



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0083108
(43) 공개일자 2019년07월11일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 10/0567$ (2010.01) $H01M\ 10/052$ (2010.01)
 $H01M\ 10/0568$ (2010.01) $H01M\ 10/0569$ (2010.01)
 $H01M\ 12/08$ (2015.01) $H01M\ 4/505$ (2010.01)
 $H01M\ 4/525$ (2010.01) $H01M\ 4/58$ (2015.01)
 (52) CPC특허분류
 $H01M\ 10/0567$ (2013.01)
 $H01M\ 10/052$ (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0000650
 (22) 출원일자 2018년01월03일
 심사청구일자 2018년01월03일</p> | <p>(71) 출원인
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 조원일
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
 김문석
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인충현</p> |
|---|---|

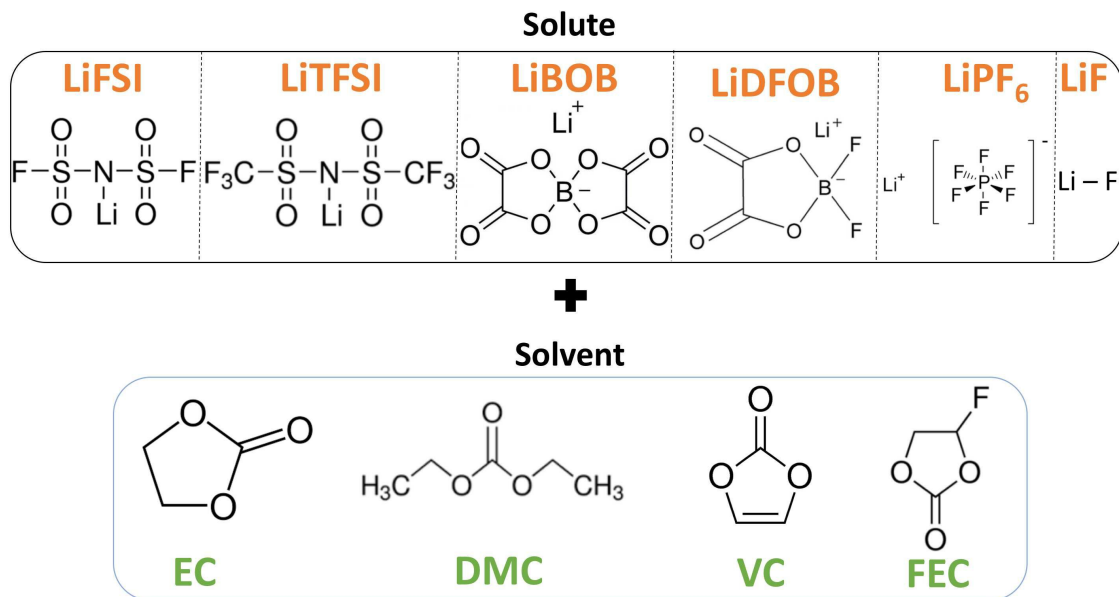
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬금속 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬금속 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지 밀도 유지와 전지수명의 연장을 위한 전해질 시스템이 제공될 수 있으며, 구체적으로 전지 발화 가능성이 높은 리튬금속 전지의 음극을 안정화시키고 내부 단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성과 확산을 억제할 수 있는 안정한 SEI 필름이 형성된 리튬금속 전지 전해질 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 제공될 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

이승훈

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(72) 발명자

류지현

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017060518

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 리튬음극기반 260 Wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) LiFSI, LiTFSI, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제1 염, (b) LiBOB, LiDFOB 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제2 염, (c) LiPF₆를 포함하는 제3 염, (d) EC 및 DMC의 혼합물로 구성된 용매를 포함하는 리튬금속 이차 전지용 전해질로서,

(e) FEC 및 VC 중에서 선택된 1종 이상의 제1 용매성 첨가제를 추가로 포함하고,

(f) TFEC를 제2 용매성 첨가제로 추가로 포함하며,

상기 제1 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.4 내지 1.5 중량%의 FEC 및 0.01 내지 3.5 중량%의 VC 중에서 선택된 1종 이상이며,

상기 제2 용매성 첨가제의 농도는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 2.5 내지 4.5 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 염은 0.2 내지 0.4 M의 LiFSI 및 0.2 내지 0.4 M의 LiTFSI로 구성되거나, 또는 0.3 내지 1 M의 LiTFSI만으로 구성되며,

상기 LiPF₆의 농도는 0.03 내지 0.07 M이고,

상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3 내지 6 : 7 내지 4인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 염은 0.5 내지 0.7 M의 LiTFSI만으로 구성되고,

상기 제2 염은 0.3 내지 0.5 M의 LiBOB만으로 구성되며,

상기 LiPF₆의 농도는 0.04 내지 0.06 M이고,

상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3.75 내지 5.25 : 6.25 내지 4.75인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 용매성 첨가제로 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 1.3 중량%의 FEC를 포함하고, 선택적으로 VC를 0.01 내지 3.5 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 리튬금속 이차전지용 전해질은 LiF 염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 LiF 염의 농도는 0.3 내지 0.5 M인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 용매성 첨가제로 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.7 내지 1.2 중량%의 FEC를 포함하고, 선택적으로 VC를 0.01 내지 3.5 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 염은 0.5 내지 0.7 M의 LiTFSI로만 구성되고,

상기 제2 염은 0.35 내지 0.45 M의 LiBOB만으로 구성되며,

상기 LiPF_6 의 농도는 0.04 내지 0.06 M이고,

상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3.75 내지 5.25 : 6.25 내지 4.75이며,

0.3 내지 0.5 M 농도의 LiF 염을 추가로 포함하고,

상기 제1 용매성 첨가제로 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.8 내지 1.2 중량%의 FEC를 포함하고, 선택적으로 VC를 0.01 내지 3.5 중량% 포함하며,

상기 제2 용매성 첨가제의 농도는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 2.5 내지 3.5 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 리튬금속 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬금속 이차전지.

상기 리튬금속 이차전지 내 양극의 재질은 리튬니켈코발트망간옥사이드, 리튬코발트옥사이드, 리튬망간옥사이드, 리튬니켈코발트옥사이드, 리튬인산철 중에 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지.

상기 양극의 재질은 리튬니켈코발트망간옥사이드인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지.

청구항 10

제9항에 따른 리튬금속 이차전지를 포함하는 전기 디바이스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전기 디바이스는 통신장치, 운송장치, 에너지 저장장치, 음향장치 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 전기 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬금속 이차전지용 전해질 시스템 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온 전지(LiB)에 관한 최초의 개념은 1962년도에 제시되었으며, 바로 LiB 이차전지가 엑슨사의 M. S. Whittingham에 의해 제안되어 Li-TiS₂ 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS₂를 각각 음극과 양극으로 사용한 전지 시스템의 상용화는 실패하였으며, 이는 리튬금속 전지(LiM)의 취약한 안전성과 공기와 물에 예민한 TiS₂의 높은 제조비용 때문이었다. 그 후에 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 일어나는 흑연과 양극 산화물(J. O. Besenhard 개발)을 각각 음극과 양극으로 사용하여 이러한 문제들을 해결함으로써 현재와 같은 LiB의 상용화가 성공할 수 있었다. 1991년 처음으로 LiB의 상용 제품이 소니와 아사히 회사에 의해 출시되었으며, 휴대용 전자기기의 성공적인 시장 확산을 리드한 혁신적인 계기를 가져왔다. 이후 LiB는 폭발적으로 많이 사용되었고, 특히 휴대폰, 뮤직플레이어, 스피커, 드론, 자동차 및 미세 센서 등과 같은 일상의 전기 디바이스의 지속적인 혁신과 직결된 전기 에너지 요구를 충족시켜 왔다. 많은 연구자와 과학자들이 증대하는 에너지 요구를 만족시키는 고정형 또는 이동형 에너지 저장 시스템에 대한 새롭고 진보된 에너지 재료, 화학과 물리학을 연구하게 되었다.

[0003] 최근 들어 상용 LiB 기술의 전개가 LiB의 전기화학적 성능의 점진적 개선만이 보고되는 포화 상태에 이르고 있기 때문에, 다른 형태와 조성을 갖는 새로운 에너지 저장 재료와 시스템에 대한 연구 및 개발이 반드시 필요하다. 따라서 리튬금속 음극과 전환형 양극을 갖는 리튬-설퍼와 리튬-공기 전지와 같은 이차전지가 높은 에너지 밀도를 갖기 때문에 차세대 전지로 주목받고 있다. 황과 탄소기반 공기 양극은 이론적으로 각각 ~2,600 Wh/kg

및 ~11,400 Wh/kg의 에너지 밀도를 가지며, 기존 LiB의 에너지 밀도(~360 Wh/kg, C/LiCoO₂)의 거의 10배에 달하는 높은 값을 나타낸다. 음극 소재의 하나인 리튬금속은 ~3,860 Wh/kg의 높은 이론 에너지 밀도와 함께 매우 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. S.H.E) 및 0.59 g/cm³의 밀도를 갖는 반면에, 흑연 음극소재는 ~372 mAh/g의 이론 에너지 밀도, 약간 높은 산화환원 전위와 밀도를 갖는다. 그러므로 흑연음극을 리튬음극으로 바꾼다면, 기존 LiB의 무게당 에너지 밀도를 크게 증가시킬 수 있다. 장차 리튬-황 및 리튬-공기 전지가 상용화된다면, 리튬금속 음극과 전환형 양극 소재는 높은 에너지 밀도 요구를 극복하는 분야에 희망적인 길을 보여줄 수 있을 것이다.

[0004]

이렇듯 좋은 장점이 있지만, 리튬금속을 음극으로 하는 배터리의 상용화를 위해서는 몇 가지 힘든 도전을 해결해야 한다. 그 중심에 리튬이온의 전착과 용해의 가역성 확보가 있다. 리튬의 높은 반응성과 불균일한 전착은 열폭주, 전해액 분해, 리튬 손실과 같은 문제를 야기한다. 충전과정에서 일어나는 리튬이온의 불균일한 전착은 가지 모양의 덴드라이트 성장을 일으키며, 이는 SEI (solid electrolyte interface) 필름의 성장, 전해질과 리튬음극의 부반응으로 인해 낮은 쿨롱효율과 리튬표면의 전기화학적 특성을 급격히 낮추는 문제를 일으킨다. 또한 리튬 덴드라이트 성장으로 인한 단락은 많은 열과 불꽃을 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전문제를 가져온다. 그러므로 안전성을 높이기 위해서 덴드라이트 형성과 전해질과의 심한 부반응 억제를 위한 안정적인 SEI를 리튬음극에 형성시키는 게 필요하며, 이는 전해질에 사용되는 염들을 적절히 배합하여 SEI 필름의 구성 물질을 바꿔줌으로서 가능하다. 리튬음극 표면에 얇으면서 강하고 높은 리튬이온 전도도를 갖는 SEI 필름의 형성이 중요하며, 원하는 양극의 특성을 유지해줄 수 있는 전해질 시스템 개발이 리튬금속 전지 개발의 핵심이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1538079호

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1074783호

(특허문헌 0003) 한국 공개특허 제10-2015-0004179호

(특허문헌 0004) 미국 공개특허 제2014-0127577호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

전기화학적 사이클 도중에 활성이 크고 연한 리튬금속 표면은 불규칙한 표면에서의 국부적인 전류밀도 차이 때문에 충전 과정에서 덴드라이트를 형성하는 경향이 있다. 수지상으로 성장하는 덴드라이트 형성이 확산되면 리튬음극의 표면적이 급격히 증가하며 이로 인해 리튬음극 표면에 SEI 필름이 지속적으로 형성되며, 두꺼운 SEI 필름의 계속적인 형성으로 전해질 고갈과 리튬음극의 리튬이온전도도를 급격히 낮추는 문제가 생긴다. 이러한 리튬 덴드라이트 발생에 의한 불안정한 SEI형성의 억제를 위하여 리튬 트리비스(플루오로설포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 플ورا이드(LiF), 염을 에틸렌카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 1,2-디메톡시에탄(DME)의 용매에 용해하여 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 디-2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(TFEC)를 용매성 첨가제로 추가로 같이 사용하는 전해질을 개발하였으며, 리튬금속 전지의 다양한 양극물질에도 호환하여 사용이 가능하다. 결과적으로 발명된 전해질 시스템을 적용하여 리튬음극 표면에 얇고 견고하며 안정한 SEI를 생성하고 전해질과의 부반응을 억제함으로써 리튬금속 음극 기반 배터리의 사이클 수명 연장과 용량유지율을 향상시킬 수 있도록 하였다.

과제의 해결 수단

[0007]

본 발명의 일 측면은 (a) LiFSI, LiTFSI, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제1 염, (b) LiBOB, LiDFOB 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제2 염, (c) LiPF₆를 포함하는 제3 염, (d) EC 및 DMC의 혼합물로 구성된 용매를 포함

하는 리튬금속 이차전지용 전해질로서, (e) FEC 및 VC 중에서 선택된 1종 이상의 제1 용매성 첨가제를 추가로 포함하고, (f) TFEC를 제2 용매성 첨가제로 추가로 포함하며, 상기 제1 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.4 내지 1.5 중량%의 FEC 및 0.01 내지 3.5 중량%의 VC 중에서 선택된 1종 이상이며, 상기 제2 용매성 첨가제의 농도는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 2.5 내지 4.5 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 리튬금속 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 리튬금속 이차전지용 전해질을 포함하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 목표는 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지 밀도 유지와 전지수명의 연장을 위한 전해질 시스템을 제공하는 것이다. 이 기술의 궁극적인 응용 목표는 미래 무인전자자동차와 전력망 에너지저장 시스템에 사용되는 기존 리튬이온 전지와 더불어 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬금속 전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공기극과 같은 다양한 양극과 함께 리튬금속을 사용하는 것이다. 또한 최근 새롭게 떠오르고 있는 드론과 같은 무인기 분야의 발전에도 기여할 것이다. 본 발명을 통해 관련 이차전지 및 전기화학커패시터 산업의 세계 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 전망된다. 특히 고밀도 에너지를 가진 물질들을 다룰 때, 최근 안전성에 관한 연구가 핵심 연구 중에 하나로 주목받고 있다. 그 이유는, 제품 상용화에 있어 높은 에너지 밀도 구현에 따른 안전성 저하 때문이다. 최근 스마트폰 발화로 인한 사회적 그리고 기술적인 역풍들로 인해 특히 고에너지 밀도의 배터리 안전성 확보는 불가피하다. 특히 곧 다가올 차세대 전지들은 현존하는 리튬이온 배터리의 에너지 밀도가 실질적으로 최소 2배에서 최대 8배 정도 높기 때문에 전지와 전지를 다루는 시스템의 안전성에 관한 연구와 확인을 반드시 거쳐야 한다. 따라서 본 발명은 전지 발화 가능성이 높은 리튬금속 전지의 음극을 안정화시키고 내부단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성과 확산을 억제해 줄 수 있는 안정한 SEI 필름을 형성시킬 수 있는 리튬금속 전지 전해질에 대한 기술을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a 및 1b는 본 발명에 의한 전해질을 구성하고 있는 LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiDFOB, LiPF₆, LiF 등의 염과 EC, DMC, VC, FEC, TFEC 등 용매의 분자구조를 보여준다.

도 2는 LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiDFOB, LiPF₆ 염들을 배합한 EC:DMC (4:6 중량비) 및 DME 전해질을 사용한 코인형 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 전지의 특성을 보여준다.

도 3은 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 4는 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 VC 첨가비율에 따른 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 5는 도 3의 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 6은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 VC 첨가비율에 따른 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 7은 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC와 VC 첨가용매를 적용한 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 8은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 0.5중량% FEC와 0.5중량% FEC + 2중량% VC 첨가용매를 적용한 NCM(6/2/2) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 9는 상기의 LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 EC:DMC의 첨가 용매를 넣지 않은 전해질과 첨가용매를 첨가한 전

해질들을 적용하여 사이클 후 리튬표면을 SEM이미지를 찍은 것이다.

도 10은 상기의 LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 첨가용매를 포함하는 전해질을 적용한 셀을 1C에서 200 사이클 충방전한 다음, 리튬음극 표면을 XPS로 측정한 spectrum이다.

도 11은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 NCM(8/1/1) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 12는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1중량% FEC (중량비) 전해질 시스템에서 LiF (0.3 내지 1 M) 농도에 따른 NCM(8/1/1) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다.

도 13은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC용매에 배합한 전해질에 TFEC 첨가용매의 중량비 0 내지 30 중량%를 첨가하여 NCM(8/1/1) 양극을 사용한 리튬금속 코인 셀 전지의 사이클 특성을 측정한 도면이다.

도 14는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 0 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다.

도 15는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 1 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소)를 보여준다.

도 16은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 3 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건으로 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다.

도 17은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 5 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다.

도 18은 도 14 내지 17의 C 1s와 F 1s 원소들의 narrow scan XPS spectra들을 나열한 것이며 각 피크들의 변화를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0013] 본 발명의 일 측면은 (a) LiFSI, LiTFSI, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제1 염, (b) LiBOB, LiDFOB 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 제2 염, (c) LiPF₆를 포함하는 제3 염, (d) EC 및 DMC의 혼합물로 구성된 용매를 포함하는 리튬금속 이차전지용 전해질로서, (e) FEC 및 VC 중에서 선택된 1종 이상의 제1 용매성 첨가제를 추가로 포함하고, (f) TFEC를 제2 용매성 첨가제로 추가로 포함하며, 상기 제1 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.4 내지 1.5 중량%의 FEC 및 0.01 내지 3.5 중량%의 VC 중에서 선택된 1종 이상이며, 상기 제2 용매성 첨가제의 농도는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 2.5 내지 4.5 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질에 관한 것이다.

[0014] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 염은 0.2 내지 0.4 M의 LiFSI 및 0.2 내지 0.4 M의 LiTFSI로 구성되거나, 또는 0.3 내지 1 M의 LiTFSI만으로 구성되며, 상기 LiPF₆의 농도는 0.03 내지 0.07 M이며, 상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3 내지 6 : 7 내지 4이다.

[0015] 다른 구현예에 따르면, 상기 제1 염은 0.5 내지 0.7 M의 LiTFSI만으로 구성되고, 상기 제2 염은 0.3 내지 0.5 M의 LiBOB만으로 구성되며, 상기 LiPF₆의 농도는 0.04 내지 0.06 M이고, 상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3.75 내지 5.25 : 6.25 내지 4.75이다.

[0016] 또 다른 구현예에 따르면, 이때 상기 제1 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 1.3 중량%의 FEC이고, 선택적으로 VC를 0.01 내지 3.5 중량% 포함할 수도 있다.

- [0017] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 리튬금속 이차전지용 전해질은 LiF 염을 추가로 포함한다.
- [0018] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 LiF 염의 농도는 0.3 내지 0.5 M이다.
- [0019] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제1 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.7 내지 1.3 중량%의 FEC이다.
- [0020] 가장 바람직한 구현예에 따르면, (a) LiTFSI, LiFSI, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 제1 염, (b) LiBOB 및 LiPF₆의 혼합물로 구성된 제2 염, (c) EC 및 DMC의 혼합물로 구성된 용매를 포함하는 리튬금속 이차전지용 전해질로서, (d) FEC 및 VC 중에서 선택된 1종 이상의 제1 용매성 첨가제를 추가로 포함하고, (f) TFEC를 제2 용매성 첨가제로 추가로 포함하며, 상기 용매성 첨가제는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.4 내지 1.5 중량%의 FEC 및 0.01 내지 3.5 중량%의 VC 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 전해질에 있어서, ① 상기 제1 염은 0.5 내지 0.7 M의 LiTFSI로만 구성되고, ② 상기 제2 염은 0.35 내지 0.45 M의 LiBOB만으로 구성되며, ③ 상기 LiPF₆의 농도는 0.04 내지 0.06 M이고, ④ 특히 상기 EC 및 상기 DMC의 혼합 무게비는 3.75 내지 5.25 : 6.25 내지 4.75이며, ⑤ 0.3 내지 0.5 M 농도의 LiF 염을 추가로 포함하고, ⑥ 또한 상기 제1 용매성 첨가제로 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 0.8 내지 1.2 중량%의 FEC를 포함하고, 선택적으로 VC를 0.01 내지 3.5 중량% 포함하며, ⑦ 상기 제2 용매성 첨가제의 농도는 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 2.5 내지 3.5 중량%인 것이 매우 중요하다.
- [0021] 위와 같은 7가지 조건이 충족되는 경우, XPS 분석 등을 통해, TFEC 부식으로 인해 -CF₂-CF₂와 -CF₂-CH₂에 대한 피크가 새롭게 형성되며, LiF 기반의 SEI의 물성이 변화됨을 확인하였다. 이는 보론을 포함하는 SEI가 지니는 특성 중에 하나인 치밀하고 단단한 성질을 그대로 유지시키는 동시에 새로운 결합점들인 ??CF₂-CF₂와 -CF₂-CH₂들로부터 더욱 더 탄성적인 SEI로 변화시켜(도 9), SEI의 전기화학적 안정성과유지 특성을 좋게 하고, 계면저항이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.
- [0022] 위에서 언급한 효과의 향상 및 새로운 효과의 발현은 위 7가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않은 경우 관찰되지 않음을 확인하였으며, 또한, 이러한 효과는 리튬금속 그 자체를 음극으로 사용하는 리튬금속 이차전지나 카보네이트 계열의 전해질을 사용하는 리튬-황 이차전지 또는 리튬-공기 이차전지에 대해 위 전해질을 적용했을 때에만 나타나는 것으로서, 탄소재나 실리콘과 함께 음극으로 사용하는 리튬이온 이차전지에 대해서는 이와 같은 효과가 발현되지 않음을 확인하였다. 이는 리튬금속 표면에 직접적으로 SEI가 형성되기 때문으로 보이고, 이와 달리 리튬이온이 삽입 또는 탈리되는 메커니즘을 가진 리튬이온 이차전지의 전극, 예를 들어 흑연, 실리콘, 금속산화물 등의 물질에는 위와 같은 효과가 발현되지 않는 점을 의미한다.
- [0023] 특히, LiFSI, LiTFSI, TFEC는 부식작용을 통해서 리튬금속 표면에 리튬 플루오라이드(LiF) 및 ??CF₂-CF₂와 -CF₂-CH₂가 적당한 SEI 필름을 형성시켜 리튬이온의 전도율을 높여주는 기능을 한다. 또한 LiPF₆에 비해 전기화학적으로도 안정하고, 열 안정성도 더 우수하다. LiBOB 역시 부식작용을 통해 보론과 Li₂SO_x의 성분을 갖는 SEI를 형성시켜 얇고 강건하면서도 리튬이온 전도율이 높은 SEI 필름을 형성시킨다. LiPF₆ 염은 리튬음극 표면의 SEI에 폴리카보네이트 성분을 포함시켜, 리튬 텐드라이트 형성과 형상을 제어하여 리튬음극의 전기화학적 안정성을 향상시킨다. 이를 통해서, 리튬음극 표면에 안정한 SEI 필름을 형성시켜 리튬금속 전지의 수명과 에너지 밀도 유지율을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0024] 위와 같이 용매가 EC와 DMC의 혼합 용매이면서 각 염의 농도와 혼합 용매의 무게비가 모두 위의 조건을 만족하는 경우, LiFSI와 LiTFSI에 의한 양극 집전체인 알루미늄 부식이 차단되고(도 10), 동시에 텐드라이트의 형성이 억제되면서 형성된 소량의 텐드라이트 역시 안정하고 elastic한 SEI 형태의 구조를 확인할 수 있었다(도 9). 이와 같은 이질적 효과뿐만 아니라, 동질의 효과 역시 크게 향상되는데, 위와 같이 용매가 EC와 DMC의 혼합 용매이면서 각각의 첨가 용매와 염의 농도와 혼합 용매의 무게비가 모두 위의 조건을 만족하는 경우, 가장 안정한 SEI가 리튬-전해질 계면에 형성되어 매우 우수한 리튬금속 전지 특성을 나타낸다.
- [0025] 반면, 만약 위의 수치 범위 중 어느 하나라도 벗어나게 되면 LiFSI, LiTFSI, LiPF₆, LiF 염과 FEC, VC, TFEC 첨가 용매의 변화된 조성 때문에 적합하지 않은 -F 결합체들의 양이 SEI에 포함되어 SEI의 기계적 특성과 전기화학적 특성을 악화시키며, 이는 리튬 음극의 계면 저항을 크게 만든다. 게다가, 만일 주된 염들(LiTFSI, LiBOB)의 농도가 벗어나면 낮은 LiBOB 용해도를 나타내게 되어 용해된 리튬염에 석출하는 전해액의 불안정성을 가져온다. 이와 같이 제한된 조성은 비단 리튬금속 전지의 전기화학적 특성뿐만 아니라 전해액의 안정성도 크게 향상

시키는 역할을 한다. 특히, LiDFOB 등과 같은 다른 염 역시 소량이라도 포함되는 경우와 추가 용매인 FEC와 VC의 첨가비율이 상기의 수치를 벗어날 경우 SEI의 안정성이 떨어지며 전지수명이 줄어들고 음극의 저항 증가가 커지는 것을 확인하였다.

- [0026] 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 리튬금속 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬금속 이차전지 내 양극의 재질은 리튬니켈코발트망간옥사이드, 리튬코발트옥사이드, 리튬망간옥사이드, 리튬니켈코발트옥사이드, 리튬인산철 중에 선택된 1종이다.
- [0028] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 양극의 재질은 리튬니켈코발트망간옥사이드이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 리튬금속 이차전지용 전해질을 포함하는 전기 디바이스에 관한 것이다.
- [0030] 일 구현예에 따르면, 상기 전기 디바이스는 통신장치, 운송장치, 에너지 저장장치, 음향장치 중에서 선택된 1종이다.
- [0031] 이들 전기 디바이스의 구체적인 예에는 휴대폰, 뮤직 플레이어, 스피커, 드론, 자동차, 센서 등이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0034] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0035] **실시예**
- [0036] 비교예 1: LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성
- [0037] 우선 EC를 60 ℃에 녹인 후, DMC와 무게비 4:6으로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.3 M 농도가 되도록 LiFSI와 0.3 M 농도가 되도록 LiTFSI 염을 용해하였다.
- [0038] 이렇게 제조한 (0.3 M LiFSI + 0.3 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in EC:DMC(4:6 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.
- [0039] 비교예 2: LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성
- [0040] 우선 EC를 60 ℃에 녹인 후, DMC와 무게비 4:6으로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.6 M 농도가 되도록 LiTFSI 염을 용해하였다.
- [0041] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in EC:DMC(4:6 w/w) 전해질 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.
- [0042] 비교예 3: LiFSI, LiDFOB, LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성
- [0043] 우선 EC를 60 ℃에 녹인 후, DMC와 무게비 4:6으로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiDFOB 염을 3 내지 6 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안

용해하였다. 추가적으로, 0.6 M 농도가 되도록 LiFSI 염을 용해하였다.

[0044] 이렇게 제조한 (0.6 M LiFSI + 0.4 M LiDFOB + 0.05 M LiPF₆) in EC:DMC(4:6 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0045] 비교예 4: LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염과 FEC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0046] FEC를 DMC와 무게비 3:7로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.3 M 농도가 되도록 LiFSI와 0.3 M 농도가 되도록 LiTFSI 염을 용해하였다.

[0047] 이렇게 제조한 (0.3 M LiFSI + 0.3 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in FEC:DMC(3:7 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0048] 비교예 5a 및 5b: LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염과 FEC:DMC 또는 VC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0049] FEC와 DMC 또는 VC와 DMC를 각각 무게비 3:7과 3:7로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.6 M 농도가 되도록 LiTFSI 염을 용해하였다.

[0050] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (FEC:DMC(3:7 w/w) 또는 VC:DMC(3:7 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0051] 비교예 6: LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0052] 우선 EC를 60 °C에 녹인 후, DMC와 무게비 4:6로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 1 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다.

[0053] 이렇게 제조한 (1 M LiPF₆) in EC:DMC(4:6 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0054] 비교예 7a 내지 7e: LiTFSI, LiBOB, LiPF₆, LiF 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0055] 우선 EC를 60 °C에 녹인 후, DMC와 무게비 4:6으로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적으로 교반하면서 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.6 M 농도가 되도록 LiTFSI 염을 용해하였다. 이에 더하여, 농도가 각각 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.7 M, 1 M 농도가 되도록 LiF 염을 추가로 용해하였다.

[0056] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆ + 0.3 내지 1 M LiF) in EC:DMC(4:6 w/w) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0057] 실시예 1a 및 1b: FEC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0058] 상기 비교예 1에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 FEC를 각각 0.5 중량% 및 5 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0059] 이렇게 제조한 (0.3 M LiFSI + 0.3 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 0.5 또는 5 중량% FEC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0060] 실시예 2a 내지 2e: VC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0061] 상기 비교예 1에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 VC를 각각 0.5 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 5 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0062] 이렇게 제조한 (0.3 M LiFSI + 0.3 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 0.5 내지

2 중량% VC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0063] 실시예 3: FEC + VC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0064] 상기 비교예 1에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 FEC를 0.5 중량% 및 VC 2 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0065] 이렇게 제조한 (0.3 M LiFSI + 0.3 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 0.5 중량% FEC + 2 중량% VC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0066] 실시예 4a 내지 4i: FEC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0067] 상기 비교예 2에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 FEC를 각각 0.3 중량%, 0.5 중량%, 0.7 중량%, 1 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 7 중량%, 10 중량%, 20 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0068] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 0.3 내지 20 중량% FEC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0069] 실시예 5: VC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0070] 상기 비교예 2에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 VC를 2 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0071] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 2 중량% VC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0072] 실시예 6: FEC + VC 용매를 첨가한 전해질 합성

[0073] 상기 비교예 2에서 제조한 전해질에 상기 전해질 전체 중량을 기준으로 FEC를 0.5 중량% 및 VC 2 중량%를 첨가하여 1시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하여 첨가하였다.

[0074] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 0.5 중량% FEC + 2 중량% VC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0075] 실시예 7a 내지 7e: LiTFSI, LiBOB, LiPF₆, LiF 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0076] 상기 실시예 4d에서 제조한 전해질에 각각 농도가 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.7 M, 1 M이 되도록 LiF 염을 추가로 용해하였다.

[0077] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆ + 0.3 내지 1 M LiF) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 1 중량% FEC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0078] 실시예 2-1: LiTFSI, LiBOB, LiF, LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0079] 우선 EC를 60 °C에 녹인 후 DMC와 무게비 4:6으로 수분이 없는 환경에서 교반하면서 15 내지 30 분 동안 섞어, 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에, 0.4 M 농도가 되도록 LiBOB 염을 12 내지 24 시간 동안 수분이 없는 환경에서 지속적인 교반을 통하여 용해하였다. 여기에, 0.05 M 농도가 되도록 LiPF₆ 염을 6 내지 12 시간 동안 용해하였다. 추가적으로, 0.6 M 농도가 되도록 LiTFSI염을 용해하였다. 이에 더하여, 0.4 M 농도가 되도록 LiF 염을 추가로 용해하였다. 여기에, 전해질의 전체 중량을 기준으로 각각 1 중량% 및 3 중량%의 FEC 및 VC를 첨가하여 1 시간 동안 수분이 없는 환경에서 교반하였다.

[0080] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆ + 0.4 M LiF) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 1 중량% FEC + 3 중량% VC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.

[0081] 실시예 2-2a 내지 2-2i: LiTFSI, LiBOB, LiF, LiPF₆ 염과 EC:DMC 용매를 사용한 전해질 합성

[0082] 상기 실시예 2-1에서 제조한 전해질에 전해질 전체 중량을 기준으로 각각 0.5 중량%, 1 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 7 중량%, 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 30 중량%의 TFEC를 첨가하여 2 시간 동안 수분이 없는 환경에서 교

반하였다.

- [0083] 이렇게 제조한 (0.6 M LiTFSI + 0.4 M LiBOB + 0.05 M LiPF₆ + 0.4 M LiF) in (EC:DMC(4:6 w/w) + 1 중량% FEC + 3 중량% VC + 0.5 내지 30 중량% TFEC) 전해질을 리튬금속 전지에 사용하였다.
- [0084] 개질된 전해질의 리튬금속 전지 전기화학적 분석
- [0085] 위 제조된 전해질들을 적용한 리튬금속 이차전지의 코인 셀에 정전류 충전과 방전 시험을 실시하여 리튬금속 전지의 전기화학적 특성을 측정하였다. 코인 셀 제조에 리튬금속(1.5 cm 직경, 두께 150 μm의 원판), 두께 25 μm의 PP분리막(직경, 1.8 cm), NCM 양극(8/1/1조성의 3.8 mAh/cm² 로딩, 직경 1.2 cm), 30 μL의 상기 전해질을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였고, 이 때 가한 전압 범위는 3 내지 4.2 V 이었으며 4.2 V에 도달했을 때 정전압 모드로 전류 값이 0.05 C될 때까지 충전하였다. 전지의 첫 번째 충전과 방전은 포메이션 과정으로 0.1 C로 진행되었으며 그 이후에는 1 C로 지속적인 충방전을 하였다.
- [0086] 이하에서는 도면을 참조하여 분석 결과를 상세히 설명한다.
- [0087] 도 2는 LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiDFOB, LiPF₆ 염들을 배합한 EC:DMC (4:6 중량비) 전해질을 사용한 코인형 리튬금속 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터이며 80 사이클에서 전지 수명이 끝나 버린 반면, 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C와 0.6M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 배합을 가진 전해질 시스템이 다소 안정적인 용량 유지율과 수명특성을 보여주고는 있지만, 본 발명의 실시예에 따른 전해질 시스템에 비해서는 상당히 저조하기는 한 점을 확인할 수 있다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.
- [0088] 도 3은 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 FEC가 첨가된 1C 코인 셀은 다소 향상된 수명 특성을 보여주며, FEC가 0.5 중량% 첨가됐을 때 가장 안정한 용량 유지율을 보여준다. 이는 FEC로부터 형성되는 적당한 양의 LiF 기반의 SEI가 리튬 음극에 형성되며 NCM양극의 SEI도 안정화를 시키기 때문이다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.
- [0089] 도 4는 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 VC 첨가비율에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 VC가 첨가된 코인 셀은 1C 조건 충방전에서 다소 향상된 수명 특성을 보여주며 VC가 0.5 중량% 혹은 2 중량% 첨가됐을 때 가장 안정한 용량 유지율을 보여준다. 이는 리튬 음극과 NCM양극에서 VC로부터 형성되는 SEI가 전해질과의 부반응을 억제시키고 전기화학적 표면 안정화를 시키기 때문이다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.
- [0090] 도 5는 도 3의 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 FEC가 첨가된 코인 셀은 1C 충방전 하에서 다소 향상된 수명 특성을 보여주며 FEC가 0.5 중량% 첨가됐을 때 가장 안정한 용량 유지율을 보여준다. 이는 FEC로부터 형성되는 적당한 양의 LiF 기반의 SEI가 리튬 음극에 형성되며 NCM양극의 SEI도 안정화를 시키기 때문이다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.
- [0091] 도 6은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 VC 첨가비율에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 VC가 첨가된 코인 셀은 1C 충방전 조건 하에서 다소 향상된 수명 특성을 보여주며 VC가 2 중량% 첨가됐을 때 가장 안정한 용량 유지율을 보여준다. 이는 리튬 음극과 NCM양극에서 VC로부터 형성되는 SEI가 전해질과의 부반응을 억제시키

고 전기화학적 표면 안정화를 시키기 때문이다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.

[0092] 도 7은 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 최적화된 FEC와 VC 첨가용매를 적용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.3 M LiFSI, 0.3 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 최적화된 0.5 중량% FEC와 2 중량% VC 첨가용매를 사용한 코인 셀은 1C 충방전 조건에서도 가장 안정한 수명 특성을 보여주며 첨가용매를 사용하지 않은 전해질 시스템보다 더 안정한 수명특성을 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (6/2/2) 이다.

[0093] 도 8은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 최적화된 0.5중량% FEC와 0.5중량% FEC + 2중량% VC 첨가용매를 적용한 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 80 사이클에서 전지 수명이 끝나고 첨가용매를 넣지 않은 전해질은 400 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량%)에 최적화된 0.5 중량% FEC와 2 중량% VC 같이 혹은 FEC만 첨가한 용매를 사용한 코인 셀은 1C 충방전 조건에서도 안정한 수명 특성을 보여주며 첨가용매를 사용하지 않은 전해질 시스템보다 더 안정한 수명특성을 보여준다.

[0094] 도 9는 상기의 LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 EC:DMC의 첨가 용매를 넣지 않은 전해질과 첨가 용매를 첨가한 전해질들을 적용하여 사이클 후 리튬표면을 SEM 이미지를 찍은 것이다. 1C에서 충방전을 200 사이클을 진행한 후의 셀들에서 LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 EC:DMC의 첨가 용매를 넣지 않은 전해질을 사용한 경우의 셀(a)에서의 고표면적인 리튬 덴드라이트 형성이 첨가용매를 포함하는 전해질(b)보다 높았으며 표면의 조도도 덜 거칠었다. 이는 상기의 염들과 첨가용매의 적절한 배합으로 인하여 형성되는 안정하고 탄성있는 SEI가 리튬음극 표면에 형성되었기 때문이다.

[0095] 도 10은 상기의 LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 첨가용매를 포함하는 전해질을 적용한 셀을 1C에서 200 사이클 충방전한 다음, 리튬음극 표면을 XPS로 측정한 스펙트럼이다. LiTFSI, LiBOB, LiPF₆ 염들과 첨가용매를 포함하는 전해질시스템을 사용하여 장시간동안 사이클 하였음에도 Al이 검출되지 않았으며, 주된 염의 조성으로부터 형성되는 SEI에서 Li (13.99%), B (3.16%), C (26.81%), N (3.41%), O (34%), F (12.41%), S (5.41%)이 검출되었다. 이는 상기의 염들의 적절한 배합으로 인하여 Al 부식이 억제되었음을 알려준다.

[0096] 도 11은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 전해질 시스템에서 FEC 첨가비율에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1C는 비교 데이터인데, 30 사이클에서 전지 수명이 끝나는 반면, 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비)에 최적화된 1 중량% FEC 첨가용매를 사용한 코인 셀은 1C 충방전 조건에서도 가장 안정한 수명 특성을 보여주며 첨가용매를 사용하지 않은 전해질 시스템보다 더 안정한 수명특성을 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1) 이다. 상기 양극과는 달리 고 에너지 밀도의 NCM양극을 사용시 최적화된 FEC 첨가비율을 찾기 위한 실험이다.

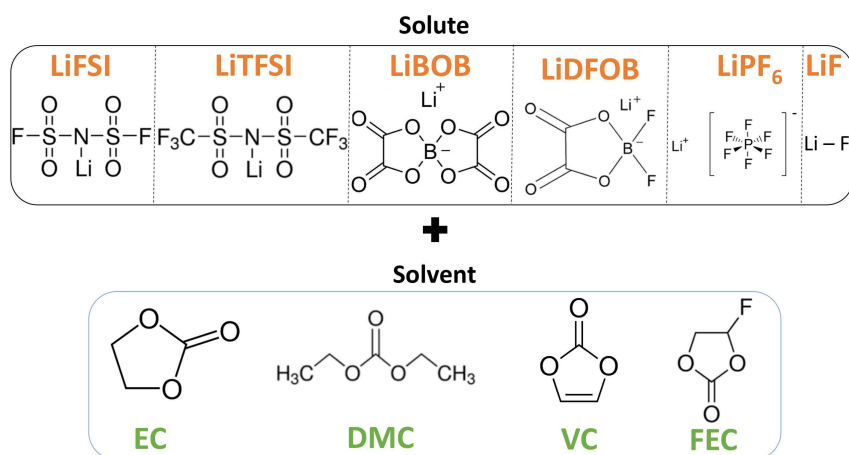
[0097] 도 12는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1중량% FEC (중량비) 전해질 시스템에서 LiF (0.3 내지 1 M) 농도에 따른 리튬금속 코인 셀 전지의 특성을 보여준다. 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) 1중량% FEC (중량비)에 최적화된 LiF농도는 0.4 M이다. 최적화된 LiF염을 첨가한 용매를 사용한 코인 셀은 1C 충방전 조건에서도 가장 안정한 수명 특성을 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1)이다. 상기 양극과는 달리 고 에너지 밀도의 NCM양극을 사용 시 최적화된 LiF 첨가비율을 찾기 위한 실험이다.

[0098] 도 13은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC용매에 배합한 전해질에 TFEC 첨가용매의 중량비 0 내지 30 중량%를 첨가하여 사이클 특성을 측정한 도면이다. 1 M LiPF₆ EC:DMC (4:6 중량비) [Conventional] 1C는 비교 데이터로서, 30 사이클에서 전지 수명이 끝나 버린 반면, 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 3 중량% TFEC 배합을 갖는 전해질 시스템은 매우 안정적인 용량 유지율과 수명 특성을 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1) 이며, TFEC 중량비율 0 내지 30 중량% 중에 3 중량%를 첨가하는 것이 가장 바람직하다.

- [0099] 도 14는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 0 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1)이다.
- [0100] 도 15는 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 1 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1)이다.
- [0101] 도 16은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 3 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건으로 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1)이다.
- [0102] 도 17은 0.6 M LiTFSI, 0.4 M LiBOB, 0.4 M LiF, 0.05 M LiPF₆ 염들을 EC:DMC (4:6 중량비), 1 중량% FEC, 3 중량% VC, 5 중량% TFEC 전해질을 사용하여 1C 조건에서 20회 충방전한 후, 전지에서 분리한 리튬음극 표면의 XPS narrow scan spectra (C, O, F, B 원소들)를 보여준다. 여기서 사용된 양극은 NCM (8/1/1)이다.
- [0103] 도 18은 도 14 내지 17의 C 1s와 F 1s 원소들의 narrow scan XPS spectra들을 나열한 것이며 각 피크들의 변화를 보여준다.
- [0104] TFEC의 중량비율이 높아질수록 LiF에 대한 피크 비율이 달라지고, -CF₂-CF₂와 -CF₂-CH₂에 대한 피크가 새롭게 형성되며, 3 중량% TFEC가 들어간 F 1s의 피크 비율이 가장 바람직하다. 또한 C 1s 피크들에서는 TFEC의 중량 비율이 높아질수록, [C-F, C=O, C(O)F, CO₃], 즉 F와 C 원소들이 결합한 피크들이 증가하며, 3 중량% TFEC가 들어간 C 1s의 피크 비율이 가장 바람직하다.
- [0105] 이에 대한 이유는 적당한 LiF는 안정한 SEI 층을 형성시키지만 이온전도성을 나쁘게 하기 때문에 LiF가 너무 많이 생성되면, SEI 층의 이온전도성이 떨어지고 너무 딱딱하게 되어 물리적인 특성도 저하하기 때문이다.
- [0106] 한편 적당한 [C-F, C=O, C(O)F, CO₃]들의 결합이 있는 SEI 층은 다소의 유연성을 갖기 때문에 적당한 비율의 C와 F의 결합을 가진 SEI 층의 형성이 결과적으로 리튬금속 이차전지의 특성 향상에 커다란 기여를 한다.

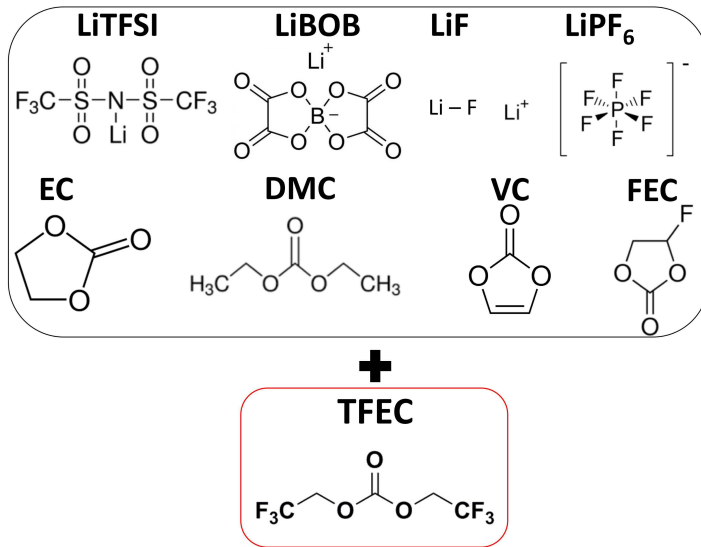
도면

도면1a

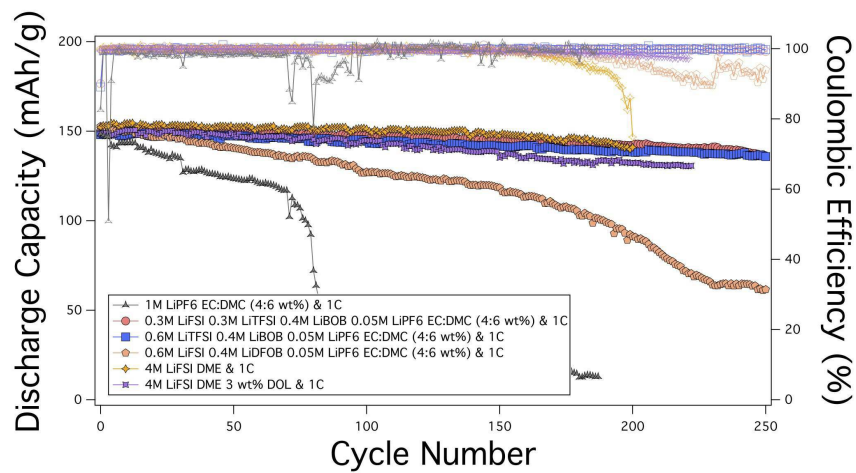


도면1b

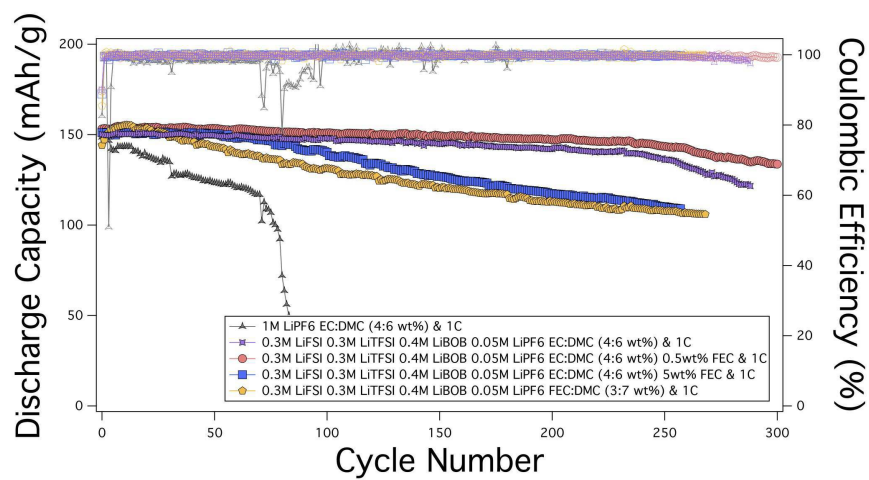
Electrolyte Formulation



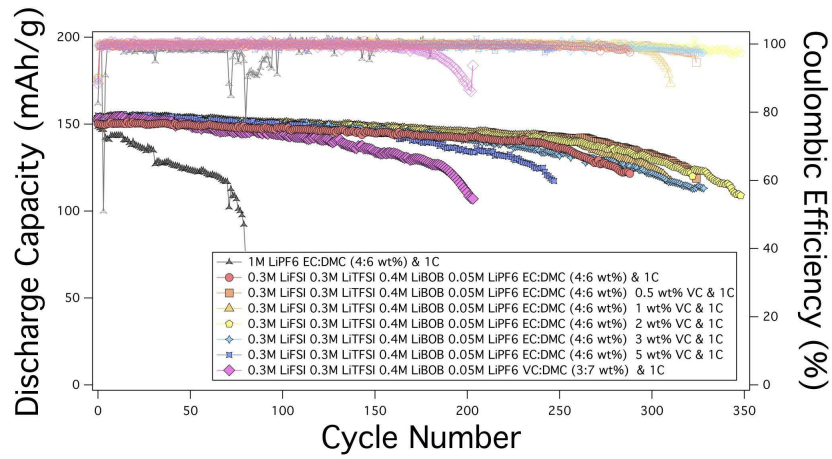
도면2



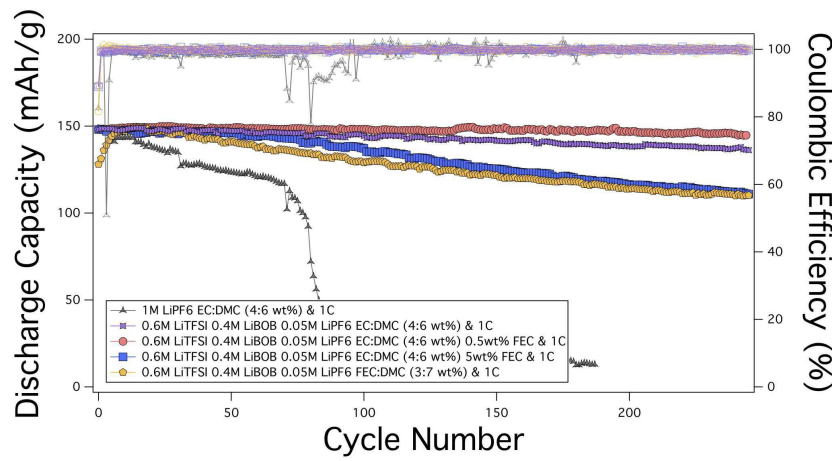
도면3



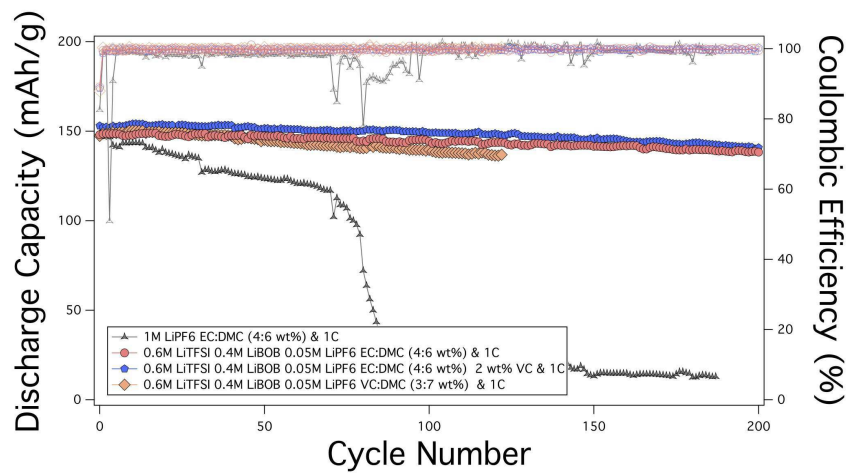
도면4



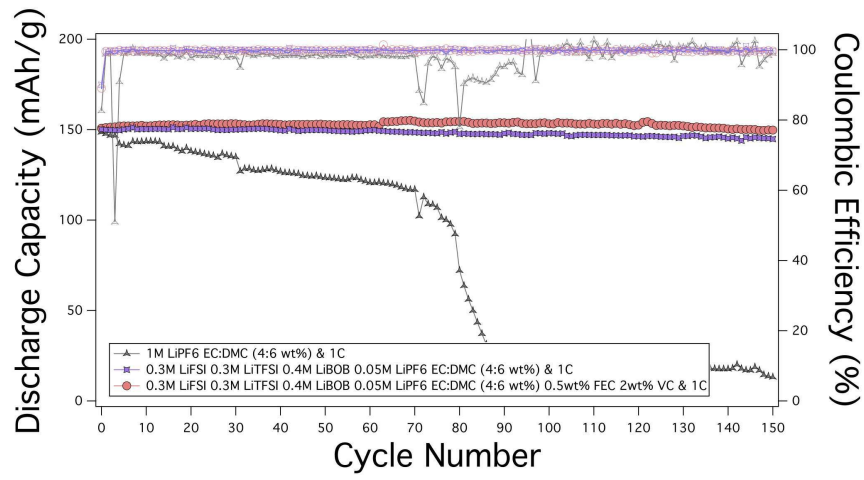
도면5



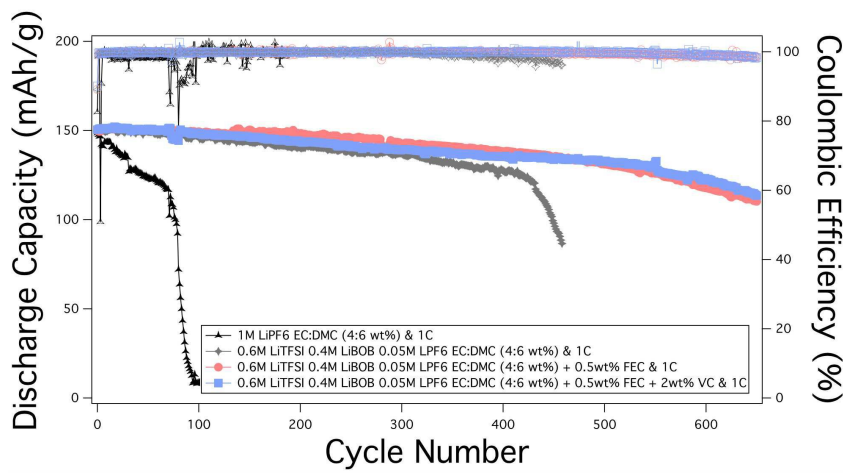
도면6



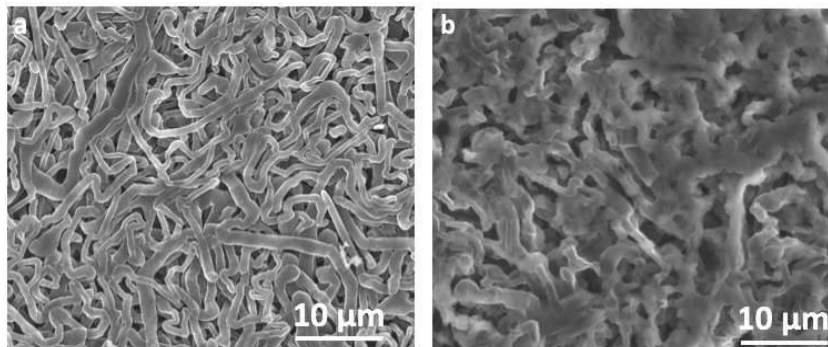
도면7



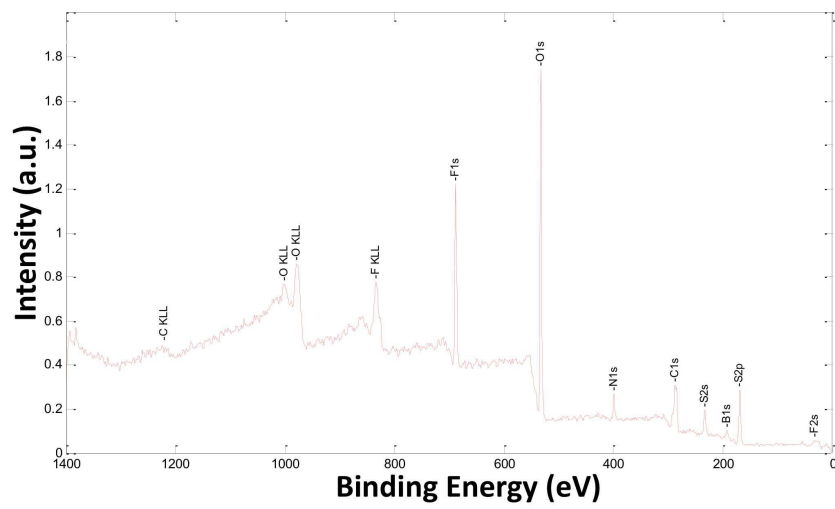
도면8



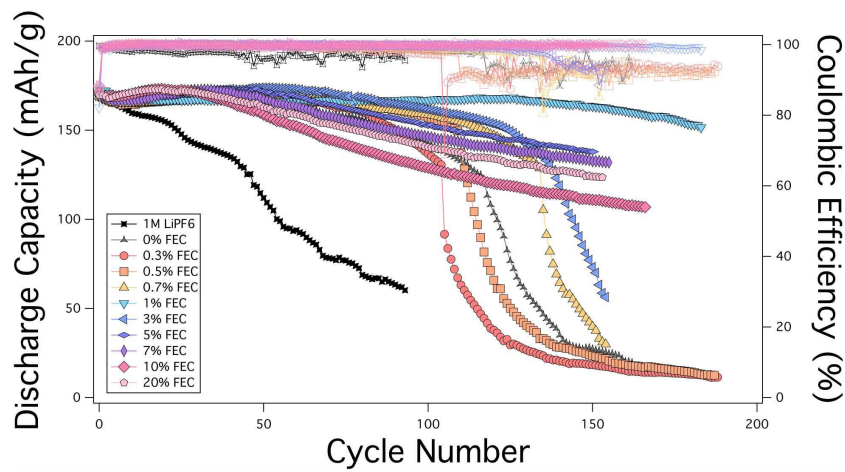
도면9



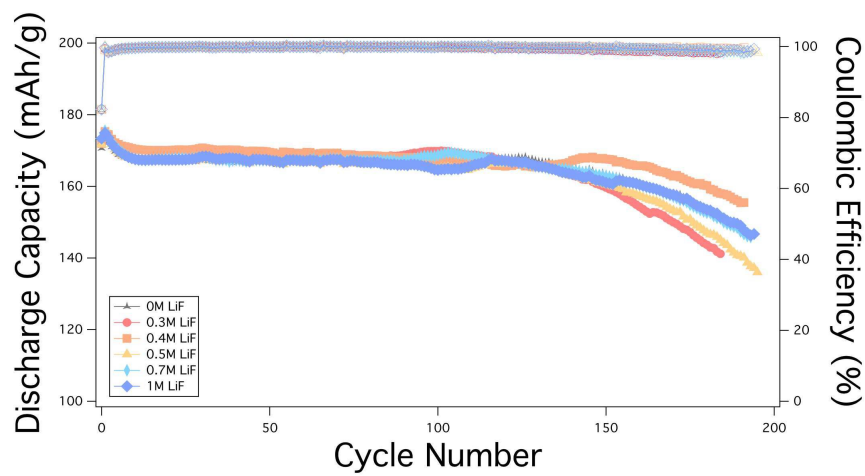
도면10



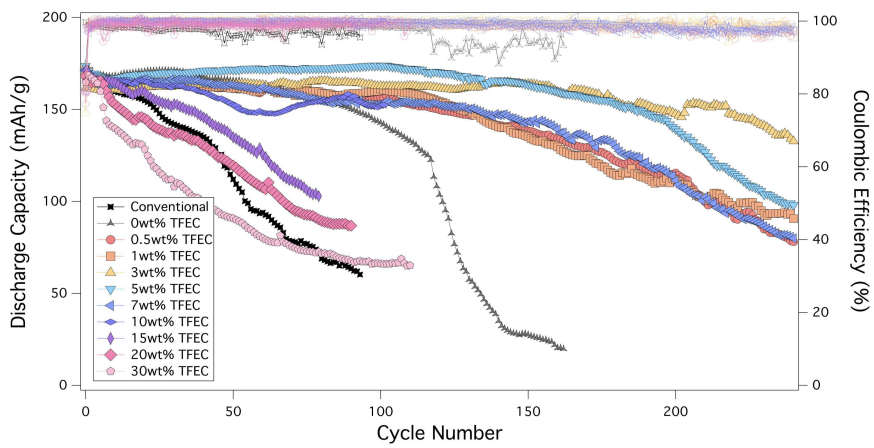
도면11



도면12

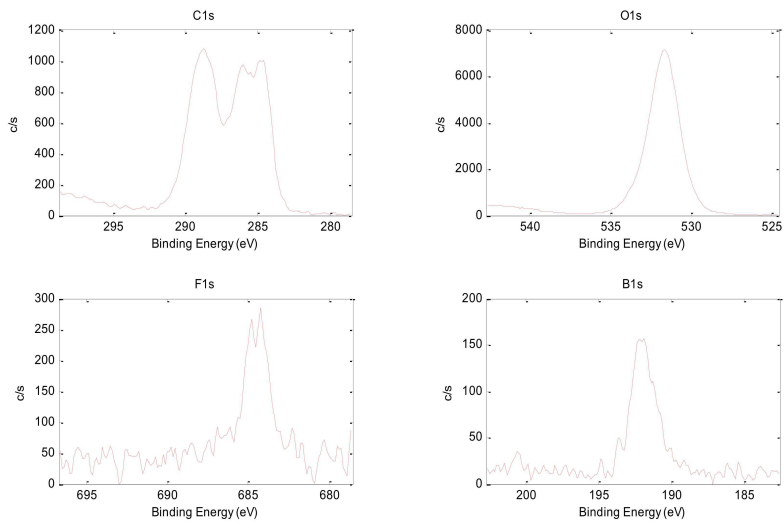


도면13



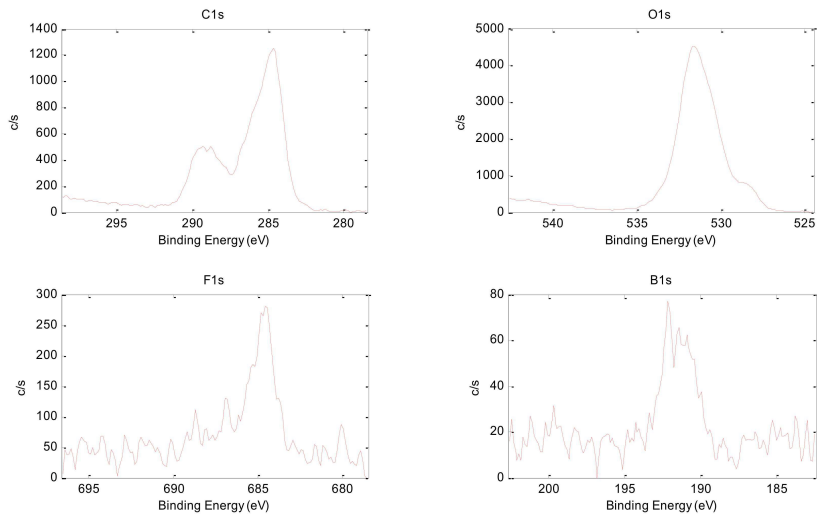
도면14

0wt% TFEC



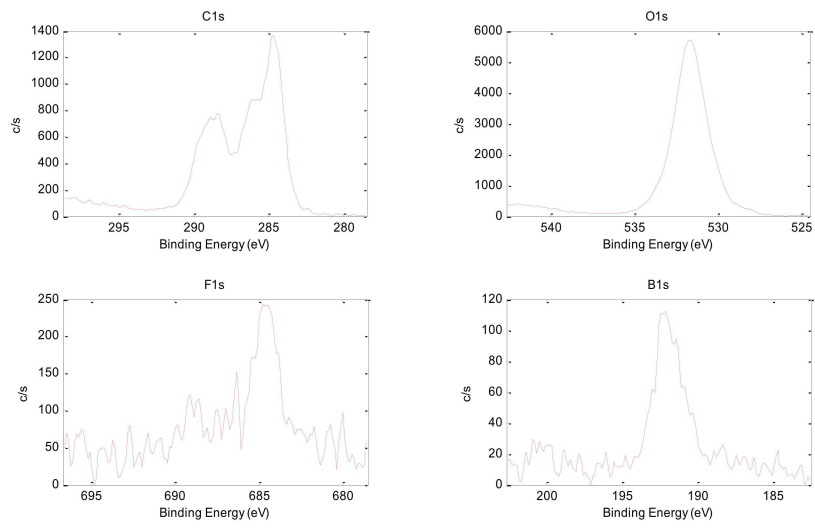
도면15

1wt% TFEC



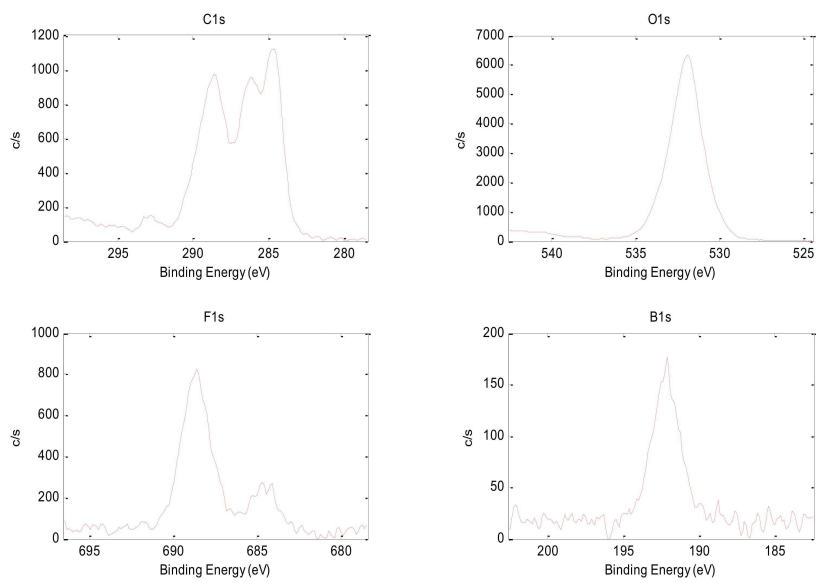
도면16

3wt% TFEC



도면17

5wt% TFEC



도면18

