



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0070418
(43) 공개일자 2018년06월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0568</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/0569</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/134</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0568</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0182754
 (22) 출원일자 2016년12월29일
 심사청구일자 2016년12월29일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020160172430 2016년12월16일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 최남순
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이용원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이재기
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|---|--|

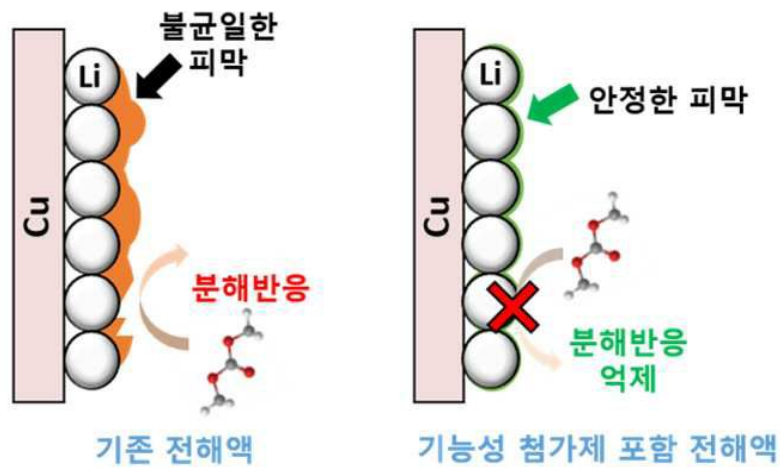
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전해질 조성물 및 그를 이용한 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질 조성물은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB 및 LiDFOB 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 염; 에테르계 용매; 및 부반응 억제제;를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

- H01M 10/0567* (2013.01)
- H01M 10/0569* (2013.01)
- H01M 4/134* (2013.01)
- H01M 2300/0028* (2013.01)
- Y02E 60/12* (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415145695
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	350Wh/Kg급 장수명 (500회) 특성을 갖는 리튬 금속 이차전지용 고안전성 인버스 전해질 시
스택 기술 개발	
기 여 율	1/1
주관기관	솔브레인 주식회사
연구기간	2016.03.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

LiPF₆, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB 및 LiDFOB 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 염;

에테르계 용매; 및

부반응 억제제;를 포함하는

리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에테르계 용매는, 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥소레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol), 디메틸에테르(dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol) 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (tetraethylene glycol dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 부반응 억제제는, FEC(Fluoroethylene carbonate), VC(Vinylene carbonate), LiDFOB(Lithium oxalyldifluoroborate), LiNO₃(Lithium nitrate), MVC(4-methyl-1,3-dioxol-2-one), FVC(4-fluoro-1,3-dioxol-2-one), FMVC(4-(fluoranylmethyl)-1,3-dioxol-2-one), TFMVC(4-(trifluoromethyl)-1,3-dioxol-2-one), FPVC(4-(4-fluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), TFPVC(4-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3-dioxol-2-one), PFPVC(4-(pentafluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), FTMSVC(4-((fluoro-((trimethylsilyl)oxy)alkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one) 및 PFMVC (4-((perfluoroalkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 염의 농도는, 2 M 내지 5 M 인 것인,

리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 염의 농도는, 3 M 내지 4.3 M 인 것인,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 부반응 억제제의 농도는, 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것인,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 부반응은 리튬 메탈 전극 표면에서의 상기 전해질의 비가역적 분해 반응인 것인,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 환형 카보네이트계 용매;를 더 포함하는,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 선형 카보네이트계 용매;를 더 포함하는,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 전해질 조성물은, 100 사이클 이후 충방전 효율이 80% 내지 99% 인 것인,
리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 11

양극;
음극;
상기 양극과 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 전해질 용액을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고농도의 리튬 염을 포함하고 부반응을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 전해질 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 스마트 폰, 태블릿 PC 등 휴대용기기는 우리의 일상생활 속에 깊숙이 침투하면서 점점 생활에 없어서는 안 될 필수적인 존재로 자리 잡고 있다. 이는 모든 전지(battery) 기술부분의 진보 덕분이라 해도 과언이 아니다. 특히, 리튬 이차전지는 1991년 양산이 시작된 이래 높은 에너지 밀도와 출력전압이라는 우수성을 무기로 휴대전화, 노트북 PC 등의 모바일 기기의 보급과 함께 주전원으로 급속히 발전해왔다.

[0003] 하지만, 리튬은 높은 반응성으로 인하여 사이클 과정 중 리튬 메탈 전극 표면에서 전해질의 과도한 비가역적 분해 반응을 유도하게 된다. 이러한 비가역적 전해질 분해 반응이 충방전 동안 지속적으로 발생하면, 셀 내의 전해질이 고갈되고, 분해 산물은 리튬 메탈 전극 표면에 저항으로 작용하는 불균일한 피막을 형성하게 된다.

[0004] 또한, 리튬 메탈 전극 표면의 불균일한 전류 분포에 의해 충방전이 반복됨에 따라 리튬이 수지상(dendrite) 형태로 성장하게 될 수 있다. 이러한 수지상 리튬은 전지내부에 전기적 단락을 일으켜 전지의 발화 등을 유도하여 전지의 안전성(safety)에 문제를 일으키는 원인이 되어 왔다.

[0005] 따라서, 안정성이 높고 고용량의 리튬 이차전지를 구현하기 위해서 리튬 메탈의 반응성을 완화하고, 수지상 리튬 성장이 아닌 균일한 리튬 전착(plating)이 가능하도록 하며, 비가역적인 반응에 의한 가역용량의 소실이 없도록 하는 기술에 대해 연구가 진행 중에 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 높은 농도의 리튬 염과 부반응을 억제할 수 있는 기능성 첨가제를 포함한 전해질 조성물을 제공하여, 리튬 전착(plating) 및 탈리(stripping)의 가역성을 극대화하고 수지상 리튬의 형성을 억제함으로써 궁극적으로 안정성이 향상된 리튬 이차 전지를 구현하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질 조성물은, LiPF₆, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB 및 LiDFOB 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 염; 에테르계 용매; 및 부반응 억제제;를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에테르계 용매는, 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥솔레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 디메틸에테르(dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응 억제제는, FEC(Fluoroethylene carbonate), VC(Vinylene carbonate), LiDFOB(Lithium oxalyldifluoroborate), LiNO₃(Lithium nitrate), MVC(4-methyl-1,3-dioxol-2-one), FVC(4-fluoro-1,3-dioxol-2-one), FMVC(4-(fluoranylmethyl)-1,3-dioxol-2-one), TFMVC(4-(trifluoromethyl)-1,3-dioxol-2-one), FPVC(4-(4-fluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), TFPVC(4-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3-dioxol-2-one), PFPVC(4-(pentafluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), FTMSVC(4-((fluoro-((trimethylsilyl)oxy)alkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one) 및 PFMVC (4-((perfluoroalkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one) 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 2 M 내지 5 M 인 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 3 M 내지 4.3 M 인 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응 억제제의 농도는, 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응은 리튬 메탈 전극 표면에서의 상기 전해질의 비가역적 분해 반응인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 환형 카보네이트계 용매;를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 선형 카보네이트계 용매;를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 조성물은, 100 사이클 이후 충방전 효율이 80% 내지 99% 인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 리튬 이차전지는, 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차전지용 전해질 용액을 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질 용액은 리튬 금속과 전해질과의 부반응을 효과적으로 억제하여 리튬 전착 및 탈리 반응의 가역성을 극대화할 수 있다. 또한, 수시상 리튬 형성을 억제하며 안정성이 향상되어 전지의 수명 특성이 개선되고 저항 증가가 억제된 고성능 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 부반응 억제제 물질들의 화학 구조식을 도시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 부반응 억제제를 포함하지 않은 경우와 포함한 경우, 각각 리튬 금속 상에 불균일한 피막이 형성된 구조와 안정적인 보호 피막이 형성된 구조의 개념도이다.
- 도 3은, 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 전해질 조성물의 상온 이온전도도 및 점도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 초기 쿨롱 효율과 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은, 전해질 조성물의 리튬 염 몰 농도에 따른 리튬 전착/탈리 반응의 충방전 반복 사이클에 따르는 쿨롱 효율 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은, 리튬 염의 몰 농도 별로 전해질 조성물의 충방전 반복 사이클에 따라서 변화하는 전압을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물에, 첨가한 부반응 억제제에 따른 충방전 초기 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 리튬 전착/탈리 반응의 반복 사이클에 따르는 쿨롱 효율 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0021] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 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, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 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.
- [0024] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질 조성물은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB 및 LiDFOB 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬 염; 에테르계 용매; 및 부반응 억제제;를 포함한다.
- [0026] 본 발명에서 제공하는 리튬 염은, 용해도나 이온 전도도가 우수하여 이차전지의 작동 과정에서 저항이 적게 발생한다. 또한, 고농도의 리튬 염을 사용할 경우, 환원안정성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 메탈과 전해액 사이의 상호작용을 감소시켜 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 상기 리튬 염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB 및 LiDFOB 로 이루어진 군에서 둘 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이러한 리튬 염은 양극 집전체 또는 음극 집전체로 사용될 수 있는 알루미늄, 구리 등의 물질과 높은 적합성을 가질 수 있다. 이 때, 특정 리튬 염은 음극에서 산화에 대한 내성이 낮고 양극을 부식시킬 위험이 있는 문제가 생길 수도 있는데 이를 상기의 리튬 염의 물질 군에서 둘 이상의 물질을 적절하게 혼합 할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에테르계 용매는, 1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥솔레인(1,3-dioxolane), 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol), 디메틸에테르(dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜(tetraethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether) 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 에테르계 용매에 비수성 유기 용매를 추가적으로 포함할 수도 있다.
- [0029] 상기 에테르계 용매를 사용함으로써 전지의 충방전 과정에서 환원 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응 억제제는, FEC(Fluoroethylene carbonate), VC(Vinylene carbonate), LiDFOB (Lithium oxalyldifluoroborate), LiNO_3 (Lithium nitrate), MVC(4-methyl-1,3-dioxol-2-one), FVC(4-fluoro-1,3-dioxol-2-one), FMVC(4-(fluoranylmethyl)-1,3-dioxol-2-one), TFMVC(4-(trifluoromethyl)-1,3-dioxol-2-one), FPVC(4-(4-fluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), TFPVC(4-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3-dioxol-2-one), PFPVC(4-(pentafluorophenyl)-1,3-dioxol-2-one), FTMSVC(4-((fluoro-((trimethylsilyl)oxy)alkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one) 및 PFMVC(4-((perfluoroalkoxy)methyl)-1,3-dioxol-2-one)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 제공하는 전해질 조성물에 부반응 억제제를 포함함으로써 전해질과 리튬 메탈과의 부반응을 효과적으로 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 부반응 억제제는 리튬 전착 및 탈리 반응의 가역성을 높িয়ে

되고, 수지상 리튬 형성을 억제하여 전지의 안정성을 향상시키게 된다.

- [0032] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 부반응 억제제 물질들의 화학 구조식을 도시한 것이다.
- [0033] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 부반응 억제제를 포함하지 않은 경우와 포함한 경우, 각각 리튬 금속 상에 불균일한 피막이 형성된 구조와 안정적인 보호 피막이 형성된 구조의 개념도이다.
- [0034] 즉, 부반응 억제제가 전해질 조성물에 포함됨으로써, 작동 전극의 리튬 금속층 상에 안정한 피막을 형성하여 전해질과 리튬의 분해반응을 억제하고, 불균일한 피막이 형성되는 것을 방지할 수 있는 것이다.
- [0035]
- [0036] 이 때 상기 부반응 억제제의 함량이 너무 적으면 초기 작동시 모두 소모되어 충방전 또는 장기 보존시 수명 열화가 발생할 수 있고, 그 함량이 너무 많으면 리튬 메탈 표면에 과도한 양의 피막이 형성되어 리튬 이온이 이동하는데 저항으로 작용할 수 있으므로 적절한 함량을 포함하는 것이 중요할 수 있다.
- [0037] 한편, 전해질 조성물에서 리튬 염의 농도가 높아지면 리튬 전착/탈리 반응의 초기 효율이 증가할 수 있다. 반면에, 리튬 염의 농도가 높아질수록 점도가 높아지며 이온 전도도는 떨어질 수 있다. 따라서, 본 발명에서 리튬 염의 농도를 적절하게 제어하는 것이 중요할 수 있다.
- [0038] 도 3은, 전해질 조성물의 리튬 염 몰 농도에 따른 전해질 조성물의 상온 이온전도도 및 점도 변화를 나타내는 그래프이다. 도 2는, LiFSI 리튬 염을 DME 용액에 용해시켜, 농도를 높여가면서 점도 변화 및 이온 전도도를 확인한 실험 결과이다. 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이, 리튬 염의 농도를 높이면 점도가 증가하는 반면, 이온 전도도는 떨어지게 된다. 이는 리튬 염의 양의 증가로 전해질 조성물 내에서 해리가 되지 않는 염이 증가하여 전해질 조성물의 점도를 높이는 것이고, 그로 인해 이온 전도도가 감소하는 것이다. 본 발명의 일 측면에서는 이러한 측면을 고려하여 전해질 조성물에 포함되어 최적의 효율을 발휘할 수 있는 리튬 염의 농도를 제공할 수 있다.
- [0039] 도 4는, 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압을 나타내는 그래프이다. 도 4는, LiFSI 리튬 염을 농도를 1 M 에서 5 M 까지 변화시키면서 DME 용액에 용해시키고 구리 작동 전극과 리튬 상대 전극을 이용하여, 초기 리튬 전착/탈리 반응에서 측정되는 전압을 확인한 실험 결과이다. 0V 이하에서는 리튬 이온이 구리 작동 전극에 환원하며 전착이 됨을 그래프로 확인할 수 있다. 또한, 7.33 mAh (4.14 mAh/cm²)의 용량이 구리 작동 전극에 전착된 후, 0V 이상의 플래토에서 구리에 전착된 리튬이 탈리되는 현상이 발생하는 것임을 확인할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 측면에서는 다양한 실험 결과에 기반하여 높은 리튬 이차 전지의 효율이 구현되도록 리튬 염의 농도를 적절한 수준의 고농도로 제어할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 2 M 내지 5 M 인 것일 수 있다. 리튬 염의 농도가 2 M 미만의 경우에는 리튬 염의 농도가 너무 낮아 (환원 안정성이 낮은 음이온의 개체수가 적어) 용매와 리튬 메탈의 부반응이 증가하여 초기 가역 효율이 낮다. 또한, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 수지상 리튬의 형성이 심화되어, 리튬 메탈과 전해질 사이의 부반응은 더욱 증가하는데, 이로 인해 두꺼운 피막이 리튬 메탈에 덮여 저항으로 작용한다. 5M 초과인 경우에는 점도가 너무 높아 작동 사이클 초기부터 과전압이 걸리는 문제가 생길 수 있거나, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 후반부에 셀의 성능이 열화되는 문제가 생길 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 3 M 내지 4.3 M 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응 억제제의 농도는, 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것일 수 있다.
- [0044] 부반응 억제제가 0.1 중량% 미만 포함될 경우, 본 발명에서 구현하고자 하는 부반응이 억제되는 효과가 미미해지는 문제가 생길 수 있고, 부반응 억제제의 농도가 5 중량% 초과인 경우, 충방전 사이클이 진행되면서 리튬 금속 표면에 저항층이 두꺼운 피막이 형성되어 셀 성능이 감소하고 셀 내에 큰 과전압이 발생하는 문제가 생길 수 있기 때문이다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 부반응은 리튬 메탈 전극 표면에서의 상기 전해질의 비가역적 분해 반응인 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 환형 카보네이트계 용매;를 더 포함할 수

있다.

- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 선형 카보네이트계 용매;를 더 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 조성물은, 충방전 사이클 이후 충방전 효율이 80% 내지 99% 인 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 전해질 조성물은 2 M 이상의 고농도 리튬 염에 적절한 농도의 부반응 억제제 물질을 제공하여 리튬 메탈 보호막을 형성하고, 전해질과 리튬 메탈과의 부반응을 효과적으로 억제하여 셀의 가역성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0050] 본 발명의 리튬 이차전지는, 양극; 음극; 이온 투과성 분리막; 및 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 전해질 용액을 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 음극은, 본 발명에서는 음극 활물질로서 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 것이면 특별히 제한하지 않는다. 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.
- [0052] **실시예 1**
- [0053] 본 발명의 실시예 1에서는, LiFSI 리튬 염을 1 M 에서 5 M 까지 변화시키면서 DME 용액에 용해시키고 구리 작동 전극을 이용하여 이차전지 셀을 제조하였다. 이후, 리튬 염의 농도에 따라 셀의 성능 변화를 평가할 수 있는 다양한 실험을 수행하였다. 아래의 도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 측면에서 제공하는 부반응 억제제 없이 리튬 염 만을 포함한 전해질 조성물을 이용하여 실험한 결과이다. 아래의 실험에 기반하여 본 발명의 일 측면에서 제공하는 리튬 염의 적절한 농도를 파악할 수 있었다.
- [0054] 도 5는, 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 초기 쿨롱 효율과 이온 전도도를 나타낸 그래프이다. 도 5는, LiFSI 리튬 염을 농도를 1 M 에서 5 M 까지 변화시키면서 DME 용액에 용해시키고 구리 작동 전극을 이용하여, 초기 리튬 전착/탈리 반응에서 측정되는 쿨롱 효율과 이온 전도도를 확인한 실험 결과이다.
- [0055] 저농도 리튬 염이 함유된 전해질 조성물(1M-LiFSI-DME)은 초기에 22%의 낮은 효율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 고농도의 전해질 조성물(4M/5M-LiFSI-DME)은 초기에 80% 이상의 높은 쿨롱 효율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 환원 안정성이 상대적으로 높은 FSI 음이온이 반응성이 큰 리튬 메탈과 용매와의 상호작용을 방해하여 부반응을 억제하였기 때문이다.
- [0056] 도 6은, 전해질 조성물의 리튬 염 몰 농도에 따른 리튬 전착/탈리 반응의 반복 사이클에 따르는 쿨롱 효율 변화를 나타내는 그래프이다. 도 6은, LiFSI 리튬 염을 농도를 1 M 에서 5 M 까지 변화시키면서 DME 용액에 용해시키고 구리 작동 전극을 이용하여 제작된 셀을, 4.15 mA/cm^2 의 (1C, 4.15 mAh/cm^2) 전류 밀도 조건 하에서 충방전 사이클을 시행한 결과이다.
- [0057] 충방전에서도 쿨롱 효율이 낮았던 저농도 리튬 염 전해질 조성물 1M-LiFSI-DME는 사이클 중 셀의 성능이 급격히 열화되며 실험이 중단되었다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 수지상 리튬의 형성이 심화되고, 리튬 메탈과 전해질 사이의 부반응으로 인해 두꺼운 피막이 리튬 메탈에 덮여 저항으로 작용하였기 때문이다. 하지만, 2M, 3M, 4M 전해질 조성물의 셀은 100 사이클까지 95% 이상의 쿨롱 효율을 가졌다. 5M LiFSI DME 는 충방전의 효율은 초기에 가장 높았으나 사이클 후반부에 내구성 측면에서 다소 취약점을 보이기도 하였다.
- [0058] 도 7은, 리튬 염의 몰 농도 별로 전해질 조성물의 충방전 반복 사이클에 따라서 변화하는 전압을 나타내는 그래프이다. 도 7(a)는 1 M, 도 7(b)는 2 M, 도 7(c)는 3 M, 도 7(d)는 4 M, 도 7(e)는 5 M 농도의 LiFSI가, 각각 DME 용매에 용해된 전해질 조성물의 그래프에 해당한다.
- [0059] 1 M 농도의 경우, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 리튬 전착 전위가 -3V 이상으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 리튬 메탈 및 구리에 전착된 리튬 메탈 표면에 전해질 분해로 인해 두꺼운 피막이 형성되어 저항으로 작용하였기 때문이다. 5 M 농도의 경우, 전해질 조성물이 낮은 이온 전도도 (3.8 mS/cm) 및 높은 점도 (91.2 cP)를 가지는데, 사이클 초기부터 -2 V 정도의 과전압이 형성됨을 확인할 수 있었다. 2 M 농도의 전해질 조성물

의 경우 사이클이 진행됨에 따라 -2 V 이하의 과전압이 걸리기도 하였다.

[0060] **실시예 2**

[0061] 본 발명의 실시예 2에서는, 3 M 의 LiFSI 리튬 염을 DME 용액에 용해시키고 부반응 억제제로서 본 발명에서 제공하는 FEC, VC, LiDFOB, LiNO₃ 및 MVC 중 하나를 첨가하여 전해질 조성물을 제조하고, 제조된 전해질 조성물과 구리 작동 전극 리튬 메탈 상대 전극을 이용하여 이차전지 셀을 제조하였다.

[0062] 도 8 내지 도 10 그래프에서의 Ref. 는 실시예 2의 비교예로서, 부반응 억제제를 포함하지 않은 3 M LiFSI 리튬 염을 DME 용액에 용해시킨 것이다.

[0063] 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 초기 리튬 전착/탈리 반응의 전압 변화를 나타내는 그래프이다.

[0064] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물에, 첨가한 부반응 억제제에 따른 화성충방전 초기 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다.

[0065] 도 8 및 도 9를 보면, 부반응 억제제를 도입함에 따라 발생하는 초기 리튬 전착/탈리 반응의 효율 변화를 확연하게 확인할 수 있다. 비교예 전해질에 비해 본 발명의 일 측면에서 제공하는 부반응 억제제인 FEC, VC, LiDFOB, LiNO₃ 및 MVC에서 선택된 각각을 다양한 농도로 첨가하였을 때 모두 초기 리튬 전착/탈리 반응의 쿨롱 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있다

[0066] 도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 전해질 조성물의 리튬 염 몰농도에 따른 리튬 전착/탈리 반응의 반복 사이클에 따르는 쿨롱 효율 변화를 나타내는 그래프이다.

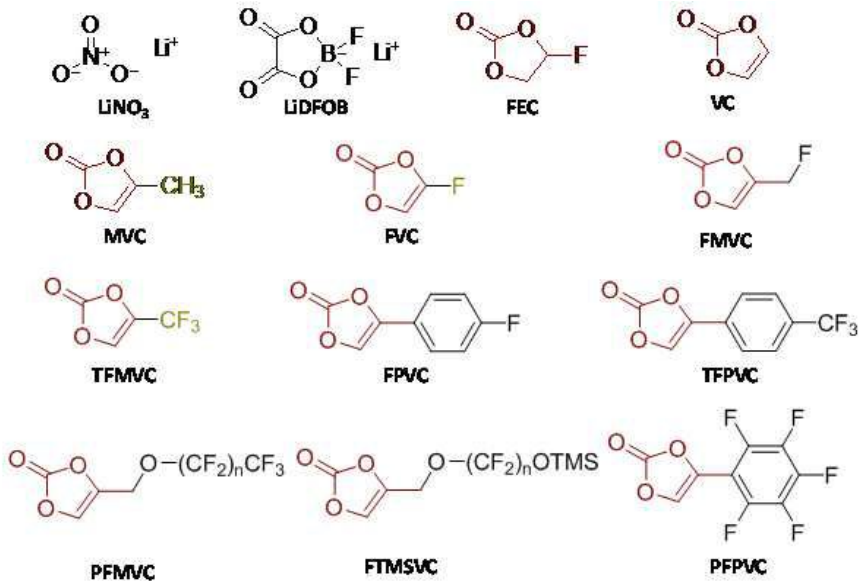
[0067] FEC를 5 중량% 포함한 전해질 조성물의 경우, 사이클이 진행되면서 셀에 과전압이 발생하였다. 부반응 억제제에 따라 과량을 사용할 경우, 리튬 금속 표면에 두꺼운 피막 저항층이 형성되어 셀의 성능을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다. LiDFOB 또한 사이클이 진행됨에 따라 일부는 셀의 성능이 감소됨을 확인할 수 있었다. 화성충방전 효율이 80% 이상이었던 LiNO₃ 및 VC 를 포함한 전해질 조성물을 포함한 셀은 높은 사이클에서도 95% 이상의 리튬 전착/탈리 반응 효율을 갖는 것을 확인 하였다. 이는 기능성 첨가제에 의하여 형성된 리튬 메탈 보호막이 전해질과 리튬 메탈과의 부반응을 효과적으로 억제하여 셀의 가역성을 향상시켰기 때문이다.

[0068] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 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.

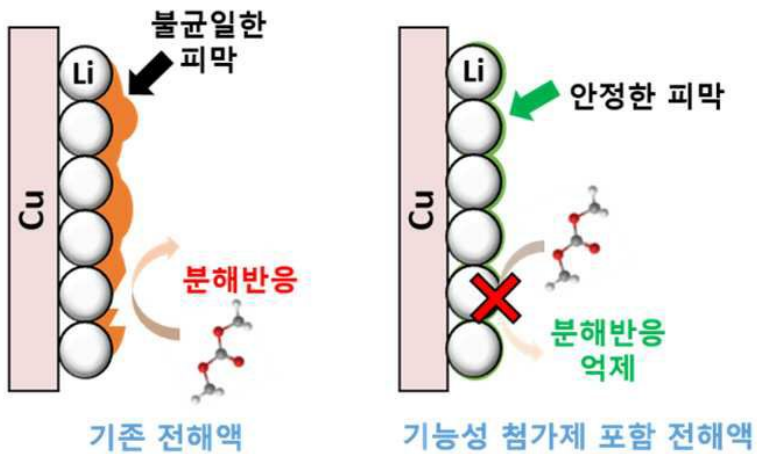
[0069] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

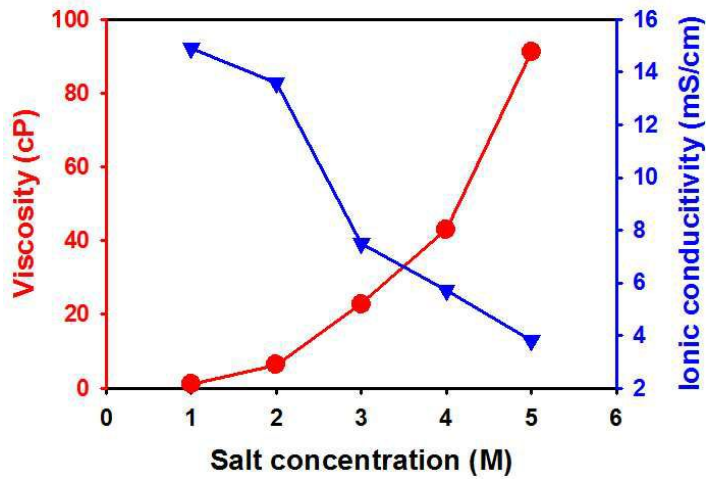
도면1



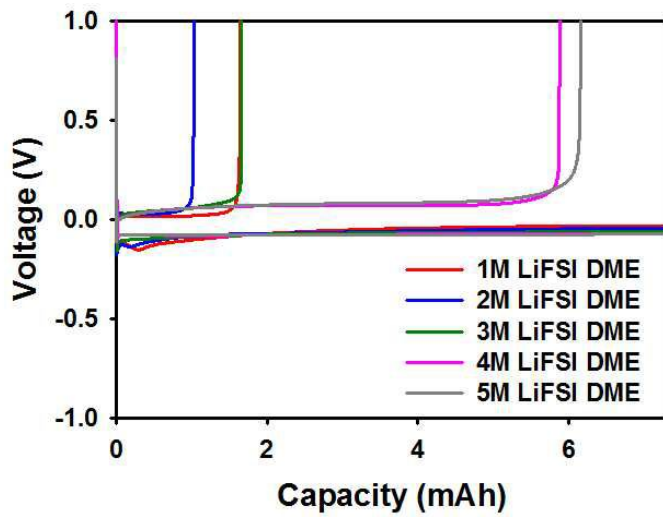
도면2



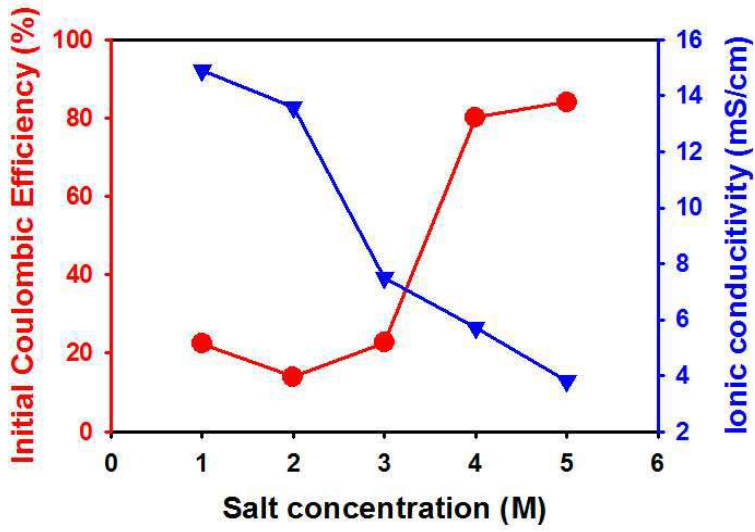
도면3



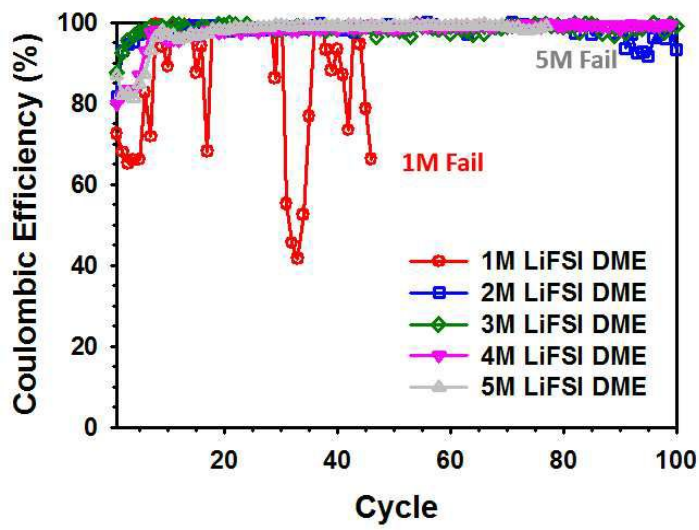
도면4



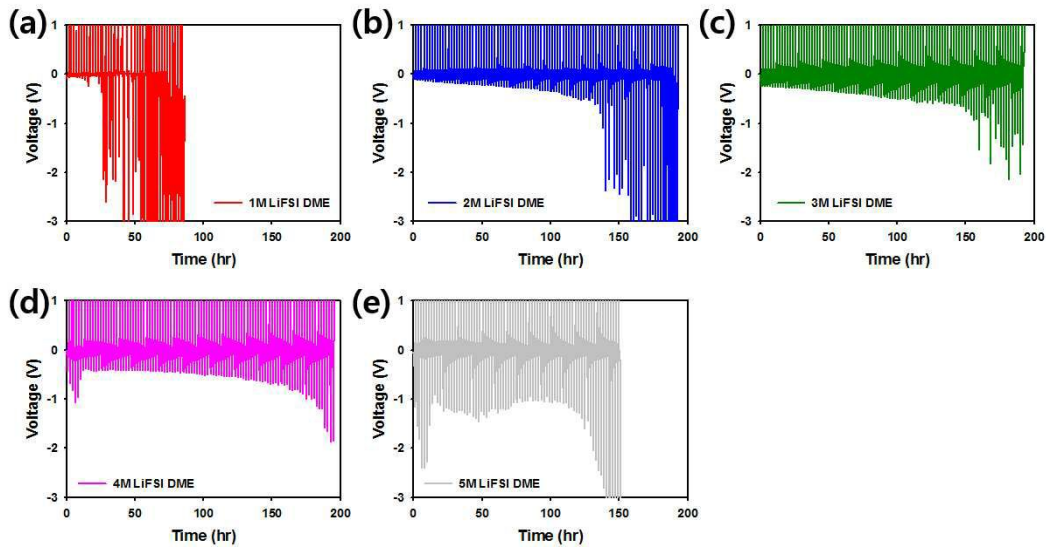
도면5



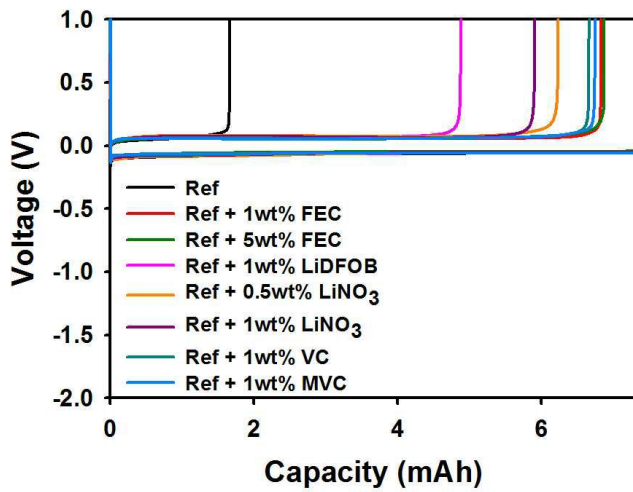
도면6



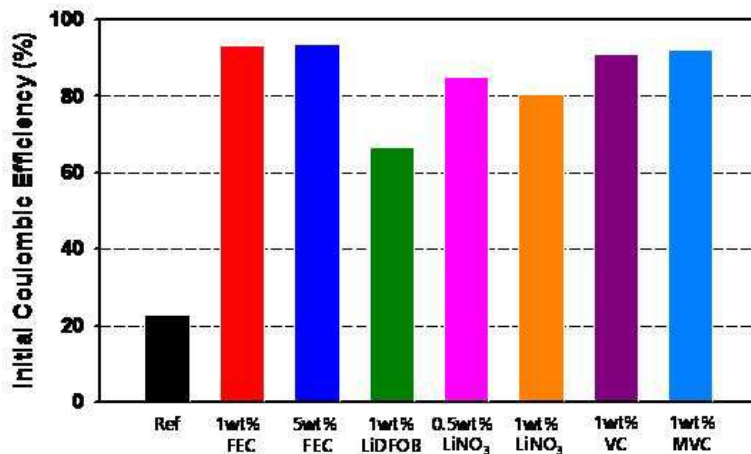
도면7



도면8



도면9



도면10

