(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048715
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/42* (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0128377
(22) 출원일자 2022년10월07일
심사청구일자 2022년10월07일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박세원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한승희
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
팬코리아특허법인

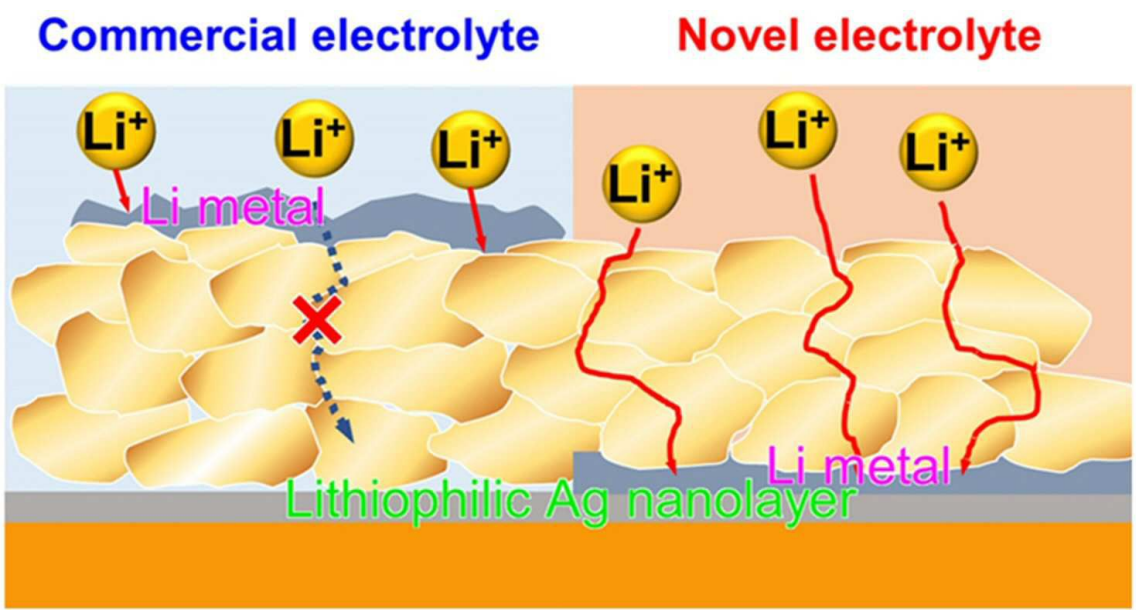
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **하이브리드 음극과 고농도 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 음극은 음극 집전체, 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재를 함유하며, 상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면 및/또는 상기 음극 활물질 층 내에 위치하는 친 리튬성 원소를 더 포함하고, 상기 친 리튬성 원소는 Al, Ag, Au, Bi, In, Mg, Pd, Pt, Si, Sn, 및 Zn로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며, 상기 음극은 충전에 의해 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, 및/또는 음극 활물질 층 내부에 리튬이 전착되는 것으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고, 상기 유기 용매는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 포함하고, 상기 리튬염의 농도는 3 M 내지 5 M인 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서,

상기 음극은 음극 집전체, 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재를 함유하며,

상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면 및/또는 상기 음극 활물질 층 내에 위치하는 친 리튬성 원소를 더 포함하고, 상기 친 리튬성 원소는 Al, Ag, Au, Bi, In, Mg, Pd, Pt, Si, Sn, 및 Zn로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며,

상기 음극은 충전에 의해 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, 및/또는 음극 활물질 층 내부에 리튬이 전착되는 것으로,

상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고,

상기 유기 용매는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 포함하며,

상기 전해질에서 리튬염의 농도는 3 M 내지 5 M인 리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에서,

상기 음극에서 탄소재 음극 활물질과 충전에 의해 전착되는 리튬은 모두 용량을 구현하는 것이며,

탄소재 음극 활물질 및 전착된 리튬에 의해 구현되는 음극의 비용량은 400 mAh/g 내지 1000 mAh/g인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에서,

상기 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재는 입자 형태이고, 상기 음극에서 충전에 의해 전착되는 리튬은 (i) 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, (ii) 탄소재 입자들 사이의 공극, 및 (iii) 탄소재 입자 내부의 기공 중 하나 이상의 위치에 전착되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에서,

상기 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재는 입자 형태이고, 그 평균 입경(D50)은 1 ㎛ 내지 50 ㎛인 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에서,

상기 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재는 구형, 판상형, 무정형, 린편상, 또는 섬유형의 결정질 탄소인 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에서,

상기 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재는 구형의 흑연인 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에서,

상기 음극 활물질 층은 실리콘계 음극 활물질 및/또는 주석계 음극 활물질을 더 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에서,

상기 음극 활물질 층의 두께는 20 ㎛ 내지 500 ㎛인 리튬 이차 전지.

청구항 9

제1항에서,

상기 친 리튬성 원소는 상기 음극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에서,

상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면에 위치하고 상기 친 리튬성 원소를 함유하는 코팅층을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에서,

친 리튬성 원소 함유 코팅층의 두께는 5 ㎚ 내지 1 ㎛인 리튬 이차 전지.

청구항 12

제1항에서,

상기 전해질의 농도는 3.5 M 내지 4.5 M인 리튬 이차 전지.

청구항 13

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 유기 용매는 에테르계 용매를 80 부피% 이상 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 14

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 에테르계 용매는 디메톡시에탄, 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 15

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 에테르계 용매는 비환형 에테르계 용매인 리튬 이차 전지.

청구항 16

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 유기 용매는

50 부피% 내지 100 부피%의 에테르계 용매; 및

0 부피% 내지 50 부피%의 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매,

또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 17

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, LiCl, LiI, $LiN(SO_2F)_2$ (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드; LiFSI), $LiN(SO_2CF_3)_2$ (리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드; LiTFSI), $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ (리튬 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드; LiBETI), $LiSO_3CF_3$ (LiOTf), $LiSO_3C_4F_9$, $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이토)보레이트; LiBOB), $LiBF_2(C_2O_4)$(리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트; LiFOB), $LiPF_2(C_2O_4)_2$ (리튬 디플루오로비스(옥살레이토)포스페이트; LiDFBP), $LiPF_4(C_2O_4)$ (리튬 테트라플루오로(옥살레이토)포스페이트; LiTFOP), $LiPO_2F_2$, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 18

제1항에서,

상기 전해질에서 상기 리튬염은 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, 또는 이들의 조합을 포함하는 이미드계 리튬염인 리튬 이차 전지.

청구항 19

제1항에서,

상기 전해질은 질소계 첨가제를 더 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 20

제19항에서,

상기 질소계 첨가제는 $LiNO_3$, KNO_3, $NaNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Li_3N, $C_3H_4N_2$, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 21

제19항에서,

상기 질소계 첨가제는 상기 전해질 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 22

제1항에서,

상기 전해질은 불소계 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 23

제22항에서,

상기 불소계 첨가제는 $LiBF_2(C_2O_4)$ (리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트; LiFOB), $LiPF_2(C_2O_4)_2$ (리튬 디플루오로비스(옥살레이토)포스페이트; LiDFBP), $LiPF_4(C_2O_4)$ (리튬 테트라플루오로(옥살레이토)포스페이트; LiTFOP), $LiPO_2F_2$, 리튬 플루오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiFMDFB), 리튬 메틸플루오로말로네이토(트리플루오로)포스페이트(LiMFMDFP), 리튬 메틸플루오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiMFMDFB), 리튬 에틸플로오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiEFMDFB), 리튬 비스(플루오로말로네이토)보레이트 (LiBFMB), 리튬 비스(메틸플루오로말로네이토)보레이트 (LiBMFMB), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트(DFEC), $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 24

제22항에서,

상기 불소계 첨가제는 상기 전해질 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 하이브리드 음극과 고농도 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차 전지는 휴대형 전자 제품의 전원으로서 상업적 성공을 거두었고, 전동 공구용 전원 시장에 성공적으로 진출하였다. 또한 전기 자동차 및 전력 저장 시스템 시장이 해마다 급격한 성장을 이루고 있어, 전지 시장 역시 규모가 나날이 확대되고 있다. 이러한 전지 시장에서 기술 경쟁력의 우위를 점하기 위해서는 고에너지밀도, 고출력, 안전성과 장수명 특성 등을 확보해야 한다.

[0003] 전기 자동차는 2021년 기준 1회 충전 시 약 400km 내지 500km의 주행 거리를 확보할 수 있지만, 내연 기관이 적용된 자동차의 주유 시간 대비 오랜 충전 시간이 걸리는 문제점이 있어, 전지의 에너지 밀도 증가를 통한 충전 횟수 감소 및 전지의 급속 충전 특성 확보를 통한 충전 시간 감소가 필요하다.

[0004] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서 널리 사용되는 흑연의 경우 372 mAh/g의 이론 용량을 가지고 있으나 현재 360 mAh/g 이상의 용량을 구현하고 있기에 흑연 자체로는 한계치에 도달해 있다. 이에, 높은 이론 용량을 가진 실리콘 등을 첨가하여 사용하고 있지만 부피 팽창 문제로 인해 소량만 적용되고 있다.

[0005] 리튬 금속은 3860 mAh/g의 높은 이론 용량과 가장 낮은 환원 전위(-3.04 V vs. H/H^+) 가지고 있기에, 음극을 리튬 금속으로 변경 시 리튬 이온 전지의 에너지 밀도인 ~250 Wh/kg을 넘어 ~440 Wh/kg의 용량을 구현할 수 있는 가능성이 있다. 그러나 리튬의 가격, 리튬 호일 생산 문제, 높은 반응성으로 인한 안정성 문제로 전지 제조 설비에 적용되기에 어려움이 있어, 리튬 사용 문제를 해결할 새로운 시스템의 개발이 필요한 상황이다.

[0006] 현재 전지 제조 설비를 그대로 사용하면서 음극의 용량을 크게 증가시킬 수 있는 방법은 흑연 내부 기공이나 흑연 입자간 공극에 리튬 전착을 유도하여 흑연 용량과 함께 리튬의 용량도 활용하는 방법이 있다. 이를 위해서 전지 충전 시 흑연의 이론 용량인 372 mAh/g보다 큰 용량, 예를 들어 약 700 내지 800 mAh/g으로 설계하여 충전하면, 흑연 충전이 약 0.1V (vs. Li/Li^+)에서 완료된 후 리튬 전착을 통해 흑연 용량보다 약 2배 증가한 용량 확보가 가능하다. 하지만 이 경우, 리튬이 흑연 내부에 전착되기 보다는 흑연 음극 극판 상단부에 수지 상의 덴드라이트로 전착하게 된다. 이 경우 리튬이 분리막을 관통하여 양극에 닿게 되어 전지의 화재 및 폭발 등 심각한 안전 사고를 유발할 수 있다. 뿐만 아니라 $LiPF_6$ 등의 리튬염과 카보네이트계 용매 등이 적용된 상용 전해액을 사용할 경우, 리튬 금속에 대한 낮은 가역성을 가져 전해액이 리튬 금속과 반응하여 지속적으로 분해 및 고갈되며, 이로 인한 전지 용량 급감 현상이 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 충전에 의해 리튬이 탄소재 음극 극판의 상단에 수지 상으로 전착되지 않고 탄소재 음극 내부에 성공적으로 전착되어, 탄소재와 리튬이 함께 용량을 구현함으로써 약 400 mAh/g 이상의 용량을 구현할 수 있는 하이브리드 음극을 제공하고, 이를 가능하게 하는 고농도 전해질 시스템을 접목하여 고용량, 고에너지 밀도 및 장수명 특성을 구현하고 안전성이 확보된 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예에서는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 음극은 음극 집전체, 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재를 함유하며, 상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면 및/또는 상기 음극 활물질 층 내에 위치하는 친 리튬성 원소를 더 포함하고, 상기 친 리튬성 원소는 Al, Ag, Au, Bi, In, Mg, Pd, Pt, Si, Sn, 및 Zn로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하

며, 상기 음극은 충전에 의해 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, 및/또는 음극 활물질 층 내부에 리튬이 전착되는 것으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고, 상기 유기 용매는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 포함하고 상기 리튬염의 농도는 3 M 내지 5 M인 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 하이브리드 음극은 충전에 의해 리튬이 탄소재 음극 내부에 성공적으로 전착되어, 탄소재와 리튬이 함께 가역적인 용량을 구현함으로써 약 400 mAh/g 이상의 용량을 구현할 수 있다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 이러한 음극 시스템의 구동을 가능하게 하는 고농도 전해질 시스템을 접목한 것으로서, 매우 높은 용량을 구현하면서 고에너지밀도, 고출력 충방전, 장수명 특성을 구현할 수 있고 안전성이 확보된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 탄소재 음극 극판의 상단부에 리튬이 전착되는 종래의 음극 형태(왼쪽)과 일 구현예에 따라 탄소재 음극 내부로 리튬이 전착되는 음극 구조를 개략적으로 도시한 개념도이다.

도 2는 충방전을 진행하기 전의 실시예 1의 음극 단면에 대한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 이미지이다.

도 3은 도 2에서 에너지 분산형 분광 분석(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)으로 원소 맵핑한 이미지이다.

도 4는 비교예 1의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM 이미지이다.

도 5는 도 4에서 EDS로 원소 맵핑한 이미지이다.

도 6은 실시예 1의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM 이미지이다.

도 7은 도 6에서 EDS로 원소 맵핑한 이미지이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전지의 수명 특성을 나타낸 것으로 사이클 수에 따른 방전 비용량을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전지의 수명 특성을 나타낸 것으로 사이클 수에 따른 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 10은 비교예 2, 비교예 3, 실시예 4, 실시예 1, 실시예 5의 전지에 대한 음극 극판 충전 전압 프로파일이다.

도 11은 비교예 2, 비교예 3, 실시예 4, 실시예 1, 실시예 5의 전지에 대한 전압에 따른 dQ/dV 그래프이다.

도 12는 비교예 2, 비교예 3, 실시예 4, 실시예 1, 실시예 5의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 실물 사진이다.

도 13은 실시예 4의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM-EDS 원소 맵핑 이미지이다.

도 14는 실시예 1의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM-EDS 원소 맵핑 이미지이다.

도 15는 실시예 5의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM-EDS 원소 맵핑 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0012] 여기서 사용되는 용어들은 단지 예시적인 구현 형태를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.

[0013] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0014] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을

조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0016] 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[0017] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[0018] 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

[0019] **리튬 이차 전지**

[0020] 일 구현예에서는 음극 집전체, 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로서, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질로서 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소재를 포함하고, 상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면, 및/또는 상기 음극 활물질 층 내에 위치하는 친 리튬성 원소를 포함하고, 상기 친 리튬성 원소는 Al, Ag, Au, Bi, In, Mg, Pd, Pt, Si, Sn, 및 Zn로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며, 상기 음극은 충전에 의해 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, 및/또는 음극 활물질 층 내부에 리튬이 전착되는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다. 이러한 음극에서는 상기 탄소재와 전착된 리튬이 모두 가역적인 용량을 구현하며 이에 따라 400 mAh/g 이상의 비용량을 구현할 수 있고, 예를 들어 400 mAh/g 내지 1000 mAh/g, 500 mAh/g 내지 1000 mAh/g, 혹은 600 mAh/g 내지 1000 mAh/g의 비용량을 구현할 수 있다.

[0021] 또한 일 구현예에서는 양극, 전술한 음극, 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 전해질은 전술한 음극 시스템의 구동을 가능하게 하는 것으로서, 유기 용매 및 리튬염을 포함하고, 상기 유기 용매는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 포함하며, 상기 리튬염의 농도는 3 M 내지 5 M인 것을 특징으로 한다. 일 구현예에 따른 전해질을 고농도 전해질이라고 할 수 있다. 이러한 리튬 이차 전지는 매우 높은 용량을 구현하는 새로운 하이브리드 음극을 포함함으로써 고용량, 고에너지밀도, 고출력 특성, 및 장수명 특성을 구현할 수 있고 전지 안전성이 확보된다.

[0022] 일 구현예에 따른 음극은 일종의 촉매인 리튬 친화적인(lithiophilic) 원소를 포함한다. 이에 따라, 탄소재 충전 완료 이후 리튬의 전착이 시작되는 응집(nucleation) 단계에서, 리튬이 전착하는 위치를 결정할 수 있는 리튬 핵(nuclei)이 음극 활물질 층 내부 혹은 음극 집전체 표면의 친 리튬성 원소(e.g., 촉매 금속) 위에 형성됨으로써, 리튬을 음극 극판 내부에 성공적으로 전착시킬 수 있다. 일 구현예에 따른 음극은 탄소재 음극 활물질과 전착된 리튬이 모두 가역적인 용량을 구현하므로 일종의 하이브리드 음극이라고 할 수 있고, 예를 들어 탄소재-리튬 하이브리드 음극, 혹은 흑연-리튬 하이브리드 음극이라고 할 수 있다.

[0023] 그런데 이러한 하이브리드 음극에, 일반적인 카보네이트계 등의 유기 전해액을 적용하는 경우 리튬이 음극 내부로까지 충분히 들어가지 못해 음극 극판 상단부에 전착되고, 전착된 리튬 금속과 유기 전해액이 부반응을 일으켜 전해액이 고갈되어 용량이 급감하며, 또한 음극 극판 상단부에 전착된 리튬이 수지상으로 성장하면서 양극에 닿아 전지 폭발이나 화재를 유발하게 된다. 일 구현예에서는 이러한 문제를 해결하고 상기 하이브리드 음극을 리튬 이차 전지에 성공적으로 도입하기 위하여, 첫째, 리튬염의 농도를 특정 범위로 높임으로써 리튬이 하이브리드 음극의 상단에 전착되지 않고 극판 내부에 전착되도록 유도하고, 둘째, 리튬 금속에 대한 반응성이 낮고 내환원성이 높아 전기 화학적으로 안정한 에테르계 용매를 적용하면서 선택적으로 음극 보호막 형성 첨가제를 도입함으로써, 높은 용량을 보존하고 장수명 특성을 확보하였다. 즉, 고농도 리튬염 및 에테르계 용매 전해질 시스템을 적용함으로써 하이브리드 음극을 리튬 이차 전지에 성공적으로 도입하였다.

[0024] **음극**

[0025] 도 1은 음극 시스템을 개략적으로 도시한 개념도이다. 도 1의 왼쪽은 일반적인 전해액을 사용한 종래의 기술로서, 흑연 음극에 친 리튬성 (Ag) 원소를 도입한 후 흑연의 이온 용량보다 큰 용량으로 충전하여 탄소재 내부에 리튬 전착을 시도했지만 실질적으로 음극 극판의 상단부에만 리튬 전착이 일어난 모습이다. 도 1의 오른쪽은 일 구현예에 따른 음극과 전해질 시스템을 접목시킴으로써 탄소재의 내부에 리튬을 성공적으로 전착 시킨 모습이다. 도 1에는 집전체의 표면에 은 함유 코팅층을 형성시킨 구조를 도시하였으나, 은 이외의 다른 원소를 적용하는 것도 가능하고 은 등의 친 리튬성 원소는 탄소재 활물질 층 내부에 분산되어 있거나 층 형태로 존재할 수도 있다.

[0026] 일 구현예에 따른 음극에서, 상기 음극 활물질은 리튬의 가역적인 삽입과 탈리(혹은 인터칼레이션과 디인터칼레이션)가 가능한 탄소재를 포함한다. 이러한 탄소재는 스스로 용량을 구현하는 소재로서, 카본블랙 등의 비정질 탄소와는 구분되며, 예를 들어 결정질 탄소일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 리튬의 가역적인 삽입과 탈리가 가능하여 용량을 구현하는 소재이며, 입자 형태를 가지고 있어 입자와 입자 사이의 공극에 리튬의 전착이 가능하며, 입자 내부의 기공에도 리튬의 전착이 가능한 소재이다. 상기 결정질 탄소는 구형, 판상형, 무정형, 린편상, 또는 섬유형일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 구체적으로 흑연일 수 있고, 천연 흑연 또는 인조 흑연일 수 있다.

[0027] 일 구현예에서는 음극 활물질로서 구형(spherical)의 흑연 입자를 포함할 수 있다. 구형의 흑연 입자는 그 자체로 372 mAh/g의 이론 용량을 가지며 구형의 입자들 간의 공극이 충분히 확보되어 충전에 의해 다량의 리튬이 공극 내 전착 될 수 있고, 입자 내부에 다수의 기공을 가지고 있어 입자 내부 기공에의 리튬 전착도 가능하여, 탄소재-리튬 하이브리드 음극을 구성하기에 탁월하다. 음극 활물질로서 구형의 흑연 입자를 포함하고 활물질 층 내부나 집전체 표면에 친 리튬성 원소를 포함하는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 흑연과 리튬이 모두 가역적인 용량을 구현하여 400 mAh/g 이상의 비용량을 구현할 수 있고 양극의 용량에 따라 700 내지 800 mAh/g, 혹은 1000 mAh/g 수준의 용량 구현도 가능하다.

[0028] 일 구현예에서 음극 활물질로 사용되는 탄소재 입자의 평균 입경(D50)은 예를 들어 1 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있고, 예를 들어 1 ㎛ 내지 40 ㎛, 1 ㎛ 내지 30 ㎛, 1 ㎛ 내지 25 ㎛, 1 ㎛ 내지 20 ㎛, 2 ㎛ 내지 50 ㎛, 5 ㎛ 내지 50 ㎛, 10 ㎛ 내지 50 ㎛, 혹은 15 ㎛ 내지 50 ㎛ 등일 수 있다. 상기 입경 범위의 탄소재를 사용하는 경우, 에너지 밀도를 높이면서 동시에 입자들 간의 충분한 공극을 확보하여 리튬 전착에 따른 리튬 용량도 최대화할 수 있다. 여기서 평균 입경은 전극에 대한 전자 현미경 사진에서 탄소재 입자 20여개를 임의로 선택하여 입경을 측정하고, 그 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다.

[0029] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극에서, 충전에 의해 리튬이 전착되는 위치는 (i) 음극 집전체와 음극 활물질 층 사이, (ii) 탄소재 입자들 사이의 공극, 및/또는 (iii) 탄소재 입자 내부의 기공인 것을 특징으로 한다. 세 군데 위치 중 한 군데 이상에 전착될 수도 있고 세 군데 모두 전착될 수도 있다. 이러한 음극은 리튬이 전착되는 공간이 다양하고 충분하여, 리튬에 의한 용량을 최대화할 수 있다.

[0030] 상기 음극 활물질 층은 전술한 탄소재 이외에 다른 음극 활물질을 포함할 수도 있다. 예를 들어 상기 음극 활물질 층은 실리콘계 음극 활물질 및/또는 주석계 음극 활물질을 더 포함할 수 있다. 이 경우 음극의 용량을 극대화할 수 있다.

[0031] 상기 실리콘계 음극 활물질은 예를 들어 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, 실리콘 산화물 (SiO_x; 0<x<2), Si-Q 합금 (상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 및 희토류 원소로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이며 실리콘은 아님), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0032] 상기 주석계 음극 활물질은 예를 들어 주석, 주석 산화물(e.g., SnO_2), Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 및 희토류 원소로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이며 주석은 아님), 또는 이들의 조합일 수 있고, 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 예를 들어 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, 및 Po로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.

[0033] 상기 실리콘계 음극 활물질 및/또는 주석계 음극 활물질은 음극 활물질 층 내의 음극 활물질 100 중량%에 대해

0 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 1 중량% 내지 30 중량%, 또는 5 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 이 경우 비용을 저감하면서 고용량을 구현할 수 있다.

[0034] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 80 중량% 내지 100 중량%일 수 있고, 예를 들어 85 중량% 내지 99 중량%, 90 중량% 내지 99 중량%, 또는 95 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0035] 상기 양극 활물질 층은 음극 활물질 이외에 선택적으로 바인더 및/또는 도전재를 포함할 수 있다. 바인더는 음극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 0.5 중량% 내지 5 중량%, 혹은 1 중량% 내지 3 중량% 포함될 수 있다. 상기 도전재는 음극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 0.5 중량% 내지 5 중량%, 혹은 1 중량% 내지 3 중량% 포함될 수 있다.

[0036] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 부착시키고 음극 활물질을 집전체에 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 비수용성 바인더는 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 수용성 바인더는 고무계 바인더, 또는 고분자 수지 바인더일 수 있다. 상기 고무계 바인더는 예를 들어 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 예를 들어 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0039] 수용성 바인더를 사용하는 경우 점성을 부여하는 증점제를 함께 사용할 수 있고, 상기 증점제는 예를 들어 셀룰로즈 계열 화합물일 수 있다. 셀룰로즈 계열 화합물은 예를 들어 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 이들의 알칼리 금속염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 알칼리 금속은 Li, Na, K 등일 수 있다. 상기 증점제는 음극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 3 중량%, 혹은 0.1 중량% 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있다.

[0040] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하는 재료로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 분말 또는 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0041] 상기 음극 활물질 층의 두께는 특별히 제한되지 않으나 사용하는 용도나 규격에 따라 20 ㎛ 내지 500 ㎛일 수 있고, 예를 들어 20 ㎛ 내지 300 ㎛, 20 ㎛ 내지 200 ㎛, 혹은 30 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다.

[0042] 상기 친 리튬성 원소는 충전에 의해 탄소재 음극 내부로 리튬이 전착될 수 있도록 유도하는 일종의 촉매이며, 촉매 금속이라고 할 수 있다. 여기서 금속은 일반 금속, 전이 금속 및 준금속 등을 포함하는 개념이다. 상기 친 리튬성 원소는 Al, Ag, Au, Bi, In, Mg, Pd, Pt, Si, Sn, 및 Zn으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며, 예를 들어 Ag, Au, Mg, Zn 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0043] 상기 친 리튬성 원소는 음극 활물질 층 내부에 파우더 형태, 입자 형태, 혹은 응집 형태로 분산되어 있을 수 있고, 일 예로 1 nm 내지 500 nm의 나노 사이즈의 입자 형태로 존재할 수 있고, 혹은 음극 활물질 층 내부에 일종의 층 형태로 존재할 수도 있다.

[0044] 상기 친 리튬성 원소는 상기 음극 활물질 층 100 중량%에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 8 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위로 친 리튬성 원소가 포함될 경우 용량을 저하시키거나 부반응을 일으키지 않으면서 탄소재 음극 내부로 리튬의 전착을 성공적으로 유도할 수 있다.

[0045] 일 예로, 상기 음극은 상기 음극 집전체의 표면에 위치하고 상기 친 리튬성 원소를 함유하는 코팅층을 포함할 수 있다. 친 리튬성 원소 함유 코팅층의 두께는 예를 들어 5 nm 내지 1 ㎛일 수 있고, 10 nm 내지 900 nm, 50 nm 내지 800 nm, 100 nm 내지 800 nm, 또는 200 nm 내지 700 nm일 수 있다. 음극 집전체 표면에 상기 두께 범

위로 친 리튬 원소 함유 코팅층을 형성하는 경우 전지의 부피에 영향을 미치지 않으면서 탄소재 음극 내부로 혹은 집전체와 활물질 층 사이로 리튬 전착을 성공적으로 유도할 수 있다.

[0046] 일 구현예에 따른 음극에서 집전체는 특별히 제한되지 않으나 예를 들어구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등일 수 있다.

[0047] **전해질**

[0048] 일 구현예에 따른 3M 내지 5M의 고농도 전해질은 음극 주변의 리튬 양이온의 농도를 높여, 충전시 음극 주변의 양이온 고갈 현상을 효과적으로 억제하고, 충전시 리튬이 음극 활물질 층의 상단 표면이 아닌, 음극 활물질 층의 내부 혹은 음극 집전체 표면에 전착될 수 있도록 유도할 수 있다.

[0049] 상기 전해질은 유기 용매로서 에테르계 용매 50 부피% 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다. 기존의 리튬 이차 전지에서와 같이 카보네이트계 용매만 사용하는 경우 전해액이 리튬 금속과 반응하여 지속적으로 분해 및 고갈될 수 있고 이에 따라 리튬 이차 전지의 용량이 급감하고 수명 특성이 현저히 떨어져, 하이브리드 음극을 적용하는 것일 불가능하다. 반면 에테르계 용매는 리튬 금속에 대한 반응성이 낮고 내환원성이 높아 전기화학적으로 안정하여 하이브리드 음극에 적용하기에 적합하다.

[0050] 다만, 에테르계 용매를 과량 사용하는 경우 음극 활물질인 탄소재 입자가 파괴되어 음극의 두께가 크게 증가하고 탄소재 입자에 리튬이 정상적으로 충전되지 못하는 현상이 나타날 수 있다. 이는 에테르계 용매가 리튬 양이온을 용해하여 용매화(solvation) 쉘을 형성하면서 흑연의 층상 구조에 리튬과 에테르계 용매가 함께 삽입되고(co-intercalation) 이에 따라 흑연의 층상 구조가 파괴(exfoliation)되기 때문인 것으로 이해된다. 상기 에테르계 용매는 도너 수(donor number; DN)가 비교적 높아 리튬 양이온을 강하게 붙잡아 용매화하는 경향이 있고 이에 따라 음극 표면에서 리튬 양이온을 놓아주는 탈용매화(de-solvation)가 일어나지 못하고 리튬과 함께 음극 내 삽입되는 현상이 나타나는 것으로 파악된다. 상기 도너 수는 루이스 염기성의 정량적 척도로서, 도너 수 0의 비배위 용매인 1,2-디클로로에탄의 희석 용액에서 표준 루이스 산인 $SbCl_5$와 측정 대상이 되는 루이스 염기의 반응에 대한 엔탈피 값의 절대값으로 정의되며, 단위는 kcal/mol이다. 에테르계 용매의 도너 수는 일반적인 카보네이트계 용매 보다 훨씬 높으며, 예를 들어, 카보네이트계 용매 중 리튬 양이온의 용매화에 가장 많이 기여하는 고유전율 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트(EC)는 도너 수가 16.4인 반면, 디메톡시에탄(DME)의 도너 수는 24.0으로 훨씬 큰 값을 가진다. 이러한 높은 도너 수를 가지는 DME 등의 에테르계 용매는 리튬 양이온을 강하게 붙잡아 음극 표면에서 리튬을 놓아주지 못하고 음극 활물질에 함께 삽입되어 음극 활물질을 파괴하는 것으로 파악된다.

[0051] 그러나 일 구현예에서는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 사용하면서도 리튬염의 농도를 3 M 내지 5 M으로 조절하고, 선택적으로 첨가제를 사용함으로써, 탄소재가 파괴되지 않고 효과적으로 리튬이 전착되어 하이브리드 음극 시스템을 최적화하는 데 성공하였다. 리튬염의 농도가 3 M 미만의 저농도일 경우에는 용매가 리튬 양이온을 용매화하는 구조가 생기고 이를 SSIP(solvent-separated ion pairs)라고 하며, 반면 농도가 높아지면 음이온의 양을 무시할 수 없게 되고 용매화 구조에 음이온이 한두 개씩 참여하게 되는데 이러한 구조를 CIP(contact ion pairs)라고 한다. 여기서 더 많은 음이온이 용매화에 참여하게 된 구조는 AGGs(aggregates)라고 부른다. 일 구현예에 따른 3 M 내지 5 M의 농도 범위에서는 CIP 또는 AGGs 구조가 나타나고, SSIP에 비하여 리튬 양이온과 용매를 떼어내는 탈용매화가 쉬워지며, 이에 따라 에테르계 용매가 리튬 양이온과 함께 음극 활물질에 삽입되는 현상(co-intercalation)이 억제되고 리튬 양이온 만 음극 내로 전달하는 것이 가능해진다. 뿐만 아니라 3 M 내지 5 M의 고농도로 설계함으로써 음극 활물질 주변에 높은 농도의 리튬 양이온이 위치하도록 함으로써 충전시 음극 주변 리튬 양이온 고갈 현상을 효과적으로 억제하고, 결국 음극 내부로 리튬이 전착되도록 유도할 수 있다.

[0052] 상기 전해질에서 상기 유기 용매는 에테르계 용매를 50 부피% 이상 포함하며, 예를 들어 60 부피% 이상, 70 부피% 이상, 80 부피% 이상, 또는 90 부피% 이상 포함할 수 있으며, 100 부피% 이하, 95 부피% 이하로 포함할 수 있다.

[0053] 상기 에테르계 용매는 예를 들어 디메톡시에탄, 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 에테르계 용매는 비환형 에테르계 용매일 수 있고, 예컨대 디메톡시에탄, 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0054] 상기 유기 용매는 에테르계 용매 이외에 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비

양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 50 부피% 내지 100 부피%의 에테르계 용매; 및 0 부피% 내지 50 부피%의 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 상기 카보네이트계 용매는 사슬형 카보네이트, 환형 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 사슬형 카보네이트는 예를 들어 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트는 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 비닐렌 카보네이트(VC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한 상기 환형 카보네이트는 할로겐기, 시아노기, 니트로기 등의 작용기가 치환된 환형 카보네이트를 포함할 수도 있다. 예를 들어 작용기-치환된 환형 카보네이트는 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 에스테르계 용매는 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기이며 이중결합, 방향환, 및/또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0058] 일 구현예에서 상기 전해질은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, LiCl, LiI, $LiN(SO_2F)_2$ (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드; LiFSI), $LiN(SO_2CF_3)_2$ (리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드; LiTFSI), $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ (리튬 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드; LiBETI), $LiSO_3CF_3$ (LiOTf), $LiSO_3C_4F_9$, $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이토)보레이트; LiBOB), $LiBF_2(C_2O_4)$ (리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트; LiFOB), $LiPF_2(C_2O_4)_2$ (리튬 디플루오로비스(옥살레이토)포스페이트; LiDFBP), $LiPF_4(C_2O_4)$ (리튬 테트라플루오로(옥살레이토)포스페이트; LiTFOP), $LiPO_2F_2$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0059] 일 구현예에서 상기 리튬염은 이미드계 리튬염일 수 있고, 예를 들어 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전해질이 이미드계 리튬염을 포함하는 경우 전해질의 이온 전도도와 리튬 친화성을 높일 수 있고, 예를 들어 고농도의 리튬 양이온이 음극 활물질 주변에 위치할 수 있고, 이에 따라 리튬이 음극 활물질 층의 상단부가 아닌 음극 활물질 층 내부 혹은 음극 활물질 층과 집전체 사이에 전착되는 것을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0060] 상기 전해질에서 상기 리튬염의 농도는 3 M 내지 5 M인 것을 특징으로 한다. 상기 농도는 3 M 이상 5 M 이하를 의미한다. 상기 리튬염의 농도는 예를 들어 3 M 초과 5 M 미만일 수 있고, 3.1 M 내지 4.9 M, 3.5 M 내지 4.5 M, 혹은 3.5 M 내지 4.0 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 3 M보다 낮을 경우에는 음극 주변의 리튬 양이온의 농도가 낮아서 음극 상단부에 리튬 덴드라이트가 성장하는 문제가 발생할 수 있다. 또한 리튬염의 농도가 5 M보다 높을 경우에는 전해액의 점도가 과도하게 상승하고 이에 따라 이온 전도도가 하락하여 결과적으로 음극의 상단부에 리튬 덴드라이트가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 일 구현예는 전해질의 리튬염 농도를 적절히 설계함으로써 하이브리드 음극 시스템을 최적화한 것이라고 할 수 있다.

[0061] 상기 전해질은 유기 용매와 리튬염 이외에 질소계 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 질소계 첨가제는 일종의 친 리튬성 질소계 화합물, 혹은 친 리튬성 질소계 이온성 첨가제라고 할 수 있다.

[0062] 상기 질소계 첨가제는 음극 활물질 표면에 Li_3N 기반의 안정한 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라 탄소재 음극 활물질의 분해를 억제할 수 있다. 또한 음극 전위 0.0 V 부근에서는 리튬의 강한 환원 분위기에서 질소계 첨가제가 Li_3N 기반 피막을 리튬에만 형성하게 되고, 이에 따라 리튬 전착의 모폴로지가 개선되고 예를 들어 리튬이 수지 상이 아닌 둥근 형태도 전착되도록 유도되고, 또한 리튬의 전착 및 탈리의 가역성이 개선되고 효율이 향상될 수 있다.

[0063] 상기 질소계 첨가제는 예를 들어 $LiNO_3$, KNO_3, $NaNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Li_3N, $C_3H_4N_2$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 질소계 첨가제는 상기 전해질 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 8 중량%, 0.1 중량% 내지 6 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 질소계 첨가제가 상기 함량 범위로 포함될 경우 전해질은 높은 이온 전도도와 친 리튬성을 가지면서 적절한 점도를 유지할 수 있고 전착되는 리튬의 모폴로지가 개선되어, 일 구현예에 따른 하이브리드 음극 적용 리튬 이차 전지의 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0064] 일 구현예에 따른 전해질은 전술한 유기 용매 및 리튬염 이외에 불소계 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 첨가제는 일종의 불소-주개(F-donor)형 화합물, 혹은 불소 함유 이온성 첨가제라고 할 수 있다. 상기 불소계 첨가제는 음극 전위 약 1.8 V (vs Li/Li^+)에서 분해되어 탄소재 음극 활물질 층 표면에 LiF 및 유기 성분을 포함하는 안정한 피막을 형성할 수 있다. 이에 따라 탄소재 음극 활물질의 분해를 억제할 뿐 아니라, 질소계 첨가제보다 먼저 분해되어 피막을 형성함으로써 질소계 첨가제로 인해 음극 활물질 층 표면에 리튬이 석출되는 현상을 억제할 수 있고 따라서 리튬이 음극 활물질 층 내부나 집전체 표면에 전착되도록 유도할 수 있다. 예를 들어, 불소계 첨가제로 인한 피막이 음극 활물질 층 표면에 먼저 형성되어, 질소계 첨가제로 인한 Li_3N 기반 피막이 탄소재 음극 활물질 층 표면에 직접적으로 형성되는 것을 억제하고, 이에 따라 질소 기반 피막으로 인해 양극 활물질 층 표면에 리튬이 석출되는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0065] 상기 전해질이 질소계 첨가제 및 불소계 첨가제를 더 포함하는 경우, 충방전에 의해 음극 활물질 층의 표면에 불소 함유 피막이 형성되고 그 위에 질소 함유 피막이 형성될 수 있다. 이러한 순차적인 피막은 탄소재 음극 활물질의 분해를 억제하면서 활물질 층 내부 혹은 집전체 표면에 리튬이 전착되는 것을 효과적으로 유도하여, 일 구현예에 따른 하이브리드 음극 적용 리튬 이차 전지의 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0066] 상기 불소계 첨가제는 불소를 함유하는 화합물로서, 예를 들어 $LiBF_2(C_2O_4)$ (리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트; LiFOB), $LiPF_2(C_2O_4)_2$ (리튬 디플루오로비스(옥살레이토)포스페이트; LiDFBP), $LiPF_4(C_2O_4)$ (리튬 테트라플루오로(옥살레이토)포스페이트; LiTFOP), $LiPO_2F_2$, 리튬 플루오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiFMDFB), 리튬 메틸플루오로말로네이토(트리플루오로)포스페이트(LiMFMDFP), 리튬 메틸플루오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiMFMDFB), 리튬 에틸플로오로말로네이토(디플루오로)보레이트 (LiEFMDFB), 리튬 비스(플루오로말로네이토)보레이트 (LiBFMB), 리튬 비스(메틸플루오로말로네이토)보레이트 (LiBMFMB), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트(DFEC), $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0067] 일 예로, 상기 불소계 첨가제는 고리형 불소계 첨가제일 수 있고, 오각 고리 혹은 육각 고리를 가지면서 1개 또는 2개의 고리를 가지는 구조의 화합물일 수 있다. 이러한 고리형 불소계 첨가제는 예를 들어 LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiFMDFB, LiMFMDFB, LiEFMDFB, LiBFMB, LiBMFMB, FEC, DFEC, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고리형 불소계 첨가제는 음극 표면에 피막을 형성하기에 유리하여, 탄소재 음극 활물질의 분해를 억제하면서 리튬이 음극 표면에 전착되지 않고 음극 내부에 전착되는 것을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0068] 상기 불소계 첨가제는 상기 전해질 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 8 중량%, 0.1 중량% 내지 6 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 혹은 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 불소계 첨가제가 상기 함량 범위로 포함될 경우 충전에 의해 리튬이 음극 활물질 층 내부나 집전체 표면에 전착되는 것이 효과적으로 유도될 수 있고, 이에 따라 일 구현예에 따른 하이브리드 음극 적용 리튬 이차 전지의 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0069] 일 구현예에 따라 전해질이 상기 불소계 첨가제를 더 포함하는 경우, 리튬염과 불소계 첨가제는 서로 다른 화합물일 수 있다. 일 예로, 상기 리튬염은 이온 전도도가 높고 친리튬성인 이미드계 리튬염일 수 있으며 예를 들어 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 상기 불소계 첨가제는 피막 형성에 유리한 고리형 불소계 첨가제일 수 있으며 예를 들어 LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiFMDFB, LiMFMDFB, LiEFMDFB, LiBFMB, LiBMFMB, FEC, DFEC, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이와 같은 이미드계 리튬염과 고리형 불소계 첨가제, 그리고 질소계 첨가제를 함께 사용할 경우 하이브리드 음극을 적용한 리튬 이차 전지의 성능을 극대화할 수 있다.

[0070] **양극**

[0071] 일 구현예에 따른 양극은 리튬 이차 전지에 사용되는 것이라면 어느 종류이든 상관없이 적용 가능하다.

[0072] 상기 양극은 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 층은 양

극 활물질을 포함하고, 선택적으로 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0073] 일 구현예에서 양극 활물질은 종류에 제한 없이 적용 가능하며, 예를 들어 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

[0074] 상기 양극 활물질은 일 예로 리튬-금속 복합 산화물 또는 리튬-금속 복합 인산화물일 수 있고, 상기 금속은 Al, Co, Fe, Mg, Ni, Mn, V 등일 수 있다. 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈산화물(LNO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬망간산화물(LMO), 또는 리튬인산철산화물(LFP) 등일 수 있다.

[0075] 일 예로, 상기 양극 활물질은 고용량, 고에너지 밀도 등을 구현할 수 있는, 아래 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함할 수 있다.

[0076] [화학식 1]

[0077] $Li_{a1}Ni_{x1}M^{1}_{y1}M^{2}_{1-x1-y1}O_2$

[0078] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$이고, M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

[0079] 상기 화학식 1에서, $0.3 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.7$이거나, $0.4 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.6$이거나, $0.5 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.5$이거나, $0.6 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.4$이거나, $0.7 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.3$이거나, $0.8 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.2$이거나, $0.85 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.15$이거나, 또는 $0.9 \leq x1 \leq 1$ 및 $0 \leq y1 \leq 0.1$일 수 있다.

[0080] 상기 양극 활물질은 일 예로 고니켈계 양극 활물질일 수 있으며, 이 경우 고용량, 고출력, 고에너지 밀도의 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다. 상기 고니켈계 양극 활물질은 리튬 니켈계 복합 산화물에서 리튬과 산소를 제외한 원소 총량에 대하여 니켈이 함량이 80 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 85 몰% 이상, 89 몰% 이상, 90 몰% 이상, 91 몰% 이상, 또는 94 몰% 이상일 수 있고, 99.9 몰% 이하, 또는 99 몰% 이하일 수 있다. 니켈의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 높은 용량을 구현하면서 뛰어난 전지 성능을 나타낼 수 있다. 이러한 고용량을 구현하는 고니켈계 양극 활물질은 일 구현예에 따른 하이브리드 음극과 함께 사용되기에 적합하고, 리튬 이차 전지의 성능을 극대화할 수 있다.

[0081] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 부착시키고, 양극 활물질을 집전체에 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 상기 양극 활물질층에서 바인더의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 대략 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0083] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0084] 상기 양극 활물질층에서 도전재의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0085] 상기 양극 집전체로는 알루미늄 박을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **분리막**

[0087] 분리막은 양극과 음극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로서, 리튬 이차 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 상기 분리막으로는 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 유리 섬유, 폴리에스테르,

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 등을 포함할 수 있고, 부직포 또는 직조 형태일 수 있다. 예를 들어, 리튬 이차 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 분리막이 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질로 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0088] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 전고체 전지 등으로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있다.

[0089] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고용량 및 고에너지밀도를 구현하고, 고온에서 저장 안정성, 수명 특성 및 고율 특성 등이 우수하며 안전성이 확보되고, 양산에 적합하여, 전기차량, 휴대용 전자기기, 또는 에너지 저장 시스템 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[0090] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] **실시예 1**

[0092] 디메톡시에탄(DME) 용매에 3.8 M의 LiFSI 리튬염을 첨가하여 실시예 1에 따른 전해질을 준비한다.

[0093] 구리 집전체의 표면에 친 리튬성 원소로서 은(Ag)을 스퍼터링 방식으로 코팅하고, 그 위에 펠렛 밀도가 약 2 mg/cm^2이고 입경(D50)이 약 17㎛인 구형 흑연 96 중량%, 스티렌-부타디엔 고무 1.5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 1.5 중량%, 및 카본블랙(Super-P) 도전재 1 중량%를 증류수 중에서 혼합한 음극 활물질 층 형성용 조성물을 도포하고, 건조 및 압연하여 음극을 준비한다.

[0094] 압연 후의 음극 활물질 층의 두께는 약 20 ㎛이고, 집전체 표면에 형성된 은(Ag) 함유 코팅층의 두께는 약 500 nm이다.

[0095] 준비한 음극과 리튬 금속 대극을 사용하고, 그 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재한 후 준비한 전해질을 주입하여 하프셀을 제조한다.

[0096] **실시예 2**

[0097] 전해질 100 중량%에 대해 리튬 디플루오로비스(옥살레이토)포스페이트(LiDFBP) 1 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0098] **실시예 3**

[0099] 전해질 100 중량%에 대해 리튬디플루오로(옥살레이토)보레이트(LiFOB) 1 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0100] **실시예 5**

[0101] 리튬염의 농도를 3 M으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0102] **실시예 6**

[0103] 리튬염의 농도를 5 M으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0104] **비교예 1**

[0105] 전해질로서 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 디메톡시에탄(DME)을 1:2:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.15 M의 $LiPF_6$ 리튬염을 첨가한 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 하프셀을 제조한다.

[0106] **비교예 2**

[0107] 리튬염의 농도를 1.15 M으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0108] **비교예 3**

[0109] 리튬염의 농도를 2 M으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전해질 및 하프셀을 제조한다.

[0110] 아래 표 1에 실시예와 비교예의 전해질 설계를 간략히 나타냈다.

표 1

[0111]

비교예 1	1.15 M $LiPF_6$ in EC/FEC/DMC
실시예 1	3.8 M LiFSI in DME
실시예 2	3.8 M LiFSI in DME + 1 wt% LiDFBP
실시예 3	3.8 M LiFSI in DME + 1 wt% LiFOB
비교예 2	1.15 M LiFSI in DME
비교예 3	2 M LiFSI in DME
실시예 4	3 M LiFSI in DME
실시예 5	5 M LiFSI in DME

[0112] **평가예 1: 충전 후 음극 단면에 대한 SEM-EDS 분석**

[0113] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 하프셀을 0.05 C로 20시간동안 충전을 진행하여, 흑연의 이론 용량인 372 mAh/g를 초과하여 700 mAh/g까지 충전을 진행한다. 충전 상태의 음극의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하고 에너지 분산형 분광 분석(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)을 실시한다.

[0114] 한편, 충전이 진행된 전지를 해체하여 SEM-EDS 장비에 투입하면서, 전지 내 리튬의 산화가 일어나 Li_2O 등이 형성되며, 따라서 EDS 원소 맵핑에서 산소(O) 원소의 위치는 곧 리튬의 위치를 나타낸다고 할 수 있다.

[0115] 도 2는 실시예 1에서 제조한 음극, 즉 충방전을 진행하기 전의 음극 단면에 대한 SEM 이미지이고, 도 3은 도 2에서 EDS로 원소 맵핑한 이미지이다. 도 2와 도 3에서 구리 호일 집전체 표면의 Ag 코팅층과 그 위의 흑연 음극 활물질 층을 확인할 수 있다.

[0116] 도 4는 비교예 1의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM 이미지이고, 도 5는 도 4에서 EDS로 원소 맵핑한 이미지이다. 도 4와 도 5를 참고하면, 비교예 1의 경우 활물질층 내부로 리튬이 전착되기 보다는, 흑연 음극 활물질 층의 상단부에 리튬 금속이 석출되는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 도 6은 실시예 1의 전지를 700 mAh/g 충전한 후 촬영한 음극 단면에 대한 SEM 이미지이고, 도 7은 도 6에서 EDS로 원소 맵핑한 이미지이다. 도 6과 도 7을 참고하면, 흑연 음극 활물질 층 상단부의 리튬 석출 현상이 사라지고, 극판 내부, 예를 들어 음극 활물질 층과 집전체 사이, 흑연 입자 사이의 공극 등에 리튬이 전착되는 것을 확인할 수 있다.

[0118] **평가예 2: 수명 특성 평가**

[0119] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 하프셀을 0.05 C로 20시간 충전하고 10분간 휴지한 후 0.05 C로 1 V까지 방전하여 초기 사이클을 진행한 후, 0.1 C로 10시간 충전하고 10분간 휴지한 후 0.1 C로 1 V까지 방전하는 두 번째 사이클을 진행한다. 이후, 25℃에서 0.5 C로 50회 이상 충방전 사이클을 진행한다. 도 8에 사이클 수에 따른 방전 비용량(mAh/g)을 나타냈고, 도 9에 사이클 수에 따른 쿨롱 효율을 나타냈다.

[0120] 도 8과 도 9를 참고하면, 비교예 1의 경우 흑연 용량을 초과한 리튬이 음극 활물질 층 상단에 전착되고 전해질이 전착된 리튬 금속 표면에서 지속적으로 환원 분해되어 전해질이 고갈되고, 이에 따라 전지 수명이 20 사이클 내에 다하는 것으로 확인된다. 반면 실시예 1 내지 3의 경우 방전 용량이 50 사이클 이상 700 mAh/g에 가깝게 유지되며 쿨롱 효율 또한 98% 이상을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 특히 전해질에 불소계 첨가제를 사용한 실시예 2 및 3의 경우 쿨롱 효율이 99% 이상으로 나타났다. 불소계 첨가제 등이 안정한 음극 보호막을 형성함으로써 전해질의 분해를 억제하는 것으로 이해된다.

[0121] **평가예 3: 전해질의 농도에 따른 성능 평가**

[0122] 비교예 2(1.15M), 비교예 3(2M), 실시예 4(3M), 실시예 1(3.8M), 및 실시예 5(5M)에서 제조한 하프셀에 대한 음극 극판의 충전 전압 프로파일을 도 10에 나타내고, 전압에 따른 dQ/dV 그래프를 도 11에 나타냈으며, 700 mAh/g까지 충전한 후의 음극 실물 사진을 도 12에 나타냈다.

[0123] 도 10 내지 도 12를 참고하면, 비교예 2와 3과 같은 저농도 전해질을 사용할 경우, 리튬 이온(Li^+)을 해리 및 용해하여 용매화 쉘(solvation shell)을 형성하는 DME가 Li^+와 함께 흑연 층상으로 삽입되어(co-intercalation, 도 11의 dQ/dV 그래프에서 약 0.4V 내지 1.1V 영역), 흑연의 층상 구조를 파괴(exfoliation)하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 충전 후 음극에 대한 전자 현미경 사진 상으로는 구형의 흑연 입자가 파괴된 형태를 나타냈으

며, 음극의 두께가 크게 증가하고, 흑연에 리튬이 정상적으로 충전되지 않아, 도 12에서와 같이 충전 완료된 흑연에서 나타나는 황금빛이 나타나지 않았다.

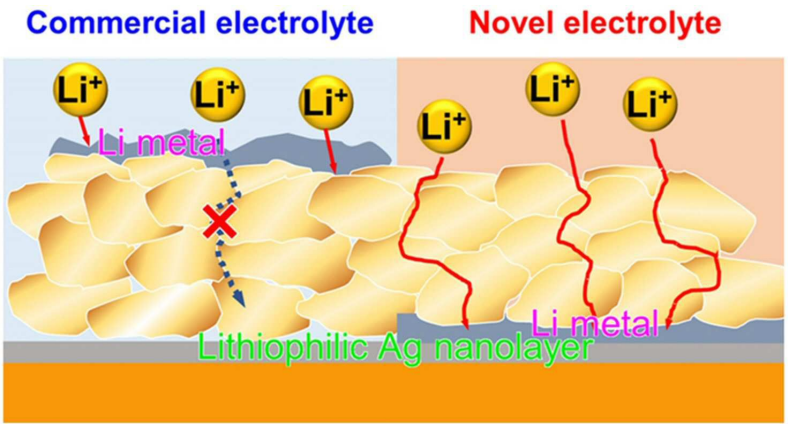
[0124] 반면 실시예 1, 4, 5 등 3M 이상의 고농도 전해질 시스템에서는 도 10, 도 11 등에서 DME의 삽입(co-intercalation) 현상이 나타나지 않았고, 흑연의 층상 구조 파괴도 나타나지 않았으며, 흑연에 리튬이 정상으로 충전된 것으로 확인되었다.

[0125] 한편, 실시예 4(3M), 실시예 1(3.8M), 및 실시예 5(5M)에서 제조한 하프셀을 700 mAh/g까지 충전한 후 음극 단면에 대한 SEM-EDS 분석을 수행하여 그 결과를 순서대로 도 13, 도 14 및 도 15에 나타냈다. 이들을 참고하면, 3.8M의 실시예 1의 경우 음극의 내부에 리튬이 매우 효과적으로 전착되었음을 확인할 수 있다. 다만, 실시예 4의 경우, 음극 주변의 양이온의 농도가 실시예 1에 비해 낮아, 음극 내부에 리튬이 전착되면서 동시에 음극 상단부에도 일부 전착되는 현상이 발생하였고, 실시예 5의 경우에는 전해액의 점도 상승 및 그에 따른 이온 전도도의 하락으로 인해 음극 내부 리튬 전착과 함께 음극 상단부에도 리튬이 일부 전착되는 현상이 나타났다. 이에 따라 3M 초과 5M 미만의 농도 범위의 전해질을 적용하는 경우 최적의 하이브리드 음극 시스템의 구동이 가능하다는 것을 알 수 있다.

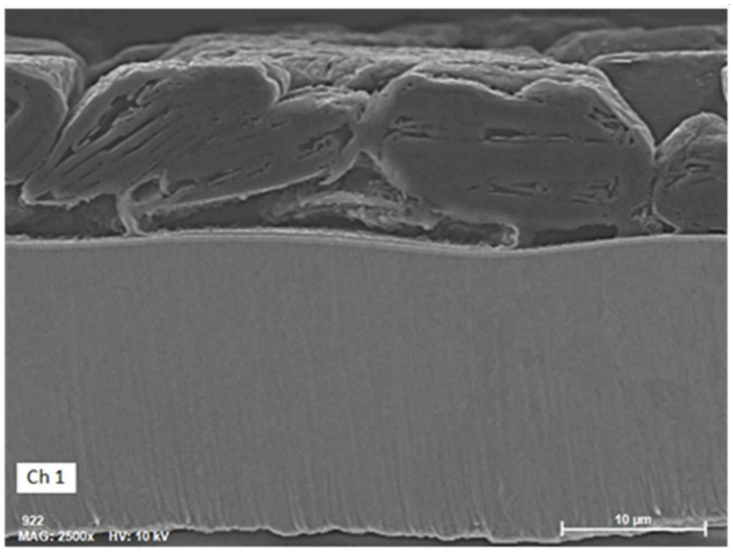
[0126] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

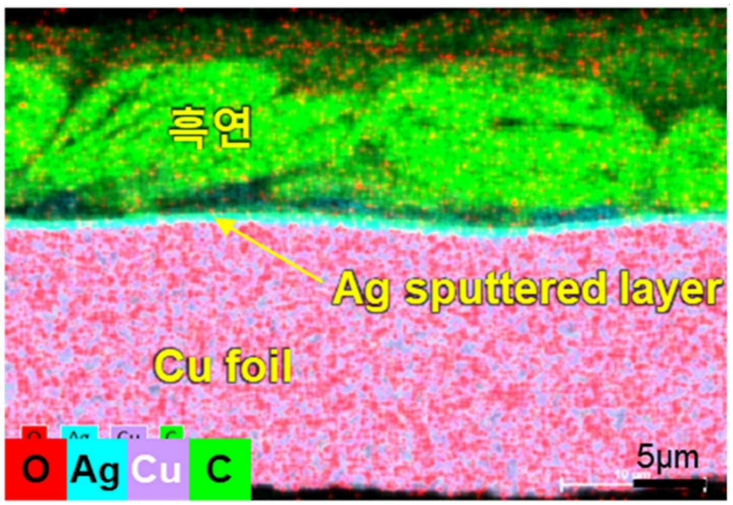
도면1



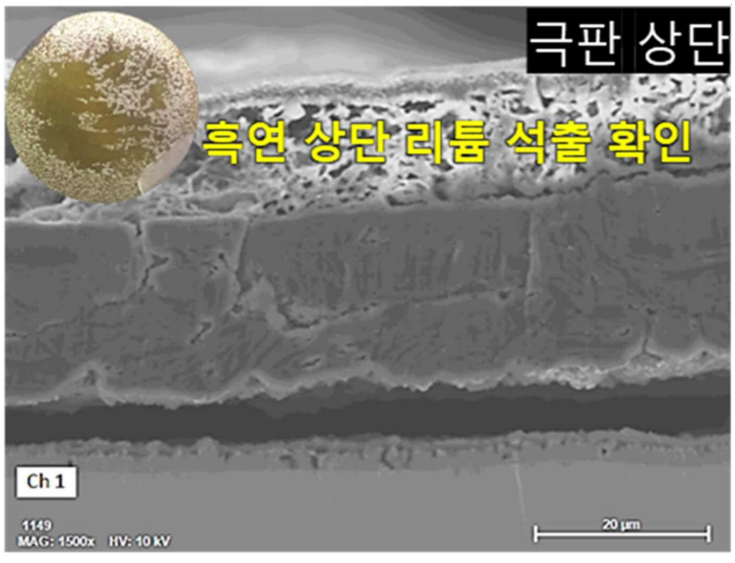
도면2


Ch 1
922
MAG: 2500x HV: 10 kV
10 μm

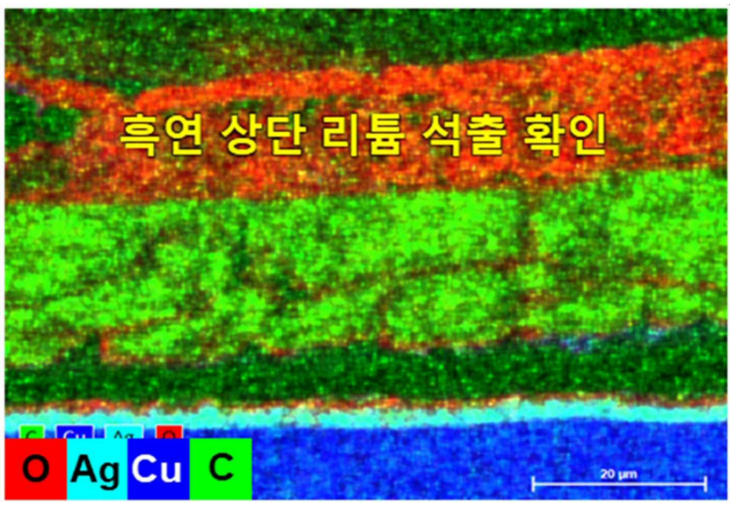
도면3


흑연
Ag sputtered layer
Cu foil
O Ag Cu C
5μm

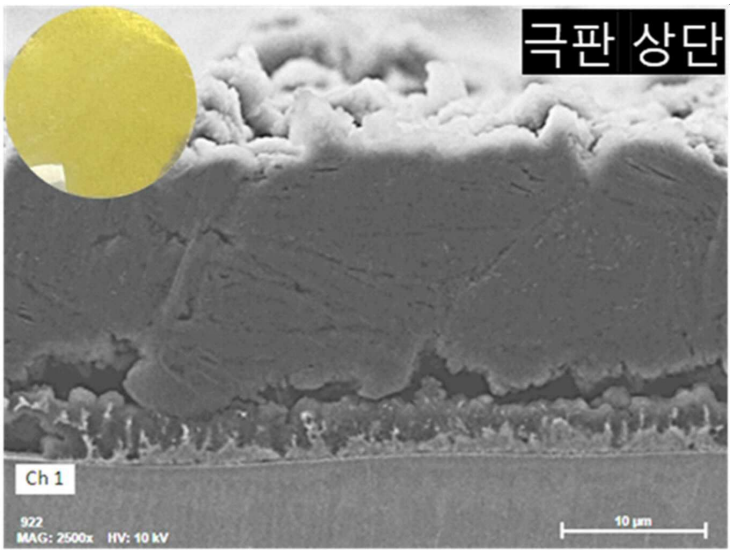
도면4


극판 상단
흑연 상단 리튬 석출 확인
Ch 1
1149
MAG: 1500x HV: 10 kV
20 μm

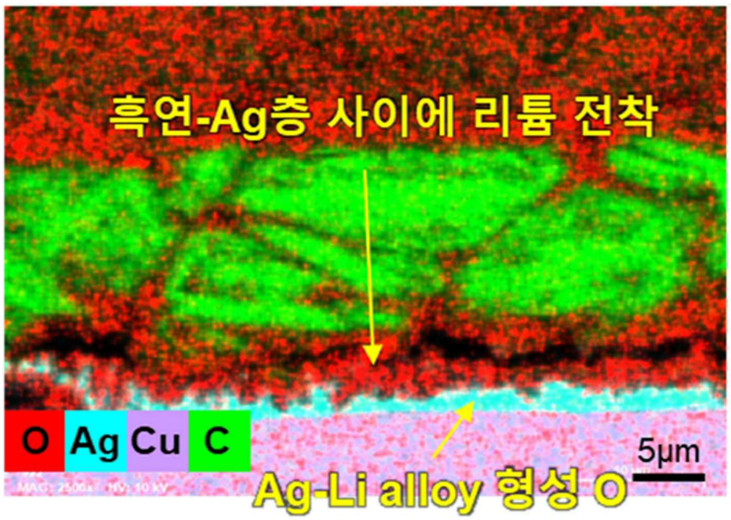
도면5


흑연 상단 리튬 석출 확인
O
Ag
Cu
C
20 μm

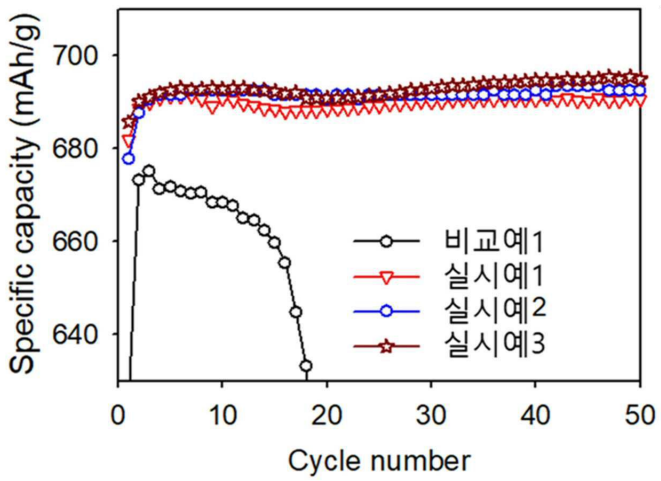
도면6


극판 상단
Ch 1
922
MAG: 2500x HV: 10 kV
10 μm

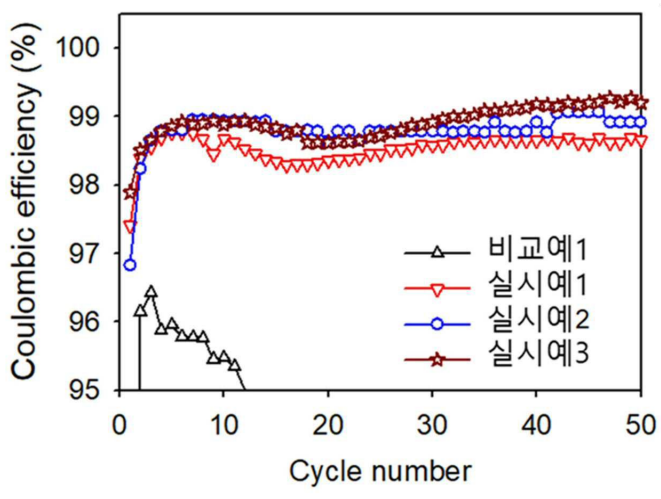
도면7


흑연-Ag층 사이에 리튬 전착
O
Ag
Cu
C
5μm
Ag-Li alloy 형성 O

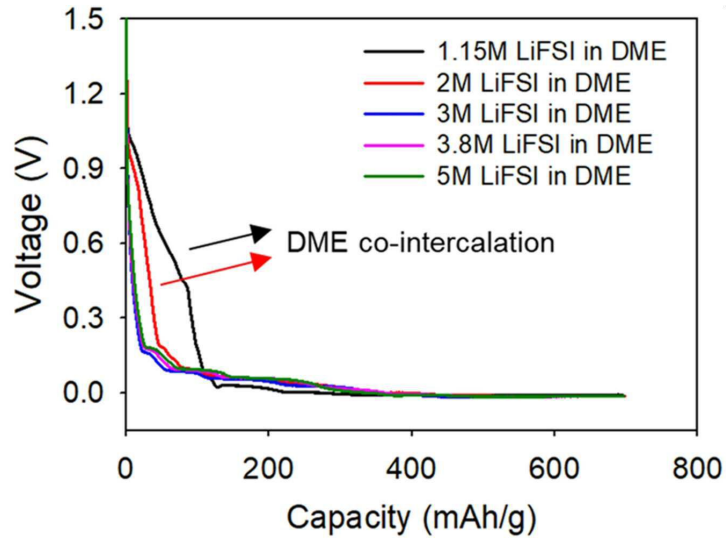
도면8


Specific capacity (mAh/g)
700
680
660
640
0
10
20
30
40
50
Cycle number
비교예1
실시예1
실시예2
실시예3

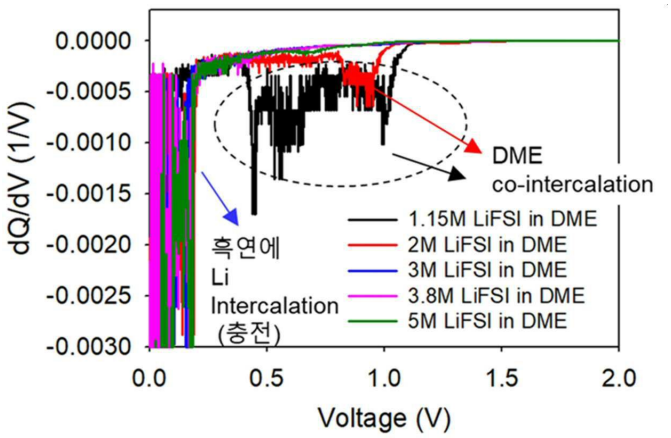
도면9


Coulombic efficiency (%)
100
99
98
97
96
95
0
10
20
30
40
50
Cycle number
비교예1
실시예1
실시예2
실시예3

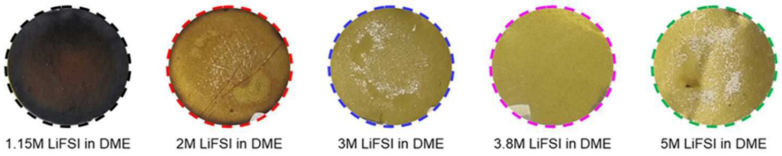
도면10


Voltage (V)
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
0
200
400
600
800
Capacity (mAh/g)
1.15M LiFSI in DME
2M LiFSI in DME
3M LiFSI in DME
3.8M LiFSI in DME
5M LiFSI in DME
DME co-intercalation

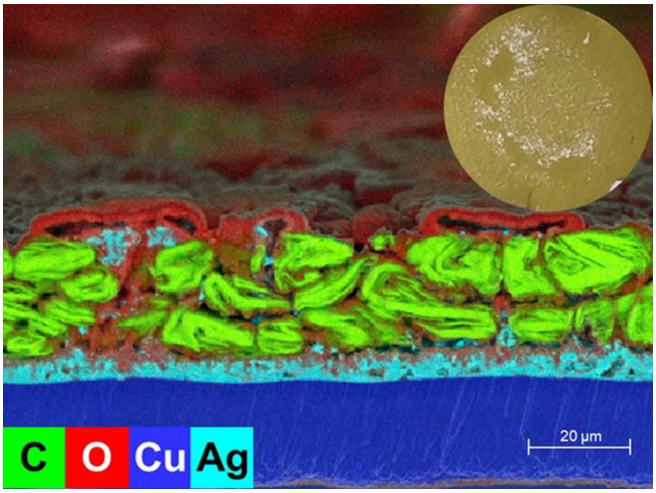
도면11



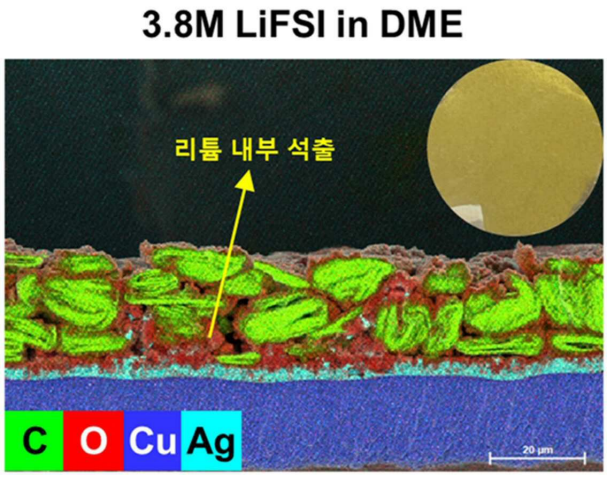
도면12



도면13



도면14



도면15

