(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104865
(43) 공개일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0007165
(22) 출원일자 2021년01월19일
심사청구일자 2021년01월19일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 35 송도더샵그린애비뉴7단지아파트 708동 701호
김지원
인천광역시 동구 금곡로82번길 7-8
정광은
경기도 부천시 옥산로 75 꿈마을동아아파트 1018동 901호
(74) 대리인
차준용

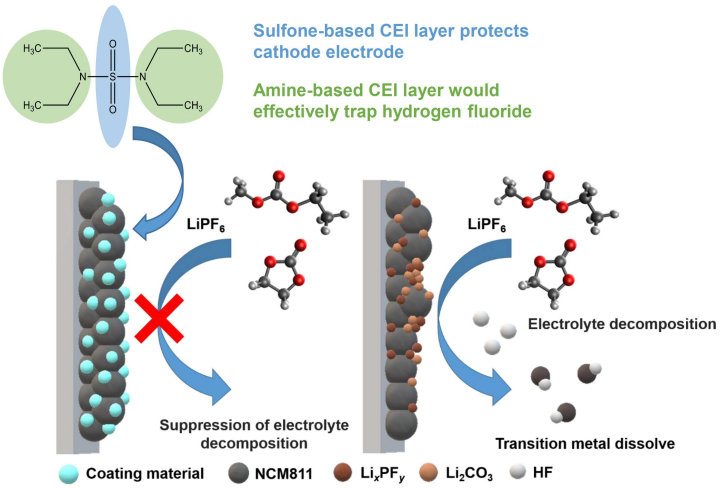
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **N,N,N,N-테트라에틸술파미드를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명에서는 Ni-rich NCM 양극재의 인터페이스 안정성을 개선하기 위해 작업별 전구체인 N, N, N, N-테트라에틸술파미드(NTESA)를 사용하는 1단계 표면 개질 방법을 제안한다. N, N, N, N-테트라에틸술파미드(NTESA) 전구체를 이용한 NCM811 양극재 열처리는 Ni-rich NCM 양극재 표면에서 인위적으로 아민기와 슬폰기로 기능화된 양극 전해질 중간상(CEI) 층을 형성할 수 있다. 그런 다음 CEI 층은 Ni-rich NCM 양극과 전해질 사이의 인터페이스에서 전해질 분해를 억제한다. NTESA 전구체에 의한 표면 개질은 인위적으로 유도된 CEI층이 전기화학 충전/방전 과정에서 전해질 분해를 효과적으로 억제하므로 셀의 전반적인 전기화학 성능 향상에 효과적이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/628 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711107278
과제번호 2019R1C1C1002249
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 불소 제거 기능성 유기 분자를 이용한 고에너지밀도 기반 이차전지 전극/전해액 계면 안정화 기술 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345315677
과제번호 2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율 1/4
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019031159
과제번호 2017M1A2A2044506
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 전고체전지 고체전해질용 바인더 합성을 위한 기능성 가교제 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2017.08.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415169965
과제번호 20011905
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전기차고출력배터리및충전시스템기술개발(R&D)
연구과제명 도심형 전기차용 초고율충전 고출력밀도 이차전지 소재 응용 및 셀 기술 개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 대주전자재료(주)
연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 아민기와 술폰기를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 표면에 아민기와 술폰기로 기능화된 양극 전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 중량대비 1.0 중량% 초과 5.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 NCM계 양극 활물질은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 6

NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제를 혼합하는 단계; 및

상기 NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는

리튬 이차전지용 양극재 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 전기로에서 400℃로 가열하고, 냉각 후 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 개질 양극재에 대하여 120℃에서 3시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 표면에 아민기와 술폰기로 기능화된 양극 전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 제조방법.

청구항 9

양극; 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 양극은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 양극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 양극 표면에는 아민기와 술폰기로 기능화된 양극 전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI) 층이 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 N,N,N,N-테트라에틸술파미드를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide, NTESA) 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 안정적인 사이클링 성능과 우수한 속도 성능 덕분에 리튬이온 배터리(LIB)는 다양한 소형 및 대형 기기의 가장 유망한 에너지원으로 많은 산업에 널리 적용되어 왔다. 그러나, 예를 들어, 전기 자동차(EV)의 주행거리 또는 에너지 저장 시스템(ESS)의 작동 기간은 주로 LIB의 사양에 의해 관리되기 때문에, LIB의 적용 확대가 애플리케이션의 사양에 상당한 영향을 미쳤다. 결과적으로, 셀의 전체적인 에너지 밀도를 높이는 것은 LIBs 산업의 에너지 수요를 충족시키는 중요한 문제가 된다. 특히 전극 재료의 등급은 셀의 전압과 용량을 결정하므로 셀의 사양에 상당한 영향을 미친다. 따라서 LIB의 에너지 밀도를 높이려면 고급 전극 소재를 식별하는 것이 매우 중요하다. 이러한 이유로, 현재 많은 종류의 특정 용량을 가진 전극 재료가 집중적으로 조사되고 있다.

[0003] 진보된 양극재로 주목을 받은 후보 재료 중 하나는 레이어드 리튬 니켈-코발트-망간 산화물(LCM)이다. 전반적으로 NCM 양극재의 구조는 기존 리튬코발트산화물(LCO)과 동일하지만 코발트 영역의 일부가 Ni와 Mn 성분으로 교체됨으로써 전기화학 반응성에 있어 다른 기능을 가능하게 한다. 세부적으로, 전기화학적 산화 가능성은 Ni 종에 비해 낮기 때문에, Co와 Ni를 부분적으로 대체하면 동일한 충전 차단 전위를 유지하면서 셀의 특정 용량을 증가시킬 수 있다. NCM 양극재의 비용량은 레이어드 구조의 Ni 양에 비례하므로 80% 이상의 매우 높은 Ni 성분을 포함하는 일부 재료를 포함하는 많은 종류의 NCM 양극재가 LIB의 사용을 위한 대안으로 보고되고 있다 ($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$).

[0004] 그럼에도 불구하고 Ni-rich NCM 양극재는 중요한 단점이 있는데, 즉 상용화된 양극재에 비해 사이클링 성능이 떨어진다. Ni종 고유의 전기화학적 특성 때문에 Ni-rich NCM 양극재에서 이것은 피할 수 없는 문제이다. 높은 Ni 성분은 셀에 높은 비용량을 주지만, 전기화학 충전 과정 동안 Ni^{4+} 종의 생산도 증가시키며, 이러한 형태의 Ni는 지속적인 전해질 분해를 유발한다. 세부적으로 Ni^{4+}는 셀의 불안정한 성질 때문에 쉽게 감소하기 때문에 전극과 전해액 사이의 접점에서 발생하는 전자전달 반응에 의해 전해질을 분해한다. 일단 전지에서 전해질이 분해되면, 분해된 첨가물은 Ni-rich NCM 양극재의 표면을 덮을 수 있으며, 따라서 전극/전해질 인터페이스에서의 Li^+ 이동을 심각하게 방해할 수 있다. 이러한 원치 않는 표면 반응은 셀의 내부 저항을 빠르게 증가시키므로 Ni-rich NCM 양극 물질의 주기적인 보존은 급격히 사라진다. Ni-rich NCM 양극재의 표면 안정성 저하를 극복하여 안정적인 사이클링 성능과 높은 에너지 밀도를 제공해야 할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0100958호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 층상 리튬 니켈-코발트-망간 산화물(NCM)은 리튬이온 배터리(LIB)의 고급 양극재로 강조되어 왔지만, 낮은 인터페이스 안정성을 극복해야 안정적인 셀 주기 성능을 보장할 수 있다. 본 발명에서는 Ni-rich NCM 양극재의 인터페이스 안정성을 개선하기 위해 작업별 전구체인 N, N, N, N-테트라에틸술파미드(NTESA)를 사용하는 1단계 표면 개질 방법을 제안한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 NCM계 양극 활물질 및 N, N, N, N-테트라에틸술파미드(NTESA) 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.

[0008] 본 발명에서는 작업별 코팅 전구체인 N, N, N, N-테트라에틸술파미드(NTESA) (도 1)를 사용하여 Ni-rich NCM 양극재의 인터페이스 안정성을 개선하기 위한 효율적인 접근방식을 개시한다.

[0009] NTESA의 분자 구조는 아민과 술폰 기능기를 포함하고 있으며, Ni-rich NCM 양극재의 코팅 전구체로 이 기능성 소재를 사용한다. 세부적으로 Ni-rich NCM 양극재는 NTESA 전구체에 담그고 1단계 열처리 후 Ni-rich NCM 양극재 표면에 아민-과 술폰- 기능화된 인공 양극-전해질 중간상(CEI) 층을 제공한다.

[0010] 본 발명에서는 이 아민 기반 CEI 층이 산-염기 반응을 통해 불화수소(HF)를 효과적으로 가두어 전이 금속 분해를 억제할 것으로 예상했다.

[0011] 또한, 본 발명에서는 술폰-기반 CEI 층이 전기화학 처리 중 전극과 전해액 사이의 직접 접촉을 효과적으로 방지하므로 전해액 분해를 억제할 수 있다고 고려했다.

[0012] 또한 NTESA의 열분해 온도는 이전에 보고된 코팅 전구체에 비해 낮다. 이는 낮은 온도에서 표면 개질을 수행할 수 있다는 것을 나타내므로 Ni-rich NCM 양극재를 준비하는 데 드는 산업 비용이 절감된다.

[0013] 이 접근 방식을 사용하여 NTESA 전구체를 사용하여 Ni-rich NCM 양극재의 표면을 한 단계 공정에서 개질했다.

[0014] 그런 다음 체계적인 분광학적 분석으로 전기화학적 성능을 평가하여 결과 물질의 호환성을 테스트하였다.

[0015] 상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 아민기와 술폰기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 표면에 아민기와 술폰기로 기능화된 양극 전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 중량대비 1.0 중량% 초과 5.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 NCM계 양극 활물질은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제를 혼합하는 단계; 및 상기 NCM계 양극 활물질 및 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재 제조 방법을 제공한다.

[0020] 상기 열처리하는 단계는 전기로에서 400℃로 가열하고, 냉각 후 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 개질 양극재에 대하여 120℃에서 3시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 양극은 상기 기술된 양극재를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 재료 분석은 이 접근법이 양극재의 레이어드 구조를 변경하지 않고 Ni-rich NCM 양극재 표면에 아민- 및 술폰- 기능화된 CEI 층을 형성할 수 있음을 나타낸다. NTESA-기능화된 Ni-rich NCM 양극재는 100 사이클 후에 사이클링 보존이 개선된다. 예를 들어 3.0 NTESA 개질 NCM811 양극으로 사이클링된 셀은 88.3%의 최고 보존율을 나타내지만 비기능화된 NCM811 양극은 사이클 성능이 빠르게 저하된다(68.4%). 본 발명의 추가 SEM, XPS 및 EIS 분석에 따르면 전기화학 사이클 중에 전해질 분해가 명백히 억제되므로 내부 저항 증가가 더 작아진다. 또한 사이클된 양극의 ICP MS 분석은 NTESA 기반 인공 CEI 층이 Ni-rich NCM 양극재로부터의 전이 금속 성분의 분해를 억제하여 셀의 전반적인 전기화학 성능 향상에 기여함을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 NTESA의 분자구조와 NTESA-개질 NCM811 양극을 도식화한 도면이다.

도 2는 (a) NCM811, (b) 1.0 NTESA-개질 NCM811, (c) 3.0 NTESA-개질 NCM811 및 (d) 5.0 NTESA-개질 NCM811의 SEM 분석 및 5.0 NTESA-개질 NCM811의 (e) N 및 (f) S 성분의 EDS 분석을 나타내는 도면이다.

도 3은 NCM811 및 NTESA 개질 NCM811(검은색: NCM811, 적색: 1.0 NTESA-개질 NCM811, 청색: 3.0 NTESA-개질 NCM811, 녹색: 5.0 NTESA-개질 NCM811로 사이클링된 셀의 (a) 4.3V(Li/Li^+ 대비)에서 사이클링 성능과 (b) 속도 용량을 나타내는 도면이다.

도 4는 (a) 사이클링된 NCM811 및 사이클링된 NTESA-개질 NCM811, (b) 1.0 NTESA-개질 NCM811, (c) 3.0 NTESA-개질 NCM811, (d) 5.0 NTESA-개질 NCM811의 표면 형태와, 70 주기로 사이클링된 NCM811 및 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극의 EIS 결과, (e) 사이클링된 NCM811, (f) 사이클링된 3.0 NTESA-개질 NCM811. (검은색: NCM811, 파란색: 3.0 NTESA-개질 NCM811)를 나타내는 도면이다.

도 5는 사이클링된 NCM811 양극(위) 및 사이클링된 3.0 NTESA-개질 NCM811(아래) (a) C1s, (b) F1s, (c) P2p, (d) S2p의 XPS 분석을 나타내는 도면이다.

도 6은 NCM811 및 3.0 NTESA-개질 NCM811을 사용하여 싸이클된 리튬 금속의 ICP-MS 분석(검은색: NCM811 및 파란색: 3.0 NTESA-개질 NCM811)을 나타내는 그래프이다.

도 7은 NCM811/그래파이트 풀-셀의 주기적 보존 (검은색: NCM811 및 파란색: 3.0 NTESA-개질 NCM811)을 나타내는 도면이다.

도 8은 5.0 NTESA 개질 NCM811 XPS 분석을 나타내는 도면이다.

도 9는 NCM811(검은색) 및 NTESA-개질 NCM811 양극재의 XRD 스펙트럼 (빨간색: 1.0 NTESA-개질 NCM811, 파란색: 3.0 NTESA-개질 NCM811, 녹색: 5.0 NTESA-개질 NCM811)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0029] **실험예**

[0030] NTESA 기능화된 Ni-rich NCM 양극재는 다음과 같이 준비되었다. $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811) 10.0g 은 NTESA(Aldrich)의 0.1, 0.3 및 0.5 g에 각각 담겼으며 (따라서 1.0 NTESA-개질 NCM811, 3.0 NTESA-개질 NCM811, 그리고 5.0 NTESA-개질 NCM811로 약칭함, 각각 1.0 중량%, 3.0 중량% 및 5.0 중량% NTESA임) 박스 전기로에서 400℃로 가열하였다. 냉각 후, 결과물인 NTESA 개질 NCM811 양극재를 수집하여 120℃에서 3시간 동안 건조 및 회수하였다. 회수된 NTESA 기능화된 NCM811 양극재의 표면 형태는 전계방사형 전자현미경(FE-SEM/EDS-7800F, JEOL)과 투과전자현미경(TEM, TALOS F200X, FEI)에 의해 분석되었다. NCM811 양극의 화학적 구성은 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo-Scientific)으로 특징지어졌다. NTESA 기능화된 NCM811 양극재의 벌크 구조는 X선 회절(XRD, SmartLab, Rigaku)에 의해 측정되었다.

[0031] 전기화학 성능은 NCM811 양극재 1.8g, 폴리(불화비닐리딘) 0.1g(PVDF, 쿠레아), Super P 0.1g을 N-메틸피롤리돈(Aldrich) 1.5 mL로 분산시켜 1회 저어낸 후, 슬러리는 Al 전류 집열기에 코팅되어 120 ℃에서 12시간 동안 진공 오븐에서 건조되었다. NCM811 양극의 부하 밀도는 9.0 ± 0.48 mg cm^{-2}였다. 2032 하프셀은 NCM811 양극, 리튬 금속 음극, 폴리(프로필렌)/폴리(에틸렌)/폴리(프로필렌) 분리막(Celgard) 및 전해액(EC: EMC=1 : 2(Vol %) + 1M $LiPF_6$, 동화 전해액)으로 조립되었다. 정전류 정전압(CCCV) 모드에서 셀을 4.3V(Vs. Li/Li^+)로 충전하고, 전기화학 테스터(LAND, CT2001A)를 사용하여 두 사이클 동안 0.1C(형성 단계)에서 3.0V(Vs. Li/Li^+)로 방전시켰으며, 100 사이클 동안 0.5C(200 mA g^{-1})로 방전시켰다. 이 사이클링을 완료한 후, 각 셀은 Ar로 채워진 글로브 박스에 회수되어 분해되었다. 회수된 NCM811 양극은 SEM에 의해 분석되어 사이클링된 NCM811 양극의 표면 형태를 확인하였다. 셀의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)은 전기화학적 워크스테이션(Wonatech, ZiveMP1)에서 1M~10mHz의 진폭 10mV로 AC 신호를 사용하여 수행되었다. 사이클링된 NCM811 양극의 화학적 구성은 XPS로 특징지어졌으며, Li 메탈 음극 표면에 퇴적된 전이 금속 구성 요소는 유도결합 플라즈마 질량 분광법(ICP-MS, Thermo, FluoTime300/MicroTime100)에 의해 정량화되었다.

[0032] 풀-셀 성능은 흑연 음극을 다음과 같이 제조하여 분석하였다. 3.84g 흑연(BTR), 0.08g 스티렌 부타디엔 고무(Aldrich), 0.04g 카복시메틸 셀룰로오스(Aldrich), 0.04g Super P를 1시간 동안 5.0 mL의 탈이온수에 분산시켰다. 슬러리는 Cu 전류 수집기에 코팅되어 120 ℃에서 진공 오븐에 12시간 동안 건조되었다. 풀-셀은 NCM811 양극, 흑연 음극, 폴리(프로필렌)/폴리(에틸렌)/폴리(프로필렌) 분리막 및 전해액(반전지 테스트에 사용된 것과 동일한 구성)으로 준비되었다. 정전류 정전압(CCCV) 모드에서 셀을 4.2V(Vs. Li/Li^+)로 충전하고 전기화학 테스터(Wonatech, WB3000)를 사용하여 두 사이클 동안 0.1C(형성 단계)에서 3.0V(Vs. Li/Li^+)로 방전시켰으며, 100 사이클 동안 0.5C에서 방전시켰다.

[0034] **결과 및 토의**

[0035] NTESA 처리 NCM811 양극재의 표면 형태는 SEM(도 2a-2d)으로 특징지어졌다. SEM 영상을 통해 NCM811 양극재의

2차 입자는 NTESA 전구체를 사용한 표면 개질에 의해 크게 변경되지 않았음을 알 수 있다. 추가 EDS 분석(도 2e 및 2f)은 S 및 N 성분 (NTESA 전구체의 분자 구조에서 발생)을 명확하게 검출하여 NTESA 기반 인공 양극-전해질 중간상(CEI) 레이어가 NCM811 양극재 표면에 내장되었음을 시사했다.

[0036] NCM811 양극재 표면에 있는 NTESA 기반 인공 CEI 층의 화학 성분은 XPS에 의해 분석되었다(도 8). XPS 스펙트럼은 S 2p, SOx (170.0eV in S 2p) 기능기에서 고유 피크를 나타냈으며, 이는 NTESA 전구체를 가진 NCM811 양극재의 열처리가 NTESA 기반 인공 CEI 레이어를 도입하여 NCM811 양극재의 표면 상태를 변화시켰음을 의미한다. 그러나 추가 XRD 분석에 따르면 NTESA 전구체에 의한 표면 기능화 후에도 NCM811 양극재의 층상 구조가 남아 있다. 이는 NTESA 전구체를 이용한 표면 기능화가 표면 상태만 개질하며 NCM811 양극재의 벌크 구조에는 영향을 주지 않는다는 것을 분명히 시사한다(도 9).

[0037] NTESA 기능화된 NCM811 양극재의 전기화학 성능도 평가되었다(도 3). 초기 주기에는 NTESA 기능화된 NCM811 양극재의 방전 비용량이 비기능화된 NCM811 양극재(212.9 $mAhg^{-1}$)보다 낮았다. 세부적으로, 셀의 방전 비용량은 표면 개질 과정에 사용되는 NTESA 전구체의 양이 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 것으로 보였다 (1.0 NTESA-개질 NCM811: 198.5 $mAhg^{-1}$, 3.0 NTESA-개질 NCM811: 197.1 $mAhg^{-1}$, 5.0 NTESA-개질 NCM811: 190.5 $mAhg^{-1}$).

[0038] 한 가지 가능한 설명은 NTESA 기반 인공 CEI 층이 몇 번의 초기 주기에서 셀 내 Li^{+}의 확산 경로를 증가시켜 셀의 특정 비용량을 감소시킬 수 있다는 것이다. 그러나 NTESA 기능화된 NCM811 양극재로 사이클링된 셀은 100 사이클 후 사이클링 보존 상태가 개선된다.

[0039] 비기능화된 NCM811 양극과 함께 순환되는 셀은 주기적 보존의 연속적인 페이딩(68.4%)을 보이는 반면, NTESA 기능화된 NCM811 양극재를 가진 셀의 주기적 보존은 주기말에 잘 유지됨을 알 수 있다 (1.0 NTESA-개질 NCM811: 83.6%, 3.0 NTESA-개질 NCM811: 88.3% 및 5.0 NTESA-개질 NCM811: 83.5%). 이 셀들 중 3.0 NTESA-개질 NCM811은 1.0, 5.0 NTESA-개질 NCM811 양극재보다 보존율이 높다.

[0040] NTESA 1.0 wt% 함량은 CEI의 유효층 형성에 불충분하다. 반면 NTESA 5.0 wt% 함량은 과도하고 NCM811 양극재의 표면에 더 두꺼운 CEI 층을 생성한다. 이 가정은 속도 용량 결과에 의해 뒷받침된다. 느린 C rate (최대 1.0C)에서 NTESA 기능화된 물질로 사이클링한 모든 셀은 C-rate 보존이 유사하지만 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극은 C-rate 보존율이 가장 높았고 (2.0C의 경우 85.1% 및 3.0C의 경우 79.5%), 반면 1.0 및 5.0 NTESA-개질 NCM811 양극으로 싸이클링된 셀은 낮은 C-rate 보존율을 보였다 (1.0 NTESA-개질 NCM811 양극은 2.0C의 경우 84.0%, 3.0C의 경우 74.9%, 및 5.0 NTESA-개질 NCM811 양극은 2.0C의 경우 82.6%, 3.0C의 경우 73.1%).

[0041] 이는 3.0 NTESA-개질 NCM811 전구체가 NCM811 양극 표면에 유효 CEI 층을 형성할 수 있기 때문에 최적의 주기 성능 및 속도 용량을 위한 최적의 양임을 의미한다. 반면, 비기능화된 NCM811 양극과 함께 순환되는 셀은 상대적으로 낮은 속도 용량을 보여준다.

[0042] 이는 전기화학 충전/방전 공정 동안 전해질 분해와 같은 원하지 않는 표면 반응을 비효율적으로 제어함으로써 설명될 수 있으며, NTESA 기능화된 NCM811 양극으로 사이클링된 셀과 비교하여 상대적으로 낮은 속도 용량을 보인다.

[0043] 따라서, 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 N,N,N,N-테트라에틸술파미드(N,N,N,N-tetraethylsulfamide) 첨가제는 양극재 중량대비 1.0 중량% 초과 5.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0044] 본 발명의 ex-situ SEM 분석은 상기 설명을 뒷받침한다(그림 4a-4d). 회수된 비기능화된 NCM811 양극의 표면이 초기 상태와 비교하여 심각하게 변화하여 많은 분해된 첨가물이 NCM811 양극의 표면에 축적되고 사이클 수가 증가함을 의미한다.

[0045] 반대로, 회수된 NTESA 기능화된 NCM811 양극은 상대적으로 깨끗한 표면 상태를 나타내며, 이는 전해액 분해가 전기화학 사이클 동안 잘 억제됨을 의미한다. 또한 EIS 결과는 NTESA 전구체의 표면 개질이 전기화학 사이클 시 셀의 내부 저항을 감소시키는 데 효과적이라는 것을 보여준다(그림 4e 및 4f).

[0046] 사이클링 후 내부 저항은 비기능화된 NCM811 양극 (R_{CEI}:46.5Ω 및 R_{CT}:120.0Ω)으로 사이클링된 셀에서 현저하게 증가하지만 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극(R_{CEI}:22.8Ω 및 R_{CT}:100.0Ω)으로 사이클링된 셀에서는 약간만 증가한다. 즉, NTESA 전구체의 표면 개질은 몇 번의 초기 사이클에서 내부 저항을 증가시키는 동시에 전기화학 공정 동안 원치 않는 반응을 억제하고 셀의 장기 사이클 성능을 개선한다는 것을 의미한다.

[0047] 회수된 NCM811 양극에 대한 XPS 분석을 추가로 실시하면 셀에서 원하지 않는 표면 반응이 잘 억제되어 있음을 알 수 있다 (도 5). 알킬 탄산염(-O-(C=O)-O-: 290.9 eV 및 $ROCO_2Li$: 285.9 eV)과 알콕시 기능기 그룹($-CH_2-O-$: 287.4 eV)과 같은 전해 분해된 첨가물의 강도가 스펙트럼 1에서 낮았다. NTESA-개질 NCM811 양극으로 사이클링된 셀 또한, C-S 피크는 회수된 NTESA-개질 NCM811 양극에서 관측되었으며, 이는 NTESA 기반 인공 CEI 층이 NCM811 양극 표면에 여전히 잘 남아 있음을 의미한다.

[0048] F 1s 스펙트럼에 따르면 Li_xPF_y(688.1 eV) 및 LiF(685.7 eV) (전해질 분해의 증거로 간주될 수 있음)는 회수된 NCM811 양극 둘 다 모두에서 검출되지만 회수된 비기능화된 NCM811 양극에서 그 양이 더 많다. F 1s 스펙트럼과 마찬가지로 P 2p XPS 결과는 회수된 비기능화된 NCM811 양극에서 Li_xPF_y(137.6eV) 및 $Li_xPO_yF_z$(134.4eV)와 관련된 훨씬 높은 강도를 나타낸다. 이것은 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극으로 순환하는 셀에서 전해질 분해가 잘 제어되는 반면, 비기능화된 NCM811 양극은 연속 전해질 분해를 겪는다. 흥미롭게도, 회수된 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극은 100 사이클 후에도 SOx 기능기 그룹(인공 CEI 계층의 주요 구성 요소 중 하나)과 관련된 고유 S 2p 피크를 나타내며, SOx 역시 셀 내 전해질 분해를 억제하여 NCM811 양극재의 인터페이스 안정성을 향상시킨다는 것을 의미한다.

[0049] 셀 내 전해질 분해 감소에 대한 NTESA 전구체를 이용한 표면 개질의 효과는 회수된 리튬 금속 음극에 침전된 전이 금속 성분의 양을 정량화하여 평가하였다(도 6).

[0050] 일단 전해질이 전기 화학 반응에 의해 분해되면, 셀은 화학 반응을 통해 전이 금속 구성 요소에 쉽게 반응할 수 있는 F^- 종을 포함한다. 상술한 바와 같이 전이 금속-불화화합물 복합체는 기존의 전해액에 용해되며 음극 표면으로의 확산 시 쉽게 감소한다.

[0051] ICP-MS 분석 결과, 비기능화된 NCM811 양극과 결합된 회수된 리튬 금속 음극의 표면에 전이금속 성분(Ni: 20,446.3ppb, Co: 2,430.9ppb, Mn: 1,944.8ppb)이 24,882 ppb 포함되어 있어 전해질이 심각하게 분해되는 것으로 나타났다. 대조적으로 3.0 NTESA-개질 NCM811 양극으로 사이클링한 회수된 Li 금속 음극은 전이 금속 성분의 총량이 5,974.7ppb였다(Ni: 4,543.9ppb, Co: 758.9ppb, Mn:671.9ppb). 이러한 결과는 NTESA 기능화된 NCM811 양극의 표면에서 원치 않는 표면 반응이 잘 억제되어 셀 내 전이 금속 성분의 돌이킬 수 없는 분해를 억제한다는 것을 암시한다.

[0052] 이러한 결과에 기초하여, 풀-셀은 흑연/NTESA 기능화된 NCM811 양극으로 조립되었고 전기 화학적 성능을 평가하였다 (도 7). 비기능화된 NCM811 양극과 함께 조립된 셀은 100 사이클의 수가 증가함에 따라 100 사이클 후 83.8%에 도달하는 지속적인 사이클링 보존 페이딩 현상을 보여준다.

[0053] 즉, NCM811 양극재의 변형은 NCM811 양극의 주기적 보존뿐만 아니라 분해된 전이 금속 성분이 흑연 음극의 내부 저항을 증가시키기 때문에 흑연 음극의 전기화학 성능에도 부정적인 영향을 미친다.

[0054] 반면 NTESA 기능화된 NCM811 양극으로 사이클링한 셀은 100 사이클 후에도 셀의 사이클링 보존(95.1%)이 잘 유지되기 때문에 안정적인 전기화학 사이클을 보여준다. 따라서 작업별 NTESA 전구체에 의한 표면 개질은 전기화학적 충전/방전 과정에서 전해질 분해를 효율적으로 억제하는 인위적으로 유도된 CEI 층의 형성으로 인해 셀의 전체 전기화학적 성능 향상에 효과적이다.

[0056] **결론**

[0057] NCM811 양극재의 인터페이스 안정성은 작업별 전구체인 NTESA를 이용한 1단계 기반 표면 개질 방법에 의해 개선되었다. NTESA를 이용한 이 표면 개질은 NCM811 양극재 표면에 상호 기능화된 인공 CEI 층을 생성하며, 이 층은 셀의 전해질 분해를 효과적으로 억제한다.

[0058] NTESA 기능화된 NCM811 양극재로 사이클링된 셀은 100 사이클 후 사이클링 보존 상태가 개선된다. 세부적으로, NTESA 기능화된 NCM811 양극재가 있는 셀의 사이클링 보존은 사이클링 종료 시점에 잘 유지된다 (1.0 NTESA-개질 NCM811:83.6%, 3.0 NTESA-개질 NCM811:88.3%, 5.0 NTESA-개질 NCM811:83.5%).

[0059] NTESA 기능화된 NCM811 양극재의 C-rate 능력도 향상되었으며 3.0 NTESA 개질 NCM811 양극재는 비기능화된 NCM811 양극재와 비교하여 C-rate 보존율이 가장 높았다 (2.0C일 경우 85.1%, 3.0C일 경우 79.5%).

[0060] 추가적인 SEM, XPS 및 EIS 분석에 따르면 전기화학 사이클 중 전해질 분해를 억제하는 효과가 뚜렷하게 나타나

며, 이로 인해 내부 저항이 더 작아진다.

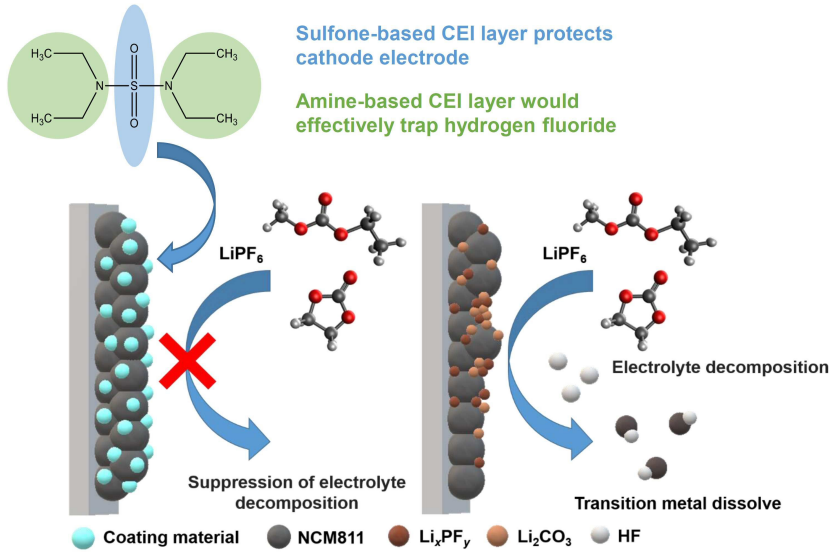
[0061] 사이클된 음극의 ICP-MS 분석에 따르면 NTESA 기반 인공 CEI 층은 Ni-rich NCM 양극재로부터의 전이 금속 구성 요소의 분해를 억제하여 셀의 전반적인 전기화학 성능 향상에 기여한다.

[0062] 작업별 NTESA 전구체에 의한 표면 개질은 인위적으로 유도된 CEI층이 전기화학 충전/방전 과정에서 전해질 분해를 효과적으로 억제하므로 셀의 전반적인 전기화학 성능 향상에 효과적이라고 판단된다.

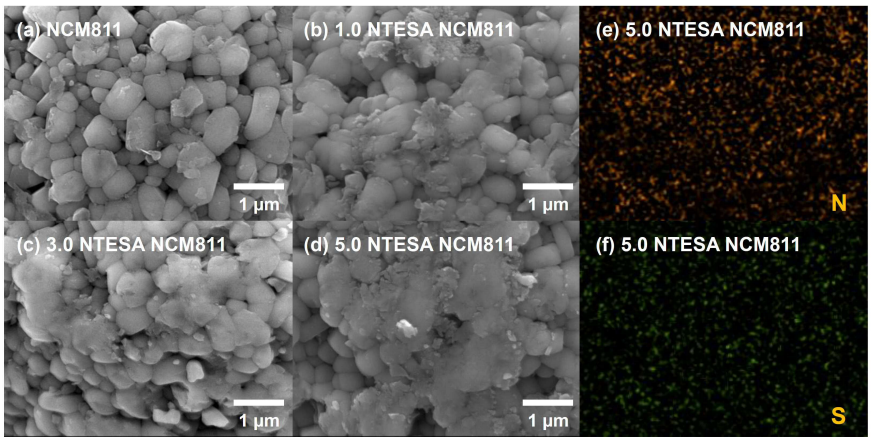
[0064] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

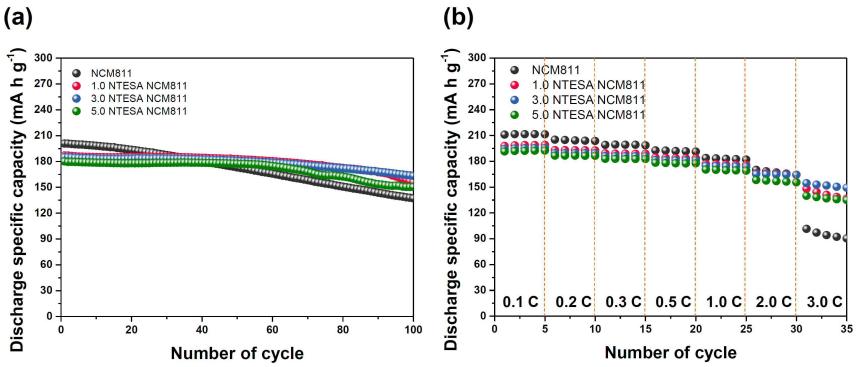
도면1



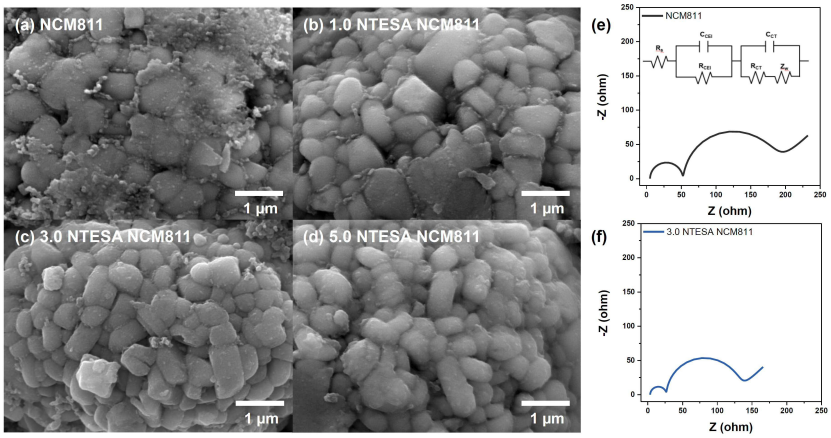
도면2



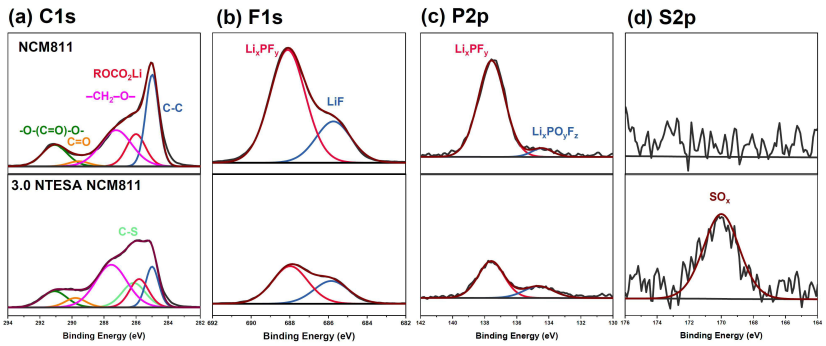
도면3


(a)
(b)
Discharge specific capacity (mA h g-1)
Number of cycle
NCM811
1.0 NTESA NCM811
3.0 NTESA NCM811
5.0 NTESA NCM811
0.1 C
0.2 C
0.3 C
0.5 C
1.0 C
2.0 C
3.0 C

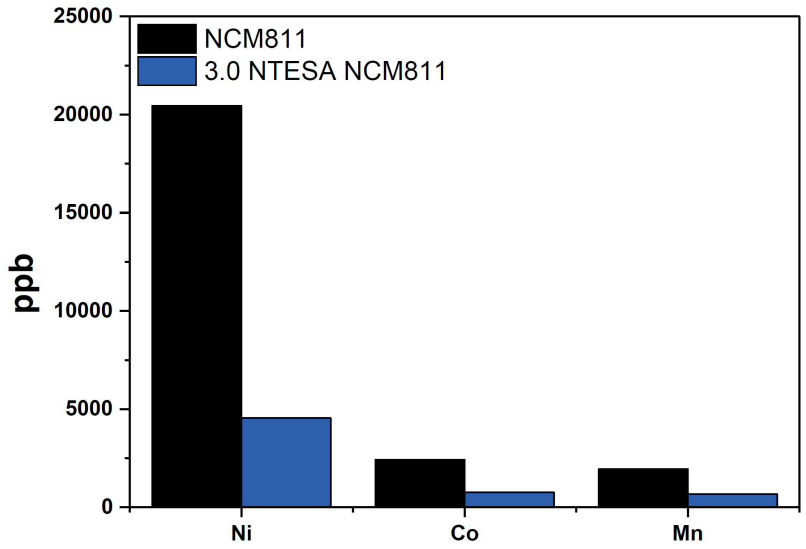
도면4


(a) NCM811
(b) 1.0 NTESA NCM811
(c) 3.0 NTESA NCM811
(d) 5.0 NTESA NCM811
1 μm
(e)
(f)
-Z (ohm)
Z (ohm)
NCM811
3.0 NTESA NCM811

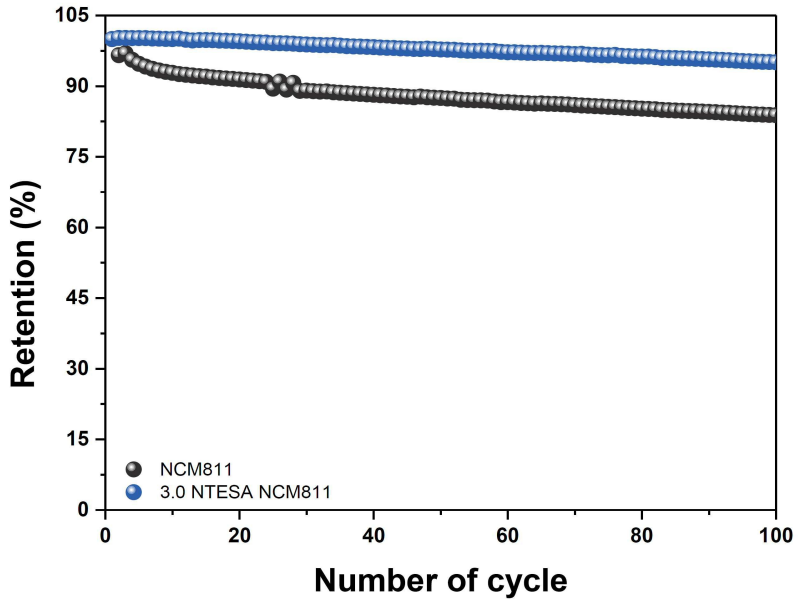
도면5


(a) C1s
(b) F1s
(c) P2p
(d) S2p
NCM811
3.0 NTESA NCM811
ROCO2Li
–CH2–O–
C-C
-O-(C=O)-O-
C=O
C-S
LixPFy
LiF
LixPOyFz
SOx
Binding Energy (eV)

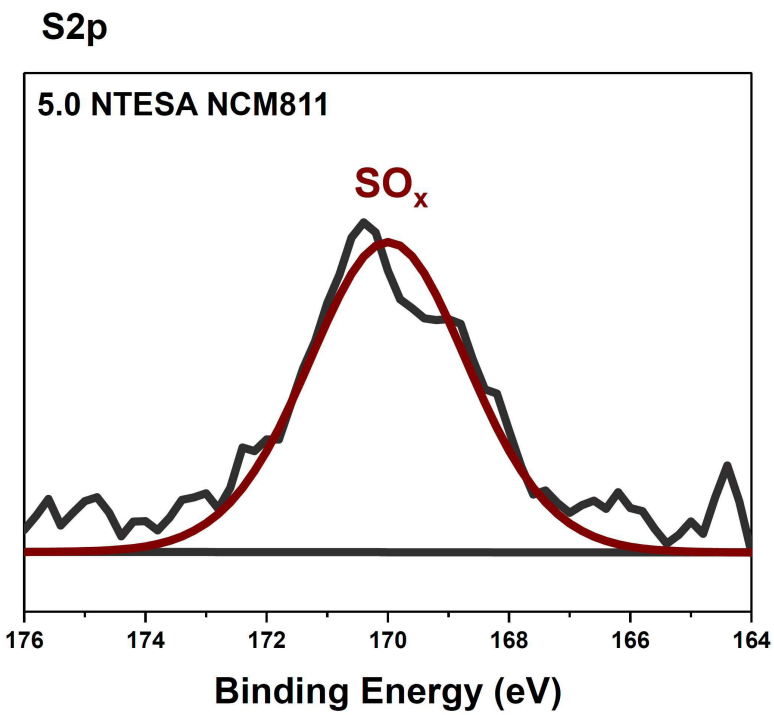
도면6


NCM811
3.0 NTESA NCM811
ppb
25000
20000
15000
10000
5000
0
Ni
Co
Mn

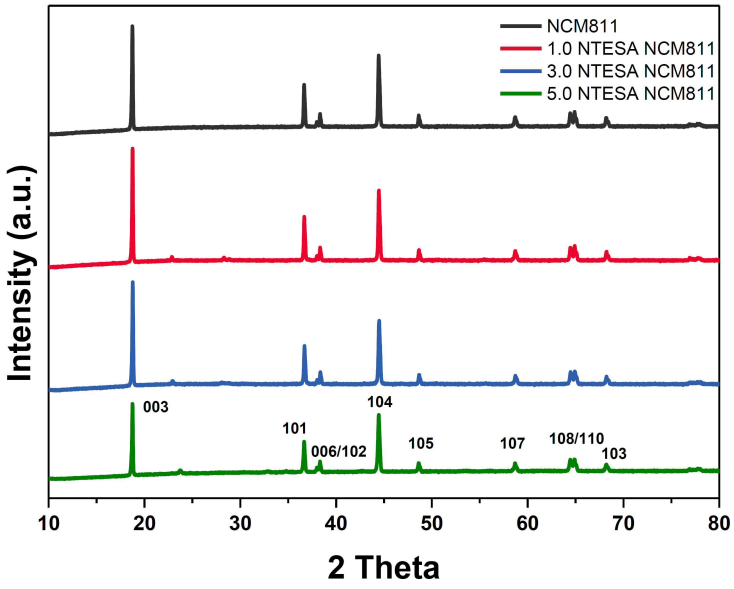
도면7


Retention (%)
105
90
75
60
45
30
15
0
NCM811
3.0 NTESA NCM811
0
20
40
60
80
100
Number of cycle

도면8


S2p
5.0 NTESA NCM811
SOx
176
174
172
170
168
166
164
Binding Energy (eV)

도면9


NCM811
1.0 NTESA NCM811
3.0 NTESA NCM811
5.0 NTESA NCM811
Intensity (a.u.)
003
101
006/102
104
105
107
108/110
103
10
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta