

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0115843

(43) 공개일자 2021년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0032194

(22) 출원일자 2020년03월16일

심사청구일자 2020년03월16일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

김성수

대전광역시 유성구 지족북로 60 꿈에그린 209-3103

김희재

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

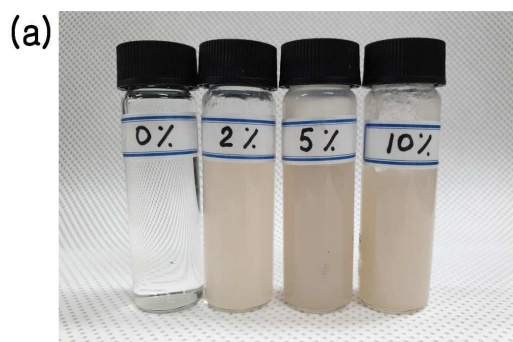
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 유기용매에 리튬염이 용해되고, P_2O_5 첨가제가 균일하게 분산된 콜로이드 상태의 전해질은 리튬 금속 전지에서 충전/방전 사이클시 유기용매에 용해된 리튬염과 균일하게 분산된 P_2O_5 첨가제가 반응하여 리튬 금속 상에 보호막층(고체 전해질 계면층, SEI 층)을 형성함으로써, 리튬 금속의 덴드라이트 형성을 억제함으로써 다수의 충전/방전 후에도 우수한 방전용량 및 쿨롱 효율을 유지할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711065342(20190213)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율	70/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.04 ~ 2020.01.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20164010201070
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업-연구개발고급인력지원
연구과제명	미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙
기 여 율	30/100
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2016.06.01 ~ 2021.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

유기용매;

상기 유기용매에 용해된 리튬염; 및

상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유하는

리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 콜로이드는 유동성 콜로이드인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 0.01~5 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 에테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알코올계 화합물, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiTFSI$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)(x \text{ 및 } y \text{는 자연수임})$, $LiCl$ 및 LiI 로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.

청구항 7

양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 금속 및 리튬 합금 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 음극; 및

상기 양극과 리튬 음극 사이에 위치하고, 유기용매, 상기 유기용매에 용해된 리튬염, 및 상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유하는 전해질을 포함하는 리튬 금속 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 콜로이드는 유동성 콜로이드인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 0.01~5 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 유기용매는 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 에테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알코올계 화합물, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 리튬 리튬 금속 전지.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiTFSI$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)(x \text{ 및 } y \text{는 자연수임})$, $LiCl$ 및 LiI 로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 리튬 금속 전지.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 리튬 합금은 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 음극 표면에 형성되어 있는 보호막층(SEI 층)을 더 포함하는 리튬 금속 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 보호막층은 리튬염과 P_2O_5 의 반응으로 형성된 $Li_xPO_yF_z$, LiF 및 Li_3PO_4 를 포함하는 리튬 금속 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료는 전 세계적으로 가장 널리 사용되는 에너지 자원이지만, 그 생산과 관련하여 자원 고갈, 환경오염 등으로 인해 풍력, 태양과 같은 다양한 재생 가능한 청정에너지 원이 급속하게 출현하게 되었다. 이러한 재생

가능한 에너지를 전기 그리드에 통합하기 위해 대규모 에너지 저장 시스템이 필수적이다. 다양한 에너지 저장 기술 중에서 이차전지를 사용하는 것이 높은 에너지 전환 효율 및 간단한 유지 보수로 유망한 방법이며, 일상생활에서 전기 자동차와 휴대용 전자 기기 등에 전력을 공급할 수 있다.

- [0003] 1991년 Sony에서 리튬 이온 전지를 상용화한 이후, 리튬 이온 전지는 안정성, 에너지 밀도 면에서 뛰어난 장점을 가지고 있어 성장 시장의 대부분을 점유해 왔다. 다양한 전극 재료 중에서 리튬 금속은 높은 이론 용량 (3860 mAh g^{-1}) 그리고 낮은 산화 환원 전위 ($-3.04 \text{ V vs. 표준 수소 전극, SHE}$)를 가지고 있어서 리튬 전지 시스템에서 음극으로서 가장 이상적으로 쓰이고 있다. 그러나 반복된 충전/방전 과정에 따른 리튬 금속의 이온화 및 용해 등으로 인한 수지상 성장은 아직 극복해야 할 문제점이다. 리튬 수지상이 지속적으로 성장하면 "죽은" 리튬(dead lithium)의 생성, 부피 팽창 및 전해질 소비를 유발하고, 낮은 쿨롱 효율과 짧은 수명을 가져온다. 리튬 수지상이 큰 크기로 성장하여 분리막까지 관통하게 되면 내부 단락 및 화재/폭발로도 이어질 수 있다. 리튬 금속 음극에서의 복잡한 반응 때문에 리튬 수지상 결정 성장 메커니즘은 아직 완전히 이해되지 않았지만 수지상 성장을 억제시키기 위한 전략으로서 리튬 이온의 균일한 증착을 위한 구조적 설계나, 인공 고체전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI) 층으로서 작용하도록 분리막 개질 같은 계면 규제, 그리고 액체 전해질 및 고체 전해질 등의 설계 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 한국특허공개공보 제10-2018-0065958호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 리튬 음극 표면에 리튬 덴드라이트 형성을 억제하는 동시에 안정한 보호막 층(고체전해질 계면층, SEI 층)을 형성하여 전지 성능을 개선할 수 있는 리튬 금속 전지용 전해질, 및 상기 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지를 제공함에 있다.
- [0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 리튬 전극 전지용 전해질을 제공한다. 상기 전해질은 유기용매; 상기 유기용매에 용해된 리튬염; 및 상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유할 수 있다.
- [0008] 상기 콜로이드는 유동성 콜로이드일 수 있다.
- [0009] 상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 0.01~5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0010] 상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 전지용 전해질.
- [0011] 상기 유기용매는 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 에테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알코올계 화합물, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0012] 상기 리튬염은 LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 자연수임), LiCl 및 LiI 로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0013] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 리튬 금속 전지를 제공한다. 상기 리튬 금속 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 금속 및 리튬 합금 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 음극; 및 상기 양극과 리튬

음극 사이에 위치하고, 유기용매, 상기 유기용매에 용해된 리튬염, 및 상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유하는 전해질을 포함하여 구성될 수 있다.

[0014] 상기 콜로이드는 유동성 콜로이드일 수 있다.

[0015] 상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 0.01~5 중량부로 포함될 수 있다.

[0016] 상기 P_2O_5 는 상기 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액을 100 중량부로 할 때, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함될 수 있다.

[0017] 상기 유기용매는 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 에테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알코올계 화합물, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0018] 상기 리튬염은 $LiTFSI$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (x 및 y는 자연수임), $LiCl$ 및 LiI 로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 리튬 합금은 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금일 수 있다.

[0020] 상기 리튬 금속 전지는 상기 음극 표면에 형성되어 있는 보호막층(SEI 층)을 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 보호막층은 리튬염과 P_2O_5 의 반응으로 형성된 $Li_xPO_yF_z$, LiF 및 Li_3PO_4 를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 유기용매에 리튬염이 용해되고, P_2O_5 첨가제가 균일하게 분산된 액상의 전해질은 리튬 금속 전지에서 충전/방전 사이클시 유기용매에 용해된 리튬염과 균일하게 분산된 P_2O_5 첨가제가 반응하여 리튬 금속 상에 보호막층(고체전해질계면(SEI)층)을 형성함으로써, 리튬 금속의 덴드라이트 형성을 억제함으로써 다수의 충전/방전 후에도 우수한 방전용량 및 쿨롱 효율을 유지할 수 있다.

[0023] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 전극 전지를 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 리튬 전극 전지용 전해질에 있어서, 첨가제로서 P_2O_5 의 함량에 따른 전해질의 상태를 나타내는 도면이다((a) 전해질 용기를 일반적으로 놓은 모습, (b) 전해질 용기를 거꾸로 놓은 모습)

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 코인형 리튬 전극 전지를 나타낸 분해도이다.

도 4는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 도 4의 결과 그래프의 일부분을 확대한 확대도이다.

도 6은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진이다.

도 7은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프 및 표이다.

도 8은 도 7의 결과 그래프 중 L-0의 XPS 그래프의 일부분을 확대한 확대도이다.

도 9는 도 7의 결과 그래프 중 L-5의 XPS 그래프의 일부분을 확대한 확대도이다.

도 10은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 첨가하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 첨가한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 비행시간형 이차이온질량분석(Time Of Flight- Secondary Ion Mass Spectroscopy, TOF-SIMS) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0) NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 전압곡선 그래프를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 5 중량% 포함한 경우(L-5) NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 전압곡선 그래프를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타낸다.

도 14는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 쿨롱효율을 나타낸다.

도 15는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와, 5 중량% 첨가한 경우(L-5)와, 10 중량% 첨가한 후 회석하여 5 중량%로 제조한(겔 상태) 경우의 NCM811-리튬 금속 전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타낸다.

도 16은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와, 5 중량% 첨가한 경우(L-5)와, 10 중량% 첨가한 후 회석하여 5 중량%로 제조한(겔 상태) 경우의 NCM811-리튬 금속 전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 용량 보유율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, "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.

[0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 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 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0029] 리튬 전극 전지용 전해질

[0030] 본 발명의 일 측면은 리튬 전극 전지용 전해질을 제공한다.

[0031] 통상적으로 리튬 전지, 예를 들어 리튬 이차 전지에서 전해질은 충전시 양극에서 음극으로, 방전시 음극에서 양극으로 리튬 이온을 운반하는 역할을 한다. 전해질은 양극 또는 음극과 접촉하면서, 그 계면에서 산화-환원 분해반응을 일으키고, 이러한 분해 생성물은 전극 표면에 침착 또는 흡착되어 새로운 계면층을 형성한다. 이들 중 일부는 다시 탈착되거나 용출되기도 하지만, 영구히 침착되어 전극 표면에 보호막층을 형성한다. 이러한 보호막층은 전자전도도가 무시될 정도로 낮은 부도체이나 리튬 이온 전도성이 높아, 마치 고체 전해질과 같은 거동을 보여 SEI 층(Solid electrolyte interphase layer)이라 지칭된다.

[0032] 상기 SEI 층은 전극-전해질 계면에서 이온 터널(ion tunnel)의 역할을 수행할 뿐 아니라, 농도 편차와 과전압을

완화시키고 균일한 전류 분포 하에서 리튬 이온이 이동될 수 있도록 돕는다. 또한 일단 SEI층이 형성되고 나면, 음극 및/또는 양극과 전해질의 반응에 요구되는 전자의 이동이 억제되어, 추가적인 전해질의 분해가 방지될 수 있다.

- [0033] 따라서, 리튬 전지 내 리튬 금속의 이온화 및 용해 등으로 인한 수지상 성장을 억제하기 위해서는 리튬 금속 전극의 계면에 안정한 SEI층이 형성되는 것이 중요하다. 그러나, 종래 안정한 SEI층을 형성하기 위하여 전해질에 첨가제가 포함되는 경우, 전지의 용량 또는 수명 특성이 저하되는 경우가 발생되었다.
- [0034] 따라서, 본 발명자들은 리튬 금속 전극의 계면에 안정한 SEI층을 형성시켜 수지상 성장을 억제하여 전지의 용량 또는 수명 특성을 향상시키는 전해질을 개발하기 위하여 연구하던 중, 리튬염을 포함하는 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 용해시킨 액상 전해질을 사용시, 리튬 금속 전지에서 충전/방전 사이클시 유기용매에 용해된 리튬염과 P_2O_5 첨가제가 반응하여 리튬 금속 상에 보호막층(SEI 층)을 형성함으로써, 리튬 금속의 덴드라이트 형성을 억제하여 다수의 충전/방전 후에도 우수한 방전용량 및 쿨롱 효율을 유지함을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0035] 따라서 본 발명의 특징은 유기용매; 상기 유기용매에 용해된 리튬염; 및 상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유하는 전해질을 제공하는 것이다.
- [0036] 상기 콜로이드는 유동성 콜로이드일 수 있다.
- [0037] 상기 P_2O_5 는 종래 리튬 금속 전지의 전해질 첨가제(예컨대 $LiPF_2O_2$)에 비해 단가가 낮으며, 전지의 충방전에 의해 리튬 금속 표면에서 환원된 리튬염과 반응하여 안정한 보호막층(SEI 층)을 형성할 수 있다. 따라서, 음극으로 리튬 금속 또는 리튬 합금이 사용되는 리튬 금속 전지에서 리튬 금속과 전해질의 접촉에 의한 전해질 분해반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 전해질 분해반응에 의해 저항이 높아져 전지의 충방전시 용량이 감소되는 것을 방지할 수 있다.
- [0038] 상기 전해질에서 첨가제인 P_2O_5 함량은 유기용매에 리튬염이 용해된 리튬염 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 5 중량부인 것이 바람직한 바, 상기 P_2O_5 함량이 5 중량부를 초과하여 예컨대 10 중량부가 되면 전해질은 겔화되기 때문에 리튬 금속 전지에서 충전/방전 사이클시 유기용매에 용해된 리튬염과 P_2O_5 첨가제가 충분히 반응하지 못하여 리튬 금속 상에 보호막층(SEI 층)을 충분히 형성하지 못하므로, 리튬 금속의 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제하지 못하는 문제가 있다. 구체적으로, 상기 P_2O_5 는 상기 리튬염 용액 100 중량부를 기준으로, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [0039] 상기 전해질에서 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매개질 역할을 한다. 상기 유기용매로는 카보네이트계 화합물, 에스테르계 화합물, 에테르계 화합물, 케톤계 화합물, 알코올계 화합물, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 카보네이트계 화합물로는 사슬형 카보네이트 화합물, 환상 카보네이트 화합물, 이들의 플루오로 카보네이트 화합물, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 사슬형 카보네이트 화합물은 예를 들어, 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropylcarbonate, EPC), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate, MEC) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0042] 상기 환상 카보네이트 화합물은 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0043] 상기 사슬형 또는 환상 카보네이트 화합물의 플루오로 카보네이트 화합물로는 예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,4,5-트리플루오로에틸렌카보네이트, 4,4,5,5-테트라플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,4,5-트리플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 트리플루오로메틸에틸렌카보네이트 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0044] 상기 유기용매는 상기 사슬형 및 환상 카보네이트 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 환상 카보네이트 화합물의 함량이 상기 유기용매 총부피를 기준으로 적어도 5 부피%인 경우, 사이클 특성 향상이 크게 나타

날 수 있다. 상기 환상 카보네이트 화합물의 함량은 예를 들어 상기 유기용매 총 부피를 기준으로 5 부피% 내지 50 부피%일 수 있다. 상기 범위 이내에서, 20 이상의 비유전율(specific dielectric constant)을 갖는 환상 카보네이트로 인하여 리튬염의 해리가 잘 이루어져서 전해질의 이온 전도도가 더욱 높아질 수 있다.

[0045] 상기 카보네이트계 화합물은 상기 사슬형 및/또는 환상 카보네이트 화합물과 함께 플루오로 카보네이트 화합물을 더 혼합하여 사용할 수 있다. 플루오로 카보네이트 화합물은 리튬염의 용해도를 증가시켜 이온전도도를 향상시킬 수 있고, 음극에 피막 형성이 잘 되도록 도와줄 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 플루오로 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)일 수 있다. 상기 플루오로 카보네이트 화합물은 유기용매 전체 부피를 기준으로 1 부피% 내지 30 부피%로 포함될 수 있다. 상기 비율 범위 내로 사용되는 경우 적절한 점도를 유지하면서 원하는 효과를 얻을 수 있다.

[0046] 상기 에스테르계 화합물로는 예를 들어, 메틸아세테이트, 아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 메틸 포메이트(methyl formate) 등이 사용될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 에테르계 화합물로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 화합물로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 화합물로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있다.

[0048] 기타 비양성자성 용매로는 디메틸술폭시드, 1,2-디옥솔란, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리디논, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세트니트릴, 니트로메탄, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리옥틸, 인산 트리에스테르 등이 사용될 수 있다.

[0049] 상기 유기용매는 1종 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0050] 상기 전해질에서 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 한다. 상기 리튬염으로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 예를 들면, LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y는 자연수임), LiCl 및 LiI 로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0051] 상기 리튬염은 리튬 전지의 실용적인 성능을 확보하기 위하여, 예를 들어 약 0.1M 내지 약 20M 범위 내에서 사용할 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능이 나타날 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0053] 리튬 금속 전지

[0054] 한편, 본 발명의 다른 측면은 리튬 금속 전지를 제공한다.

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 전극 전지를 나타내는 모식도이다.

[0056] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 리튬 음극(10); 양극 활물질을 포함하는 양극(20); 및 상기 리튬 음극(10)과 양극(20) 사이에 위치하는 전해질(30)을 포함하여 구성될 수 있다.

[0057] 물론, 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 일 구현예에 따른 전해질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 원통형, 파우치 등 어떠한 형상도 가능함은 당연하다.

[0059] 전해질

[0060] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 전술한 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 전해질(30)은 유기용매; 상기 유기용매에 용해된 리튬염; 및 상기 유기용매 내에서 콜로이드 상태에 있는 P_2O_5 를 함유하는 전해질을 사용할 수 있다.

[0061] 상기 콜로이드는 유동성 콜로이드일 수 있다.

- [0062] 상기 전해질에서 첨가제인 P_2O_5 함량은 리튬염 용액 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 5 중량부인 것이 바람직한 바, 상기 P_2O_5 함량이 5 중량부를 초과하여 예컨대 10 중량부가 되면, 전해질은 겔화되기 때문에 리튬 금속 전지에서 충전/방전 사이클시 유기용매에 용해된 리튬염과 P_2O_5 첨가제가 충분히 반응하지 못하여 리튬 금속 상에 보호막층(SEI 층)을 충분히 형성하지 못하므로, 리튬 금속의 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제하지 못하는 문제가 있다. 구체적으로, 상기 P_2O_5 는 상기 리튬염 용액 100 중량부를 기준으로, 2 중량부 초과 5 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [0063] 상기 유기용매 및 리튬염은 전술한 바와 같으므로, 중복 기재를 피하기 위하여 자세한 설명은 생략한다.
- [0065] 리튬 음극
- [0066] 상기 리튬 음극(10)은 리튬 금속 및 리튬 합금으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 리튬 합금으로는 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 리튬 음극(10) 표면에는 보호막층(SEI layer)(40)이 형성될 수 있으며, 상기 보호막층은 본 발명에 따른 전해질 내의 리튬염과 P_2O_5 의 반응으로 형성된 $Li_xPO_3F_z$, LiF 및 Li_3PO_4 를 포함할 수 있다.
- [0070] 양극
- [0071] 상기 양극(20)은 당 업계에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있으며, 리튬이차전지의 구체적 종류에 따라 달라질 수 있다.
- [0072] 구체적으로, 상기 리튬이차전지가 리튬이온전지인 경우, 상기 양극은 양극 활물질, 바인더, 및 도전재를 함유할 수 있다. 리튬이온전지의 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물 또는 리튬-전이금속 인산화물을 함유할 수 있다. 상기 리튬-전이금속 산화물은 코발트, 망간, 니켈, 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속과 리튬과의 복합산화물일 수 있다. 리튬-전이금속 산화물은 일 예로서, $Li(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)O_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$), $Li(Ni_{1-x-y}Co_xAl_y)O_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$), 또는 $Li(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)O_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)일 수 있다. 리튬-전이금속 인산화물은 철, 코발트, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속과 리튬과의 복합인산화물일 수 있다. 리튬-전이금속 인산화물은 일 예로서, $Li(Ni_{1-x-y}Co_xFe_y)PO_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$)일 수 있다.
- [0073] 상기 리튬이차전지가 리튬황전지인 경우, 상기 양극은 양극활물질로서 황화합물을 함유할 수 있고, 바인더와 도전재를 더 함유할 수 있다. 상기 황화합물은 고체황(S_8) 및/또는 Li_2S 일 수 있다.
- [0074] 상기 리튬이차전지가 리튬공기전지인 경우, 상기 양극은 탄소재, 산소의 산화환원을 위한 촉매, 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 상기 탄소재는 카본 블랙 (super P, ketjen black 등), 카본나노튜브 (CNT), 흑연 (graphite), 그래핀 (graphene), 다공성 카본 (porous carbon) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 산소의 산화환원을 위한 촉매는 전이금속, 전이금속 산화물, 또는 전이금속 탄화물일 수 있다. 상기 전이금속은 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 은(Ag), 망간(Mn), 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 실리콘 (Si), 몰리브덴(Mo) 텅스텐(W) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전이금속산화물은 이산화루테튬(RuO_2), 이산화이리듐(IrO_2), 사산화삼코발트(Co_3O_4), 이산화망간(MnO_2), 이산화세륨(CeO_2), 삼산화이철(Fe_2O_3), 사산화삼철(Fe_3O_4), 일산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 페로브스카이트(perovskite)계 촉매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전이금속탄화물은 타이타늄카바이드 (TiC), 실리콘카바이드 (SiC), 텅스텐카바이드(WC), 몰리브덴카바이드(Mo_2C)계 촉매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면

어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0076] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0077] 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[0078] 상기 도전제는 일반적으로 당 업계에서 사용할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 인조 흑연, 천연 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 탄소 섬유, 금속 섬유, 알루미늄, 주석, 비스무트, 실리콘, 안티몬, 니켈, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금, 란타늄, 루테튬, 백금, 이리듐, 산화티탄, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0079] 상기 바인더는 일반적으로 당 업계에서 사용되는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 알킬화폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 (EPDM) 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 재생셀룰로오스, 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0080] 양극은, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다. 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0082] 분리막

[0083] 상기 양극과 음극 사이에서 상기 전극들을 절연시키는 분리막을 사용할 수 있으며, 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 전지모듈

[0086] 본 발명에 따른 리튬 전극 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지모듈에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지들을 포함하는 중대형 전지팩에 단위전지로도 사용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전지모듈은 전술한 리튬이차전지를 단위전지로 포함하며, 본 발명의 또다른 일 실시예에 따른 전지팩은 상기 전지모듈을 포함한다.

[0087] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0088] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0090] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 제조예 및 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 제조예 및 실험예는

본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조에 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0092] 전해질 제조: 제조예 1, 비교예 1 내지 비교예 4
- [0093] <제조예 1 : 5 중량%의 P_2O_5 분말을 포함하는 전해질의 제조(L-5)>
- [0094] 시판용 전해질인, EC : EMC : DMC (1 : 1 : 1) 혼합 용매 내 $LiPF_6$ 염이 용해된 리튬염 용액(1M, 20 ml)을 PANAX ETEC Co. (Republic of Korea)로부터 구입하여 5 중량%의 P_2O_5 분말(1 g, 0.33 M)을 첨가하고 1시간 동안 교반시켜 용해시킴으로써, 약간의 점성이 있는 투명한 콜로이드 상태의 L-5 전해질을 제조하였다.
- [0096] <비교예 1 : P_2O_5 분말을 포함하지 않는 전해질(L-0)>
- [0097] EC : EMC : DMC (1 : 1 : 1) 혼합 용매 내 $LiPF_6$ 염이 용해된 리튬염 용액(1M, 20 ml)을 L-0 전해질로 사용하였다.
- [0099] <비교예 2 : 2 중량%의 P_2O_5 분말을 포함하는 전해질의 제조(L-2)>
- [0100] 상기 리튬염 용액에 2 중량%의 P_2O_5 분말을 첨가하고 1시간 동안 교반시켜 용해시킴으로써, 투명한 액상의 L-5 전해질을 제조하였다.
- [0102] <비교예 3 : 10 중량%의 P_2O_5 분말을 포함하는 전해질의 제조(L-10)>
- [0103] 상기 리튬염 용액에 10 중량%의 P_2O_5 분말을 첨가하고 1시간 동안 교반시켜, 겔상의 L-10 전해질을 제조하였다.
- [0105] <비교예 4 : 5 중량%의 P_2O_5 분말을 포함하는 전해질의 제조(L-10-5)>
- [0106] 상기 비교예 3의 겔상의 L-10 전해질에서 EC : EMC : DMC (1 : 1 : 1) 용액을 더 부어 P_2O_5 의 함량이 5 중량%가 되도록 희석하고 교반시켜 겔상과 액상이 혼재되어 있는 L-10-5 전해질을 제조하였다.
- [0108] 제조된 전해질의 상태를 도 2에 나타내었다.
- [0109] 도 2는 본 발명의 리튬 전극 전지용 전해질에 있어서, 첨가제로서 P_2O_5 의 함량에 따른 전해질의 상태를 나타내며, 이때 (a)는 전해질 용기를 일반적으로 놓은 모습이고, (b)는 전해질 용기를 거꾸로 놓은 모습이다.
- [0110] 도 2에 나타낸 바와 같이, P_2O_5 의 함량이 5 중량% 이하인 경우에는 액상(유동성 콜로이드 형태)으로 제조되어 전해질 용기를 거꾸로 놓을 때에 전해질 용액이 아래쪽으로 이동하였으나, P_2O_5 의 함량이 10 중량%인 경우에는 전해질이 겔상으로 변환되어 전해질 용기를 거꾸로 놓을 경우에도 겔화된 전해질이 아래로 내려가지 않고 용기 바닥에 남아있음을 알 수 있다.
- [0112] 리튬 금속 전지 제조: 제조예 2 내지 5, 비교예 5 내지 비교예 20
- [0113] <제조예 2 : Li || SS 전지의 제조>
- [0114] 도 3은 본 발명의 일 제조예에 따른 코인형 리튬 전극 전지를 나타낸 분해도이다.
- [0115] 도 3의 코인형 전지에 있어서, 음극(Anode)으로서 리튬 금속 호일(0.7 mm 두께)을 Rockwood Lithium (US)으로부터 구입하여 사용하였다.

- [0116] 다음으로, 양극(Cathode)으로서, 스테인리스스틸(SS) 디스크를 사용하였다.
- [0117] 상기 양극과 음극 사이에 전해질로서 제조예 1의 전해질을 사용하여 Li || SS 전지를 제조하였다.
- [0119] <제조예 3 : Li || NCM 622 전지의 제조>
- [0120] 양극에 있어서, 양극 활물질로서 NCM 622(LGChem, Republic of Korea), 도전제로서 Super P 및 케첸 블랙(Ketjen black)의 1:1 혼합물, 및 PVDF 바인더(Solef™ 6020, Solvay, Belgium)를 1-메틸-2-피롤리디논(NMP, Sigma Aldrich) 용액 내에서 8:1:1의 중량비로 혼합하여 균일한 슬러리를 얻었다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 상에 캐스팅하고 100℃에서 진공 건조하여 잔여 NMP를 제거함으로써 양극(Cathode)을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 수행하여 Li || NCM 622 전지를 제조하였다.
- [0122] <제조예 4 : Li || NCA 전지의 제조>
- [0123] 양극 활물질로서 NCA(Kokam, Republic of Korea)를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 Li || NCA 전극을 제조하였다.
- [0125] <제조예 5 : Li || NCM 811 전지의 제조>
- [0126] 양극 활물질로서 NCM 811(LGChem, Republic of Korea)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 Li || NCM 811 전지를 제조하였다.
- [0128] <비교예 5 내지 8 : Li || SS 전지의 제조>
- [0129] 전해질로서 비교예 1 내지 4에서 제조된 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 Li || SS 전지를 제조하였다.
- [0131] <비교예 9 내지 12 : Li || NCM 622 전지의 제조>
- [0132] 전해질로서 비교예 1 내지 4에서 제조된 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 Li || NCM 622 전지를 제조하였다.
- [0134] <비교예 13 내지 16 : Li || NCA 전지의 제조>
- [0135] 전해질로서 비교예 1 내지 4에서 제조된 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 Li || NCA 전지를 제조하였다.
- [0137] <비교예 17 내지 20 : NCM 811 전지의 제조>
- [0138] 전해질로서 비교예 1 내지 4에서 제조된 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 NCM 811 전지를 제조하였다.
- [0140] <실험예 1 : 정전류 시험>
- [0141] 본 발명에 따른 전해질에 있어서, 첨가제로서 P_2O_5 의 첨가가 리튬 음극 표면에서 일어나는 수지상 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 하기와 같이 정전류 시험을 수행하였다.
- [0142] 구체적으로, 제조예 2에서 제조된, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 이 5 중량% 포함된(L-5) Li || SS 전지와, 비교예

5에서 제조된, 전해질에 P_2O_5 가 포함되지 않은(L-0) Li || SS 전지를 $2mA\ cm^{-2}$ 의 전류를 1시간 동안 흘려 충전시키고, 같은 전류를 1시간 동안 흘려 방전시키는 방법으로 총 시험 시간은 200시간, 100 사이클 동안 정전류 시험을 수행하였다.

[0143] 정전류 시험 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0144] 도 4는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 가 포함되지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함된 경우(L-5)의 리튬 전극 전지의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과를 나타내는 그래프이다.

[0145] 도 4에 나타난 바와 같이, 시험 시간 100시간 까지는 L-0과 L-5인 경우 모두 충전 및 방전간의 전압(Potential, V)차가 비슷한 수준으로 나타났으나, 100시간 이후, L-0의 경우에는 전압차가 L-5에서의 전압차보다 점점 커지게 된다. 이로부터 전해질에 P_2O_5 가 포함되지 않은(L-0) 전지에서는 리튬 음극 수지상 성장이 100시간 이후 급격히 활발해 지는 것을 알 수 있으며, 그에 비하여 본 발명에 따라 첨가제로서 5 중량%의 P_2O_5 가 전해질에 균일하게 분산된 전해질(L-5)을 사용한 리튬 금속 전지는 리튬 음극 수지상 성장이 상당히 지연됨을 확인할 수 있다.

[0146] 도 5는 도 4의 결과 그래프의 일부분을 확대한 확대도로서, ①, ② 및 ③ 구간은 각각 시험시간 4~14시간, 90~100시간 및 190~200시간 부분을 확대한 것이다.

[0147] 도 5에 있어서, ① 및 ② 구간에는 L-0 및 L-5의 전압곡선의 형태는 동일하나, L-0의 경우의 전압차가 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0148] 반면, ③ 구간에서는 L-0 및 L-5의 전압차 크기가 상당히 차이이며, L-0의 경우 프랙탈(fractal) 형태의 수지상 형성을 나타내는 노이즈가 관찰되었다. 이 형태의 수지상 형성은 분리막을 깊게 파고들어 전지 단락(Short circuit)을 일으킬 수 있는 주된 원인이다.

[0149] 따라서, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지용 전해질은 첨가제로서 P_2O_5 를 5중량% 포함함으로써, 리튬 음극 수지상 성장을 지연시킴으로써 전지 안정성을 향상시킴을 알 수 있다.

[0151] <실험예 2 : 전극 표면 분석>

[0152] 본 발명에 따른 전해질에 있어서, 첨가제로서 P_2O_5 의 첨가가 리튬 음극 표면에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 하기와 같이 전극 표면 분석을 수행하였다.

[0153] 구체적으로, 제조예 2에서 제조된, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 5 중량% 포함한(L-5) Li || SS 전지와, 비교예 5에서 제조된, 전해질에 P_2O_5 를 포함하지 않은(L-0) Li || SS 전지를 $0.4\ mA\ cm^{-2}$ 의 전류 밀도로 1.5시간 동안 방전한 후, 차단 전압 1V까지 충전하였다. 이후, L-0 및 L-5 전해질을 사용한 스테인리스스틸(SS) 상의 전착된 리튬의 표면을 평가하기 위해, 상기 제조예 2 및 비교예 5의 전지들을 $0.25\ mA\ cm^{-2}$ 의 전류 밀도로 6시간 동안 충전하고, 글로브 박스 내에서 분해하였다.

[0154] Li 전착된 SS 디스크를 전체적으로 무수 디메틸에탄(DME)로 세척하여 전해질염 잔여물을 제거하였다. 수분 및 공기 오염을 피하기 위해, 건조된 SS 디스크를 용기 내에서 실링하여 Ar 가스 흐름의 보호 하에서 주사전자현미경(SU8200 Cold Field Emission SEM, Hitachi, Japan) 장비 내로 이동하였으며, SS 상에 전착된 리튬의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 도 6에 나타내었다.

[0155] 도 6은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진이다.

[0156] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예 5의 L-0 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 경우에는 충방전 후에 SS 디스크 상에 수십 μm 길이와 2 μm 두께의 날카로운 직선형의 리튬 막대들이 서로 얹혀있는데 반해, 본 발명에 따른 L-5 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 SS 디스크 표면에는 곡선형의 뭉툭한 덩어리로 리튬이 증착되었음을 확인하였다.

- [0158] 이후, 증착된 리튬 상의 표면 층의 화학 조성을 알아보기 위해, X-선 광전자 분광법(XPS, K-Alpha+, ThermoFisher Scientific, US) 및 비행 시간 이차 이온 질량 분광법(ToF-SIMS, ION-TOF, Germany)을 수행하였다.
- [0159] 도 7은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시험 결과를 나타내는 그래프 및 표이다.
- [0160] 도 7에 나타낸 바와 같이, L-0 및 L-5 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 리튬 상의 표면 층의 XPS 스펙트럼에는 모두 Li_{1s} (55.4 eV), C_{1s} (284.8 및 289.9 eV), 및 O_{1s} (531eV)에 해당하는 피크들이 관찰되었다. 다만, L-5 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 경우에는 추가적인 P_{2p} (134 eV), F_{1s} (685 eV), 및 F_{KLL} (826 eV) 피크들이 나타났으며, 이들은 P_2O_5 첨가제의 환원과 관련된다. L-5 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지는 플루오린(F) 및 인(P)의 원자 농도가 거의 0에서 각각 11.6 % 및 7.3 %로 증가하였다.
- [0161] 도 8은 도 7의 결과 그래프 중 L-0 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 리튬 상의 표면 층의 XPS 그래프의 일부분(F_{1s} , C_{1s} , P_{2p} , Li_{1s} , 및 O_{1s} 에 대한 부분)을 확대한 확대도이다.
- [0162] 도 8에 있어서, F_{1s} XPS 스펙트럼에서, 686.7 eV 및 684.8 eV에 각각 C-F 및 LiF 결합에 해당하는 낮은 강도가 나타났는데, 이는 소량의 $LiPF_6$ 염의 분해로부터 유래된 것이다.
- [0163] 도 9는 도 7의 결과 그래프 중 L-5 전해질을 포함하는 리튬 전극 전지의 리튬 상의 표면 층의 XPS 그래프의 일부분을 확대한 확대도이다.
- [0164] 흥미롭게도, L-0 전해질과는 대조적으로, 도 9에서는 687.5 eV 및 684.8 eV에 각각 $Li_xPO_3F_z$ 및 LiF 결합에 해당하는 확연한 피크들이 관찰되었다. 증착된 Li 상의 표면 층 내 LiF의 존재는 Li^+ 의 높은 표면 확산 및 상당한 전자 절연을 제공하는데 유리하다. 그 외에도, 상기 표면 층 내 $Li_xPO_3F_z$ 의 형성은 전극과 전해질 사이의 부반응을 억제하고 리튬 금속 전지(LMB)의 사이클가능성을 향상시킬 수 있다.
- [0165] 상기 XPS의 결과에 따라, P_2O_5 첨가제의 존재에 의해 표면 층 내 $Li_xPO_3F_z$ 및 LiF 종의 증가에 의해 하기 반응식 1을 유도할 수 있다.
- [0166] [반응식 1]
- [0167] $LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5$ (전해질 염의 산화분해) (1)
- [0168] $LiF + P_2O_5 \rightarrow Li_xPO_3F_z$ (2)
- [0169] 이러한 결과들은 단지 5 중량%의 P_2O_5 첨가가 LiF- 및 $Li_xPO_3F_z$ -풍부한 표면 층의 형성을 효과적으로 유도할 수 있음을 시사한다. 그 결과, P_2O_5 첨가제의 방법으로 향상된 표면 층을 갖고 균일한 형태의 Li 증착된, 텐드라이트 없는 Li 금속 배터리를 얻을 수 있다.
- [0170] C_{1s} 스펙트럼에서 C=O (289.9 eV) 및 C-C (284.8 eV) 결합과 관련된 피크들, 및 O_{1s} 스펙트럼에서 C-O (531.2 eV) 결합과 관련된 피크가 L-0 및 L-5 전해질 시스템 모두에서 나타났다. 이들 결합의 출현은 전해질의 분해에 의해 발생된 유기 복합체들의 존재와 관련된 것임이 틀림없다. 특히, C_{1s} 스펙트럼에서, P_2O_5 첨가에 따라 C-O 결합의 특징적인 강도가 증가하였고, C=O의 강도가 감소하였다. C-O 결합 강도의 증가는 표면 층의 성분으로서 ROLi의 증가와 관련된다. C=O 결합의 감소는 Li_2CO_3 의 표면 증착의 감소된 양에 의해 유도된다.
- [0171] 예상한 바와 같이, L-0 전해질에서는 P_{2p} 스펙트럼의 피크는 검출되지 않았다. 반면에, L-5 전해질에서 Li 전착된 표면은 인산화물 결합에 해당하는 134 eV에서 강화된 신호를 가졌으며, 즉, Li_3PO_4 은 P_2O_5 로부터 환원되었음이 틀림없다. 게다가, L-5 전해질에 대한 Li_{1s} 스펙트럼에서 LiF 및 Li_2CO_3 우성 종들의 표면 증착이 관찰되었으

나, L-0 전해질은 LiF 반응은 무시할만하며 Li_2CO_3 및 ROCOLi 반응이 우세함을 증명하였다.

- [0172] O_{1s} 스펙트럼에서, L-5 전해질에 대하여 Li_3PO_4 의 강한 P-O 결합이 관찰되었으나 L-0 전해질에 대하여는 스펙트럼 내에서 P-O 결합의 신호는 관찰되지 않았다. 따라서, XPS 결과를 기반으로 상기 L-5 전해질을 포함하는 리튬 금속 전지의 주사전자현미경(SEM)에서 관찰된 부드러운 모폴로지, 및 L-5 전해질을 포함하는 리튬 금속 전지에서 사이클링시 Li 전극의 우수한 전기화학적 Li 전착/탈착은 P_2O_5 첨가제에 의해 유도된 LiF -, Li_3PO_4 - 및 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ -풍부한 표면 층의 결과인 것을 추론할 수 있다.
- [0174] 도 10은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함한 경우(L-5)의 리튬 전극 전지 충방전 동안 리튬 전극의 표면의 변화를 관찰하기 위한 비행시간형 이차이온질량분석(Time Of Flight- Secondary Ion Mass Spectroscopy, TOF-SIMS) 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0175] 도 10에서 a 및 b는 P_2O_5 첨가제가 미포함된(L-0) 및 포함된(L-5) 전해질을 갖는 리튬 전극 전지에서의 리튬 상의 표면 층의 LiPOF_2^+ ($m/z = 91.98$) 단편들을 나타낸다. L-0 기반 시료는 LiPO^+ 및 LiPOF_2^+ 신호들이 거의 보이지 않았다. 이와 반대로, L-5 기반 시료들은 $m/z = 91.98$ 에서 구별된 LiPOF_2^+ 단편들이 나타났다. 상기 LiPOF_2^+ 단편은 P_2O_5 첨가제의 존재 때문에 형성된 LiPO_2F_2 에서부터 나온것임이 틀림없으며, 이는 증착된 리튬 표면의 표면 층은 LiPO_2F_2 를 포함하는 것을 암시하고, 이는 계산 결과와 일치한다.
- [0176] 도 10에서 c 및 d는 각각 L-0 기반 시료 및 L-5 기반 시료의 LiPO^+ ($m/z = 53.8$) 단편들을 나타내고, e 및 f는 각각 L-0 기반 시료 및 L-5 기반 시료의 Li_3PO^+ ($m/z = 68.01$) 단편들을 나타낸다. L-0 전해질에 대하여, LiPO^+ 및 Li_3PO^+ 단편들의 강도는 L-5 전해질에 비해 무시할 정도로 낮다. LiPO^+ 및 Li_3PO^+ 단편들은 P_2O_5 첨가제의 존재 때문에 형성된 Li_3PO_4 로부터 나온 것이고, 이는 증착된 리튬 표면의 층은 Li_3PO_4 에 따라 상기 a 및 b에서 규명된 LiPO_2F_2 를 포함함을 암시한다.
- [0177] 이러한 결과는 우세한 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$, LiF 및 Li_3PO_4 피크들을 나타내는 XPS 스펙트럼과 일치한다. 이에, 상기 반응식 1의 (2)는 하기에 따른 반응식 2로 변경될 수 있다.
- [0178] [반응식 2]
- [0179]
$$6\text{LiF} + 2\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 3\text{LiPO}_2\text{F}_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4 \quad (3)$$
- [0181] XPS 및 ToF-SIMS의 관찰로부터, 리튬 금속의 표면 상에 형성된 표면 층(보호막층)은 LiPO_2F_2 , LiF, 및 Li_3PO_4 로 규명되었고, 이는 성공적으로 리튬의 덴드라이트의 성장을 억제한다.
- [0183] <실험예 3 : Li || NCA 반전지 테스트>
- [0184] 리튬 금속 전지(LMB)에 대한 전해질 첨가제로서 P_2O_5 의 적합성을 알아보기 위하여, 전해질에 NCA 양극 및 Li 음극을 넣고 상기 양극과 음극에 배터리 사이클러를 연결하여 Li || NCA 반전지를 제작하였고, 상기 Li || NCA 반전지에 대하여 사이클에 따른 방전용량을 측정하였다.
- [0185] 구체적으로, 첫 번째 사이클은 0.1 C로 정전류 충방전을 행하였고, 그 이후로는 0.2 C로 정전류 충방전을 행하여, 사이클 수에 따른 방전용량을 측정하여 도 11 내지 도 13에 나타내었다.
- [0186] 도 11은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 첨가하지 않은 경우(L-0) NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 전압곡선 그래프를 나타낸다.
- [0187] 도 12는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 5 중량% 첨가한 경우(L-5) NCA-리튬

금속 반전지 테스트에서의 전압곡선 그래프를 나타낸다.

- [0188] 도 13은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 첨가하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 첨가한 경우(L-5)의 NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타낸다.
- [0189] 그 결과, 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, 초기 방전용량은 P_2O_5 첨가제가 포함되지 않은 전해질(L-0)을 이용한 Li || NCA 반전지 및 5 중량% P_2O_5 를 포함하는 전해질(L-5)을 이용한 Li || NCA 반전지에서 동일하게 192 mAh g^{-1} 의 초기 방전용량을 나타내었다.
- [0190] 그러나, 도 13에 나타난 바와 같이, 80 사이클 이후의 용량 유지율은 L-0과 L-5에서 각각 62 % 및 70 %로 나타남으로써, 전해질 내에 5 중량%의 P_2O_5 첨가로 인하여 방전 용량 유지율이 향상됨을 알 수 있다.
- [0192] 한편, 상기 Li || NCA 반전지에 대하여 사이클 수에 따른 쿨롱 효율을 측정하여 도 14에 나타내었다.
- [0193] 도 14는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와 5 중량% 포함하는 경우(L-5)의 NCA-리튬 금속 반전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 쿨롱효율을 나타낸다.
- [0194] 도 14에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 5 중량%의 P_2O_5 를 포함하는 전해질(L-5)을 이용한 반전지의 초기 쿨롱효율은 88 %로, L-0의 초기 쿨롱효율(약 91 %)에 비하여는 다소 낮지만, 사이클이 진행됨에 따라 본 발명에 따른 5 중량%의 P_2O_5 를 포함하는 전해질(L-5)을 이용한 반전지 테스트에서의 쿨롱 효율이 더욱 높은 수치를 유지함을 알 수 있다.
- [0196] <실험예 4 : Li || NCM811 전지 테스트>
- [0197] 리튬 금속 전지(LMB)에 대한 전해질 첨가제로서 P_2O_5 의 적합성을 Li 금속과 상대 전극인 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 양극으로 구성된 전체 전지 구성 (Li||NCM811)에서 추가로 조사하였다.
- [0198] 한편, 전해질 상태에 따라 리튬 전극 전지에 미치는 영향을 알아보기 위해 5 중량% P_2O_5 을 용해시킨 제조예 1의 전해질과, 10 중량% P_2O_5 을 희석하여 5 중량% P_2O_5 의 함량으로 제조한 비교예 4의 전해질을 사용한 리튬 전극 전지의 전기화학적 특성을 측정하였다.
- [0199] 도 15는 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와, 5 중량% 첨가한 경우(L-5)와, 10 중량% 첨가한 후 희석하여 5중량%로 제조한(겔 상태) 경우의 NCM811-리튬 금속 전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타낸다.
- [0200] 도 16은 본 발명의 리튬 전극 전지에 있어서, 전해질에 첨가제로서 P_2O_5 를 포함하지 않은 경우(L-0)와, 5 중량% 첨가한 경우(L-5)와, 10 중량% 첨가한 후 희석하여 5중량%로 제조한(겔 상태) 경우의 NCM811-리튬 금속 전지 테스트에서의 사이클 수에 따른 용량 보유율을 나타낸다.
- [0201] 도 15 및 도 16에 나타난 바와 같이, 초기 사이클 형성동안 초기 방전용량은 전해질 첨가제로서 P_2O_5 의 첨가의 유무와 관계없이 동일한 방전용량을 나타내었으나, 사이클 수가 증가함에 따라 L-5 전해질을 넣은 전지는 L-0 전해질을 넣은 전지보다 더 높은 방전용량 및 용량 보유율을 나타내었다.
- [0202] 또한, 동일한 농도의 P_2O_5 가 첨가되었다 하더라도, 전해질의 상태(액상, 겔상)에 따라 방전용량 및 용량 보유율이 다르게 나타났으며, 전해질에 P_2O_5 를 10 중량% 첨가한 후 희석하여 5중량%로 제조한(겔 상태) 경우(L-10-5)에는 본 발명의 액상 전해질(L-5)보다 낮은 방전용량 및 용량 보유율을 나타내었다.
- [0203] 따라서, 본 발명에 따른 전해질은 리튬염을 포함하는 전해질에 P_2O_5 를 5 중량% 이하로 균일하게 분산시킨 유동성 콜로이드 상태의 전해질로서, 이를 사용한 리튬 금속 전지는 충방전 사이클이 진행함에 따라 전해질을 내의 리튬염의 환원 및 P_2O_5 의 반응에 의해 리튬 금속 상에 보호막을 형성하여 덴드라이트를 억제시킴으로써 안정성을 향상시키고, 이에 우수한 방전용량, 쿨롱효율 및 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

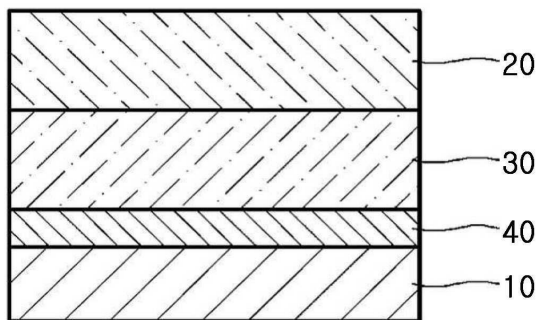
[0205] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

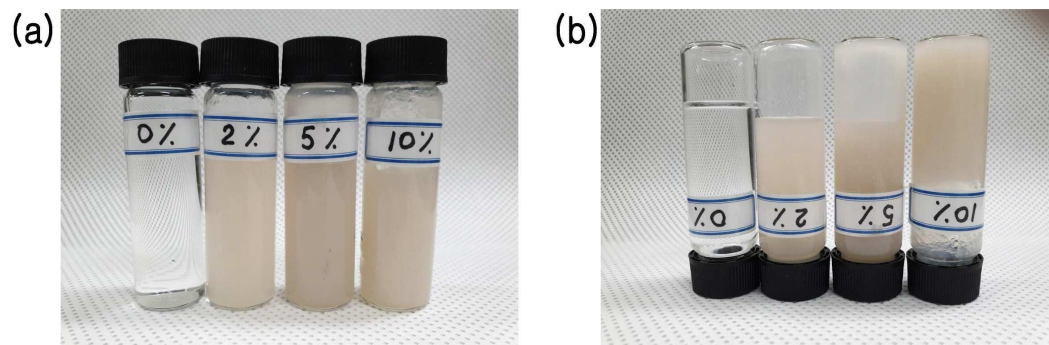
[0206] 10: 리튬 음극
20: 양극
30: 전해질
40: 보호막층(SEI 층)

도면

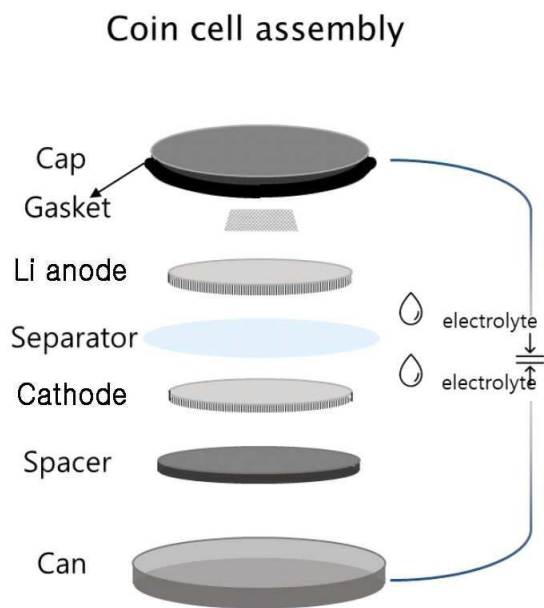
도면1



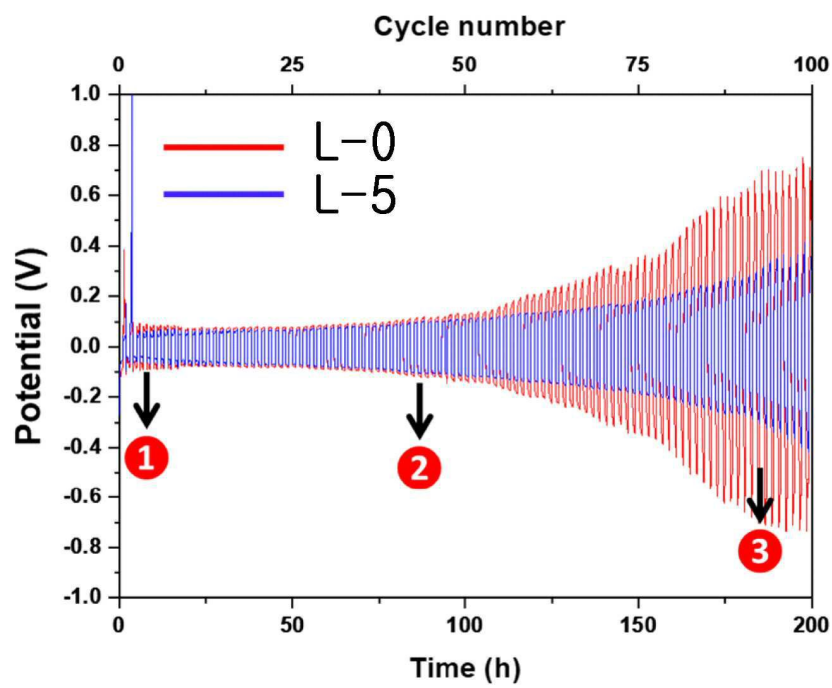
도면2



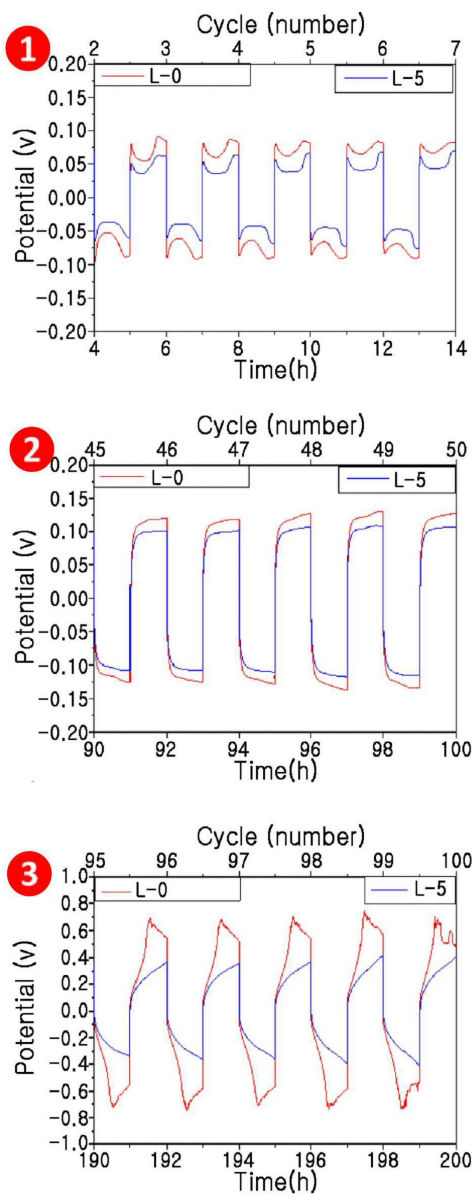
도면3



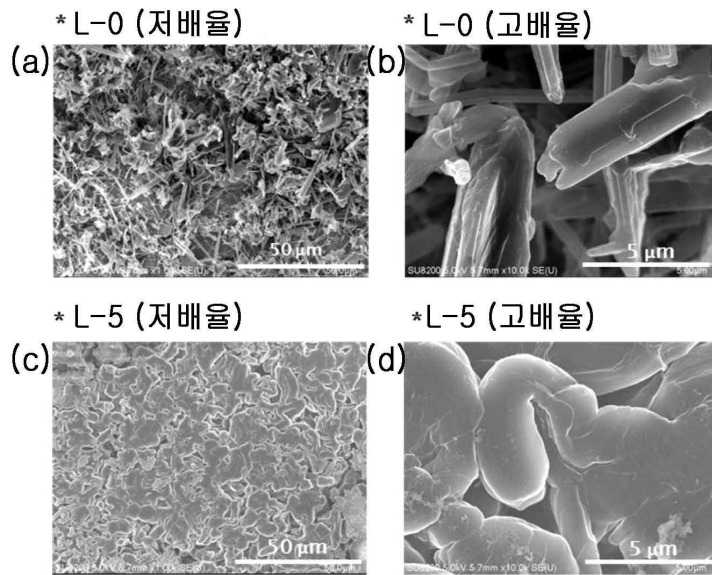
도면4



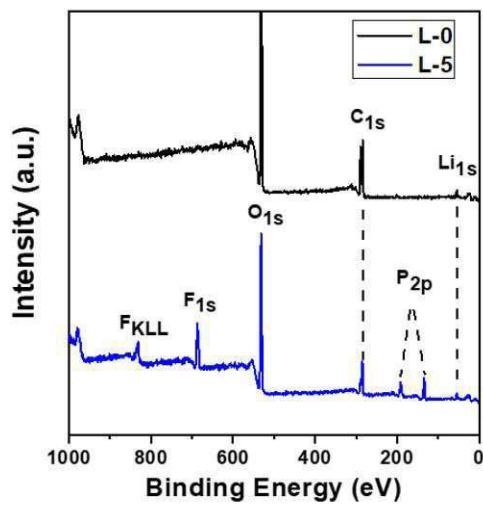
도면5



도면6

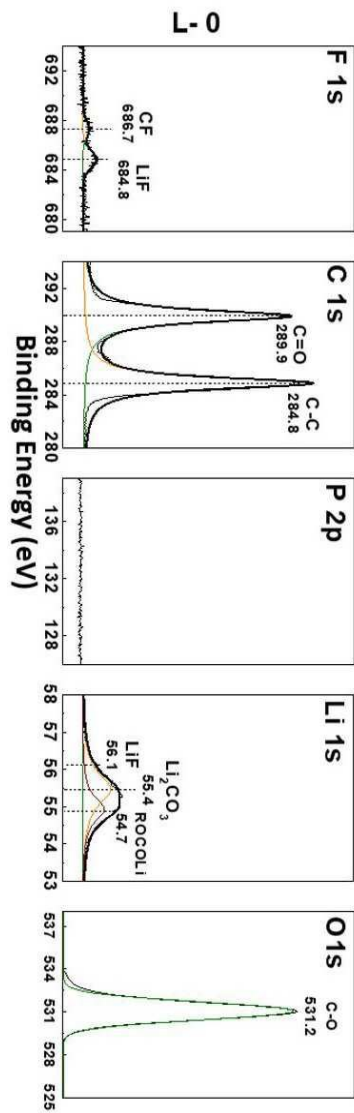


도면7

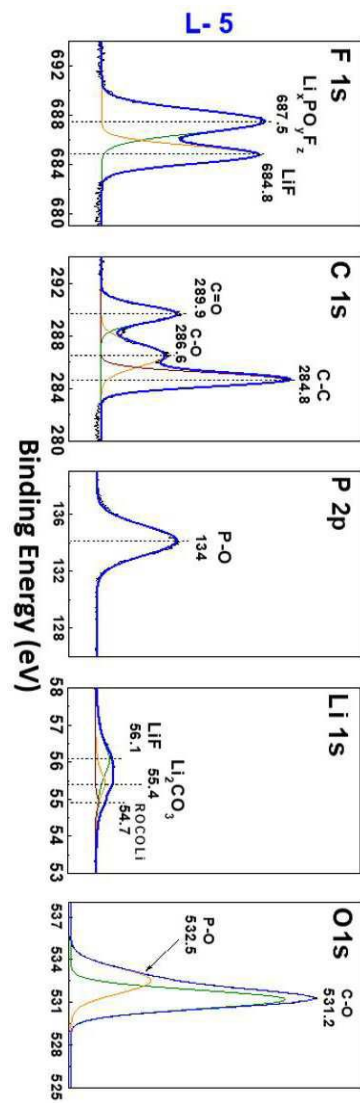


(at.%)	C1s	F1s	Li1s	N1s	O1s	P2p
L-0	28.9	0.45	29.4	0	41.3	0
L-5	19.9	11.6	25.1	0.5	35.5	7.3

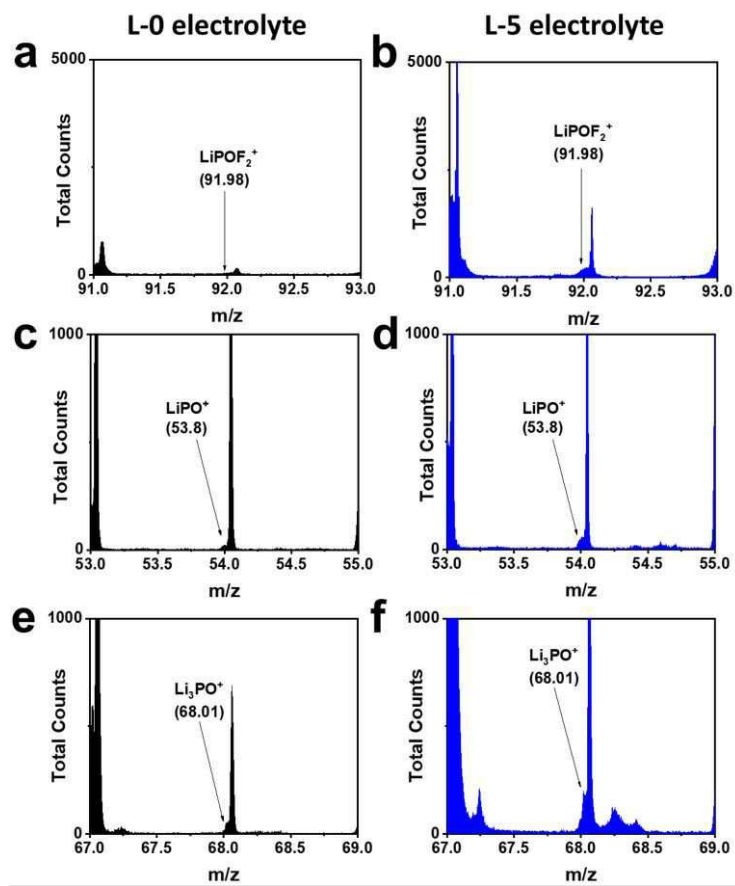
도면8



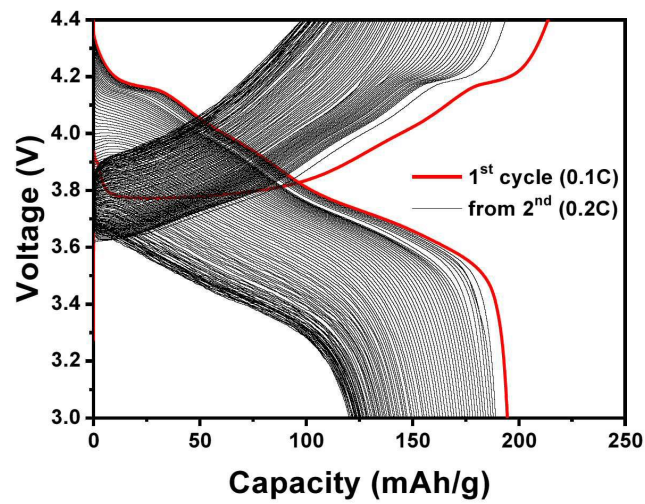
도면9



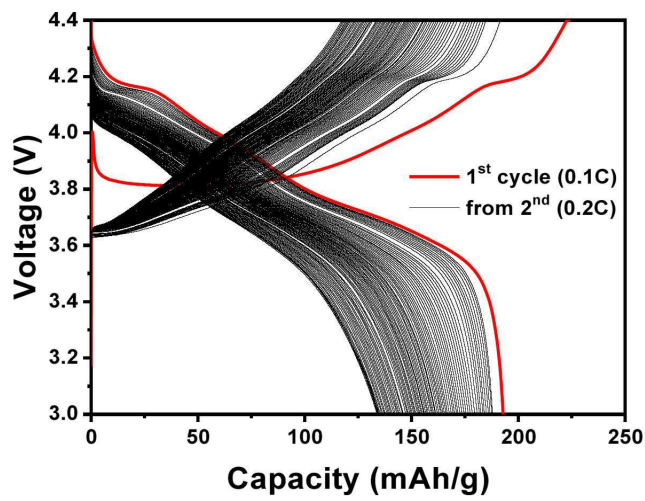
도면10



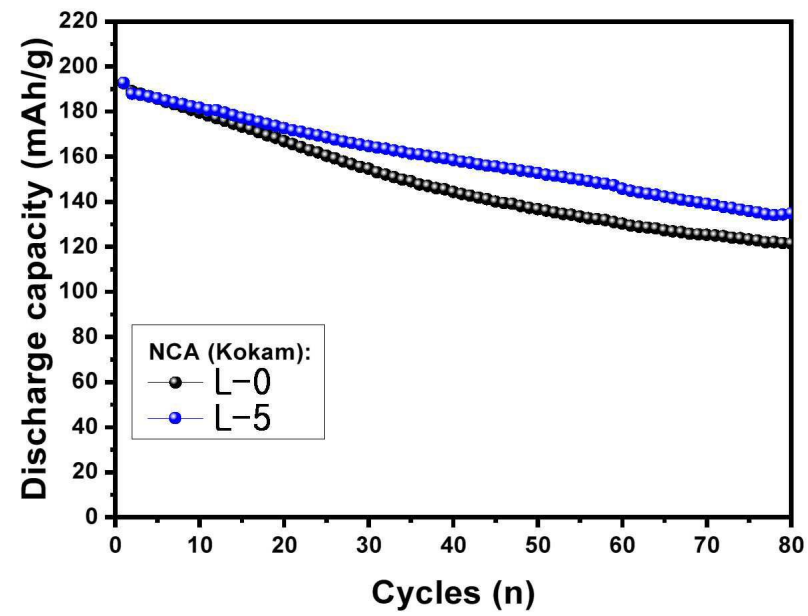
도면11



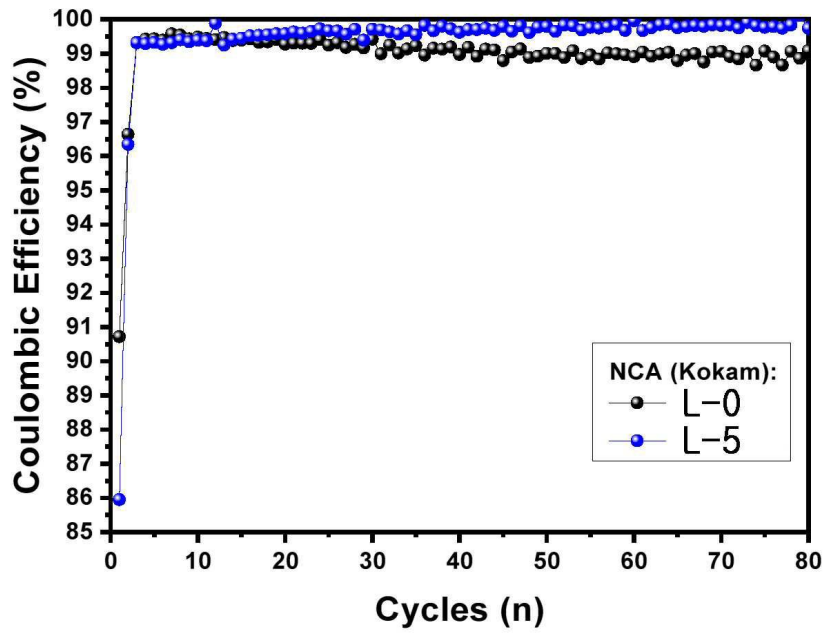
도면12



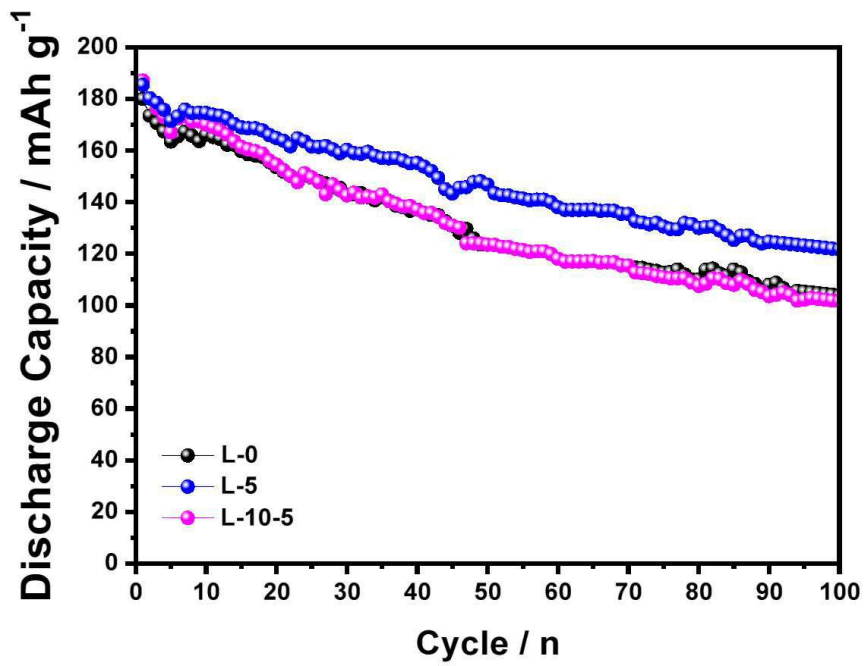
도면13



도면14



도면15



도면16

