는, 1 M 내지 5 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [0043] 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 전해액 조성물의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우, 전해액 조성물의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [0044] 상기 리튬 염은, 용해도나 이온 전도도가 우수하여 이차 전지의 작동 과정에서 저항이 적게 발생하며, 고농도의 리튬 염을 사용할 경우 환원안정성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 금속과 전해액 사이의 상호 작용을 감소시켜 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 60 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 70 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 80 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 글라임계 유기 용매는, 전지의 충방전 과정에서 환원 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 효과가 있다.
- [0051] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC), 3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), (R)-4-페닐-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 ((R)-4-phenyl-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one), N-메틸-N-(페닐에티닐)메탄설포아마이드 (N-methyl-N-(phenylethynyl)methanesulfonamide), 5-(클로로메틸)-3-(페닐에티닐)옥사졸리딘-2-온 (5-(chloromethyl)-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one) 및 3-((4-플루오로페닐)에티닐)옥사졸리딘-2-온 (3-((4-fluorophenyl)ethynyl)oxazolidin-2-one)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] [화학식 1]
-
- [0054]
- [0055] 상기 P는, 수소 또는 할로젠이고, 상기 R은, 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬, C1 내지 C10의 할로젠화 알킬, C1 내지 C10의 알코올, 페닐 또는 벤질이다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 P는, 수소 또는 할로젠이고, 상기 R은, 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬일 수 있다.
- [0057] 상기 기능성 첨가제는, 우선적으로 리튬 금속 음극에 환원 분해되어 리튬 금속 음극 표면에 안정한 피막을 형성함으로써 추가적인 전해액 분해를 억제할 수 있다. 또한, 리튬 전착 및 탈리 반응의 가역성을 높이고, 수지상 리튬 형성을 억제하여 전지의 안정성을 향상시킨다.
- [0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0059] 바람직하게는, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 금속 이차전지용 전해액 조성물 중, 0.01 중량% 내지 3 중량%

로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0060] 만일, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 리튬 금속 표면에 피막을 형성하지 못하여 전해액과의 부반응을 억제시키지 못할 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 표면에 과도한 양의 피막이 형성되어 리튬 이온이 이동하는데 저항으로 작용할 수 있다.

[0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 글라임계 유기 용매보다 낮은 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지를 갖는 것일 수 있다.

[0062] 상기 기능성 첨가제는, 글라임계 유기 용매보다 낮은 LUMO 에너지를 가짐으로써, 우선적으로 리튬 금속 음극에 환원 분해되어 안정적인 균일한 피막을 형성시킬 수 있으며, 추가적인 전해액 분해를 억제할 수 있다.

[0064] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 전해액 조성물;을 포함하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.

[0065] 상기 양극은, 양극 활물질로서 다양한 물질이 사용될 수 있으며, 본 발명에서는 그 성분을 특별히 제한하지 않는다. 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다.

[0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액 조성물은, 상기 리튬 금속 계면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.

[0068] 상기 전해액 조성물에 포함된 기능성 첨가제는 상기 리튬 금속 표면에서 우선적으로 환원 분해됨으로써 안정하고 균일한 피막을 형성시킬 수 있다.

[0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 피막의 두께는, 10 nm 내지 100 μm 인 것일 수 있다.

[0071] 바람직하게는, 상기 피막의 두께는, 10 nm 내지 50 μm 인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 10 nm 내지 10 μm 인 것일 수 있다.

[0072] 상기 피막의 두께가 상기 범위 미만일 경우, 전해액과의 부반응 억제 효과가 저하될 수 있고, 상기 피막의 두께가 상기 범위를 초과할 경우, 저항층으로 작용하여 셀 성능이 감소할 수 있다.

[0074] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차 전지는, 초기 리튬 전착 탈리 효율이 79 % 이상인 것일 수 있다.

[0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 금속 이차 전지는, 초기 리튬 전착 탈리 효율이 83 % 이상인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 83.9 % 이상인 것일 수 있다.

[0077] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0078] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<실시예> 리튬 금속 이차전지용 전해질 조성물

[0081] 리튬 염(2M LiFSI), DME 용매 및 기능성 첨가제를 혼합하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0082] 각 전해질 조성물에 첨가된 기능성 첨가제의 종류를 표 1에 나타내었다.

표 1

	기능성 첨가제
실시예 1	1% FEC
실시예 2	1% FEC, 1% 3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one

실시예 3	1% FEC, 1% (R)-4-phenyl-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one
실시예 4	1% FEC, 1% N-methyl-N-(phenylethynyl)methanesulfonamide
실시예 5	1% FEC, 1% 5-(chloromethyl)-3-(phenylethynyl)oxazolidin-2-one
실시예 6	1% FEC, 1% 3-((4-fluorophenyl)ethynyl)oxazolidin-2-one

[0085] <실험예 1> 초기 리튬 전착 탈리 효율 측정

[0086] 기능성 첨가제 도입에 따른 효과를 확인하기 위해, 실시예 1 내지 6의 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착 탈리 효율을 측정하였다.

[0087] 40 μm 리튬 금속/구리 코인형 셀 (2016)을 사용하여 상온에서 한시간 동안 에이징(aging)한 후, 0.1 C ($0.28\text{mA}/\text{cm}^2$)의 전류밀도 및 $2.8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 용량 조건으로 실험을 진행하였다. 전착 탈리 효율은 하기의 식으로 계산되었다.

[0088] 전착 탈리 효율 (%) = (리튬 탈리 용량 / 리튬 전착 용량) x 100

[0090] 도 1은, 실시예 1 내지 6의 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착 탈리 반응의 전압 그래프이다.

[0091] 도 1을 참조하면, $2.8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 리튬이 구리에 전착된 후, 0 V 이상의 플레토에서 구리에 전착된 리튬이 탈리 되는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 표 2는, 실시예 1 내지 6의 전해액을 사용한 셀에서의 초기 리튬 전착 탈리 반응 효율을 나타낸 것이다.

표 2

[0094]

	초기 전착 탈리 효율 (%)
실시예 1	83.8
실시예 2	83.9
실시예 3	82.6
실시예 4	82.3
실시예 5	79.9
실시예 6	85.1

[0096] 표 2를 참조하면, 실시예 2 및 실시예 6의 전해액을 사용한 경우 가장 향상된 전착 탈리 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0097] 이를 통해, 기능성 첨가제가 리튬 금속 표면에서 환원 분해되어 안정한 피막을 형성했음을 확인할 수 있다.

[0098] 도 2는, 기능성 첨가제의 환원 분해에 의해 리튬 금속 표면에 피막이 형성되는 과정 및 형태를 간략히 도식화한 것이다.

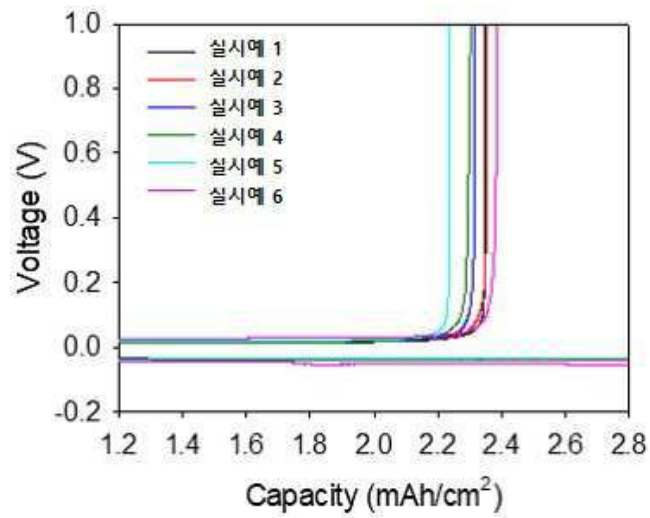
[0099] 도 2를 참조하면, 전해질 내 기능성 첨가제는 리튬 금속에 우선적으로 환원 분해하여 안정한 피막을 형성시킴으로써, 전해액과의 부반응을 억제하여 리튬 금속 이차전지의 전기화학적 성능을 확보할 수 있음을 이해할 수 있다.

[0101] 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



도면2

