

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0041898

(43) 공개일자 2025년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0566 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0566 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0124878

(22) 출원일자 2023년09월19일

심사청구일자 2023년09월19일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 자연과학대학 5호관 408호

박주희

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 자연과학대학 5호관 408호

(74) 대리인

차준용

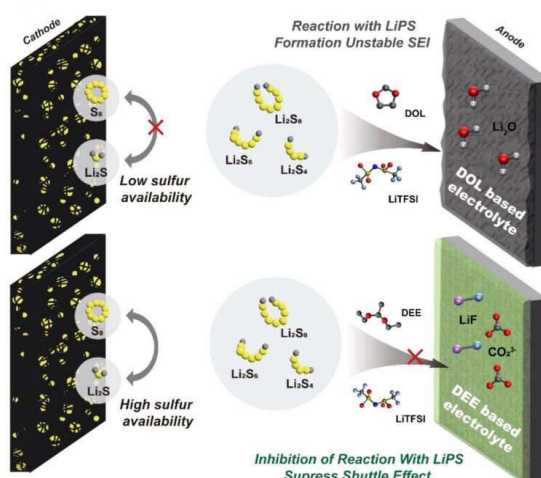
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 1,1-디에톡시에탄 및 1,2-디메톡시에탄(DME)을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 1,1-디에톡시에탄을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 구체적으로 1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711182213

과제번호 2022R1F1A1069039

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기본연구과제

연구과제명 고결착/비전자전도 특성 기반 고용량 이차전지 양극 소재 계면 형성 기능성 전해액

첨가제 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 인천대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366162

과제번호 2017R1A6A1A06015181

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축

기 여 율 1/2

과제수행기관명 인천대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)은 1:100 ~ 100:1의 부피 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해질은 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{NO}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 중에서 적어도 어느 하나 이상인 것을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1 M 내지 5 M의 몰농도로 포함되는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전해질에 의하여 형성된 SEI 층은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질에 의하여 형성된 SEI 층에 비하여, Li_2O 의 함량이 감소하고, RCO_3^- 함량 및 C-C 결합 비율이 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해질에 의하여 형성된 SEI 층은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질

에 의하여 형성된 SEI 층에 비하여, 플루오로카본 또는 불화리튬의 함량이 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해질을 포함하는 리튬-황 전지의 Li 음극 표면은, 1,1-디에톡시에탄(DEE)이 첨가되지 않은 것에 비하여, 순환 이후 Li 음극 표면이 매끄럽게 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

1,1-디에톡시에탄(DEE)의 함량이 증가할수록 점도는 증가하고 이온전도도가 감소하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전해질을 포함하는 리튬-황 전지의 Li 음극은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질에 비하여, 순환 이후 Li-S 부가물 형성이 감소하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 전해질.

청구항 11

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

제1항에 따른 전해질을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양극 활물질은 황 원소 및 황 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 양극 활물질은 무기 황, Li_2S_n ($n \geq 1$), 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 음극 활물질은 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 1,1-디에톡시에탄을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 구체적으로 1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신재생 에너지원에서 생성된 전기 시장이 전 세계적으로 급속히 성장함에 따라 전기 자동차(EV)의 주요 에너지 원인 2차 전지에 대한 수요가 기하급수적으로 증가했다. 불행하게도 현재 최첨단 리튬이온 배터리의 에너지 밀도는 약 $250 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 로 대형 디바이스의 사양을 만족시키기에는 부족하다. 이로 인해 지난 몇 년 동안 기존 재충전 가능한 배터리의 에너지 밀도를 높이기 위한 수많은 연구가 촉발되었다. 이런 점에서 차세대 배터리로 리튬황전지(LSB)가 주목을 받고 있다. LSB를 구성하는 리튬계 양극재와 황계 양극재의 비용량이 높아 기존 이차전지보다 10배 가까이 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있기 때문이다.

[0003] 그러나 LSB는 장기간 안정적인 사이클링 성능을 구현하는 데 중요한 한계가 있다. 황 양극재는 이론적으로 리튬이온 배터리에 사용되는 기존 양극보다 거의 10배 더 높은 비용량($1,675 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)을 제공할 수 있지만, 실제 전지에서는 훨씬 낮은 비용량이 관찰된다. 이는 황의 낮은 전기 전도도($5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$)로 인해 전기화학 공정에서 황의 집중적인 활용을 방해하기 때문이다. 또한, 전지 내 전기화학 반응 중에 형성된 폴리설파이드(PS) 중간체는 LSB의 사이클링 유지에 부정적인 영향을 미치는 중요한 병목 현상으로 간주된다. 이와 관련하여, 이러한 PS 종은 전해질에 매우 잘 용해되기 때문에 LSB의 사이클링 유지력을 크게 저하시킨다는 점에 유의해야 한다. 분해(degradation)는 음극과 양극 사이에서 PS 종을 자유롭게 이동함으로써 발생하는 셔틀 반응에 의해 발생하며, 이는 궁극적으로 사이클링 시 활성 양극 물질의 손실을 초래한다. 활성 S 양극 물질의 낮은 전기 전도도와 PS의 셔틀 반응은 LSB의 전기화학적 거동을 개선하기 위해 극복해야 할 가장 어려운 장애물로 간주된다는 점이 강조된다.

[0004] 이러한 문제를 해결하려는 시도에는 황이 침투된 메조다공성 탄소 호스트로 구성된 황/탄소 복합체를 사용하는 것이 가장 자주 포함된다. 높은 전기 전도성을 제공하는 메조다공성 탄소 소재는 활성 S 양극 소재의 낮은 전기 전도성을 보완할 수 있는 탁월한 기회를 제공한다. 이러한 탄소 재료의 또 다른 장점은 PS를 메조 기공에 가두어 PS 용해를 효과적으로 방지한다는 것이다. 대안적인 접근법은 물리적 상호작용을 통해 PS 종을 바람직하게 흡착하는 유용한 무기 흡수제의 개발과 관련이 있다. 이러한 흡수제는 PS의 셔틀 반응을 제한하기 위해 양극 첨가제로 사용되었다. LSB에서 PS 종의 교차 반응을 제어하기 위해 내장된 음이온 반발 코팅 물질을 포함하는 기능성 분리막의 효율성도 보고되었다. 이러한 접근 방식을 기반으로 LSB의 실제 에너지 밀도는 수년에 걸쳐 크게 향상되었다.

[0005] 양극재나 분리막에 대한 연구에 비해 전해질 자체에 대한 연구는 거의 이뤄지지 않았다. 이는 PS(polysulfide)의 본질적인 특성 때문인 것으로 여겨진다. PS 종의 말단 부위는 친전자성 작용기와 즉시 화학 반응을 겪는 것으로 알려진 고도의 친핵성 황 음이온으로 구성된다. C=O 작용기와 같은 이러한 작용기는 일반적인 기존 전해질(즉, 탄산염 기반 전해질)에 존재하며, 이는 이러한 기존 탄산염 기반 전해질을 LSB에 사용할 수 없음을 의미한다. PS는 이러한 기존 친전자성 전해질과의 화학반응으로 쉽게 소모되어 급격한 용량 저하를 초래할 수 있기 때문이다. 이와 관련하여 LSB에 적합한 전해질 후보는 극히 제한되어 있다; PS 종에 대해 요구되는 화학적 안정성을 갖는 에테르 기반 화합물과 같은 몇 가지 유형의 비친전자성 용매만이 LSB의 주요 전해질 구성 요소로 사용될 수 있다. LSB용 에테르 기반 용매는 비고리형 또는 고리형으로 분류될 수 있다. 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄(EGDME), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TGDME) 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)와 같은 비고리형 에테르 용매는 리튬염과 PS 종의 완전한 용해에 핵심적인 역할을 하며, 이는 황 활용의 증가에 해당한다. 그러나 디옥솔란(DOL)과 같은 제한된 수의 고리형 에테르 용매만이 LSB에 사용되었다. DOL은 아세탈 화학 잔기에 의해 기능화된 5원 고리 구조를 가지고 있으며, 이는 전기화학 반응을 통해 고체 전해질 간기(SEI) 층을 통합함으로써 Li 음극의 계면 안정성을 향상시킬 수 있다. THF와 같이 고리형 에테르를 모방하는 다른 화합물도 보고되었지만 Li 음극의 안정화에 대한 효과는 DOL에 비해 신뢰할 수 없다. 따라서 DOL은 Li 음극을 보호하기 위해 비환형 에테르 용매와 결합된 LSB 전해질의 핵심 구성 요소로만 사용되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2023-0018795호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 DOL(dioxolane)를 대체할 새로운 용매 구성 요소인 1,1-디에톡시에탄(DEE)을 제안한다(도 1). 구조가 유사하게 아세탈 작용기를 포함하는 DOL은 Li 음극 안정화 측면에서 바람직한 거동 때문에 LSB의 전형적인 용매 성분이다. DEE의 화학 구조에도 아세탈 작용기가 포함되어 있는데, 이는 DEE(유사한 작용기를 가짐)가 Li 음극에서 원하지 않는 반응을 억제할 수 있는 적절한 SEI 층을 제공할 것으로 예상된다는 것을 의미한다. 더욱이 DEE는 DOL보다 부피가 크고(DEE는 선형 구조를 갖기 때문에) DEE의 사용으로 PS 용해를 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 예상된다. DEE 함유 전해질의 증가된 점도는 전지 내 PS 종의 무제한 이동을 억제할 수 있기 때문이다. 또한 DEE의 구조는 DME와 같은 추가 주요 용매 구성 요소의 구조와 유사하며 이는 DEE가 두 주요 용매 간의 혼화성에 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 이러한 고려 사항을 바탕으로 DEE-DME 비율을 다양하게 변경하여 전해질을 준비하고 DEE 비율과 전기화학적 성능 간의 상관 관계를 고려하여 포스트모던 분석을 수행하여 LSB에서 DEE의 역할을 규명했다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일실시예에 따르면, 1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질을 제공한다.

[0009] 1,1-디에톡시에탄(DEE) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)은 1:100 ~ 100:1의 부피 비율로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20:80 ~ 80:20의 부피비율로 포함될 수 있다.

[0010] 본 발명의 리튬-황 전지용 전해질은 리튬 이온 전도 특성을 나타내기 위해 사용되는 전해질염으로 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지에 통상적으로 사용 가능한 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0011] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 중에서 적어도 어느 하나 이상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 상기 리튬염의 농도는 전해질의 조성, 리튬염의 용해도, 용해된 리튬염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건 등과 같이 리튬 이차전지 분야에 공지된 여러 요인을 고려하여 적절하게 결정할 수 있다. 일례로, 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 5 M, 구체적으로 0.6 내지 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 내지 1.7 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.1 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 5 M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.

[0013] 상기 전해질에 의하여 형성된 SEI 층은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질에 의하여 형성된 SEI 층에 비하여, Li_2O 의 함량이 감소하고, RCO_3^- 함량 및 C-C 결합 비율이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한 상기 전해질에 의하여 형성된 SEI 층은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질에 의하여 형성된 SEI 층에 비하여, 플루오로카본 또는 불화리튬의 함량이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 전해질을 포함하는 리튬-황 전지의 Li 음극 표면은, 1,1-디에톡시에탄(DEE)이 첨가되지 않은 것에 비하여, 순환 이후 Li 음극 표면이 매끄럽게 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 전해질은 1,1-디에톡시에탄(DEE)의 함량이 증가할수록 점도는 증가하고 이온전도도가 감소하는 것을 특징

으로 한다.

- [0017] 상기 전해질을 포함하는 리튬-황 전지의 Li 음극은, 다이옥솔란(dioxolane) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)만으로 구성된 전해질에 비하여, 순환 이후 Li-S 부가물 형성이 감소하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지용 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 개시한다. 상기 리튬-황 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 및 이들 사이에 개재되는 전해질을 포함하며, 상기 전해질로서 본 개시에 따른 리튬-황 전지용 전해질을 포함한다.
- [0019] 상기 양극 활물질은 황 원소 및 황 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 양극 활물질은 무기 황, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 음극 활물질은 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 양극과 음극 사이에는 추가적으로 분리막이 포함될 수 있으며, 상기 분리막으로는 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질에 대한 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0022] 본 개시에 따른 리튬-황 전지는 형상에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

발명의 효과

- [0023] Li 금속 양극용 표면 안정화 공용매인 DEE가 제안되었으며 전기화학적 성능이 평가되었다. DEE의 양이 증가함에 따라 전해질의 전체 이온 전도도가 점차 감소했지만 약 5.2 mS cm^{-1} 의 특정 수준의 이온 전도성이 여전히 달성될 수 있으므로 50% 미만의 DEE 양이 LSB와 호환되는 것으로 보인다. Li 음극에서 DEE가 포함된 유기/무기 기반 SEI 층의 전기화학적 환원은 DEE 구조의 아세탈 작용기 감소의 결과이다. DEE를 포함하는 Li/Li 대칭 셀은 안정적인 사이클링 동작을 보이는 반면, DOL을 포함하는 셀은 650시간 후에 급격한 퇴색(fading)을 경험했다. 공용매로서 DEE를 포함하는 LSB 셀은 기본 전해질(49.8%)을 사용하여 순환된 것과 비교하여 향상된 순환 유지(65.0%)를 제공했다. 또한, 50% DEE와 50% DME로 구성된 DEE50은 다른 용매 조성인 DEE20(55.6%) 및 DEE80(63.2%)에 의해 순환된 셀에 비해 가장 높은 순환 유지율을 나타냈다. 주목해야 할 중요한 점은 DEE50이 더 적은 DEE로 구성된 전해질에 비해 전해질의 점도를 증가시켰다는 것이다. 따라서 S/C 음극에서 Li 음극으로의 PS 종의 용해를 억제할 뿐만 아니라 Li 음극의 계면 안정성도 효과적으로 보호했다. 이러한 결과를 바탕으로 LSB의 공용매로서 DEE를 사용하는 것이 전기화학적 성능을 향상시키는 신뢰할 수 있는 방법이라는 결론을 얻었다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 Li-S의 양극과 음극에 대한 DEE 용매의 효과에 대한 개략도이다.
- 도 2는 (a) 용매 함량에 따른 이온 전도도, (b) DOL 기반 및 DEE 기반 전해질의 선형 스위프 전압전류법, (c) DOL 기반 및 (d) DEE 기반 전해질의 전기화학적 전압 분광학 실험 결과를 나타낸다.
- 도 3은 (a) C 1s, (b) O 1s, (c) F 1s에 대한 DOL 및 DEE 용매의 3 XPS 스펙트럼; (d) DOL 및 (e) DEE 용매의 Li-Li 대칭 셀을 나타낸다.
- 도 4는 (a) DOL20 및 (b) DEE50을 기반으로 한 전해질의 순환 전압전류법; (c) 5번째 사이클에서의 잠재적 프로파일 및 (d) 25 °C에서 Li-S의 사이클링 성능 결과를 나타낸다.
- 도 5는 25 °C에서 50회 사이클 후 Li 금속(a) DOL20 및 (b) DEE50의 SEM 이미지; DOL20 및 DEE50에 대한 2주기 후 (c) 및 50주기 후 (d) Li 금속의 EIS 스펙트럼; S 2p에 대한 (e) DOL20 및 (f) DEE50의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 상세히 설명하고자 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 따로 정의하지 않는 경우 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 내용으로 해석되어야 할 것이다.

[0026] 본 명세서의 도면 및 실시예는 통상의 기술자가 본 발명을 쉽게 이해하고 실시하기 위한 것으로 도면 및 실시예에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 내용은 생략될 수 있으며, 본 발명이 도면 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0028] <실시예>

[0029] 주용매 성분으로는 1,2-dimethoxyethane(DME, Aldrich)을 선택하였고, 리튬염으로는 1 M Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI, 동화전해액)과 0.4 M Lithium nitrate(LiNO₃, Aldrich)를 사용하였다. DEE 및 DME 기반 전해질은 부피% 비율 2:8(DEE20), 5:5(DEE50), 8:2(DEE80)를 기준으로 DEE(Aldrich) 및 DME를 적당량 첨가하여 제조하였고, DOL20은 기본전해질로 DOL:DME=2:8(v/v)의 비율로 DOL 및 DME를 혼합하여 제조하였다. 전해질의 이온 전도도는 전도도 측정기(CM-41X, TOA-DKK)를 사용하여 실온에서 측정되었다. 선형 스위프 전압전류법(LSV)은 스테인레스 스틸(작업 전극), Li 금속(상대 전극) 및 Li 금속(기준 전극)으로 구성된 셀을 사용하여 수행되었다. 전지의 전위는 10 mV s⁻¹의 스캔 속도로 2.0에서 0.0 V(대 Li/Li⁺)까지 스캔되었다. 전기화학적 전압 분광법(EVS)을 위해 Cu(작업 전극), Li 금속(상대 전극) 및 Li 금속(기준 전극)을 사용하여 셀을 조립했다. 전압은 2.6 V에서 0.0 V(Li/Li⁺ 대비)에서 10 mV씩 10분 동안 스위핑되었으며 추가로 10분의 휴식 시간이 있었다. Li/Li 대비 셀의 사이클링 거동은 다음과 같이 설명되었다. 셀은 2회 사이클 동안 0.1 mA cm⁻²에서 충전 및 방전되었으며, 이어서 650시간동안 0.5 mA cm⁻²에서 충전 및 방전되었다.

[0030] LSB 캐소드는 다음과 같이 제조되었다. 원소 황(Aldrich)과 탄소(Toyo Tanso)를 4.8:1의 중량비로 혼합하고 155 °C에서 8시간 동안 유지했다. 그 후, S/C 양극 복합재, 탄소전도제, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF, Aldrich)를 1-Methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Aldrich)에 2시간 동안 분산시켰다. 생성된 슬러리를 Al 호일 위에 캐스팅하고 60 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. S/C 음극의 로딩 밀도는 약 1.45 mg cm⁻²였다. 셀은 S/C 양극, Li 음극, 분리막 및 전해질을 사용하여 조립되었다. 전해질의 양은 15 μL로 고정되었다. 순환 전압전류법(CV) 테스트는 0.1 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 셀을 3.0 V에서 1.5 V(Li/Li⁺ 대비)로 순환시켜 수행되었다. 사이클링 거동의 경우, 셀을 2사이클(1.0 C = 1,000 mA · g⁻¹) 동안 0.1 C에서 방전/충전한 후, 사이클 속도를 150사이클 동안 0.3 C로 증가시켰다. 모든 실험은 실온에서 수행되었다. 사이클링 후, 순환된 Li 음극을 회수하고 주사 전자 현미경(SEM, JSM-7800F, JEOL) 및 XPS를 사용하여 분석했다. 저항은 5 mV의 진폭으로 100 kHz ~ 1 Hz의 주파수 범위에서 전위차계(Biologics)를 사용하여 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 분석되었다. 순환된 Li 음극의 표면은 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Scientific)을 사용하여 분석되었다.

[0032] <실험 결과>

[0033] 전해질의 이온 전도도 측정(도 2a)은 기본 전해질(DOL20)의 이온 전도도가 10.3 mS cm⁻¹임을 나타낸다. DOL을 DEE로 대체하면 이온 전도도가 7.8 mS cm⁻¹(DEE20)로 약간 감소한다. 더욱이, DEE 함량의 점진적인 증가는 DEE80에서 이온 전도도가 2.4 mS cm⁻¹로 감소하는 결과를 가져왔다. 이는 cyclic DOL에 비해 DEE의 더 큰(선형) 구조에 기인할 수 있다. 따라서 DEE의 통합은 전해질의 점도를 증가시켜 이온 전도도를 낮출 수 있다(LSB에서 S 활성 물질의 낮은 활용도). 그러나 DEE의 적절한 양(50% 미만으로 생각됨)은 이온 전도도를 크게 감소시키지 않지만 사이클링 시 PS의 용해를 효과적으로 방지한다. 이는 전해질의 점도가 PS 종의 무제한 이동을 억제하여 셀의 사이클링 유지율을 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0034] DEE의 전기화학적 거동은 LSV 및 EVS를 사용하여 설명되었다(도 2b 및 2c). LSV 결과는 기본 전해질에 대한 1.44 V(Li/Li⁺ 대비)의 환원 전류로 특징지어지며, 이러한 전류는 Li 음극에서 SEI 층을 형성하는 과정과 관련된 DOL의 감소에 기인한다. 대조적으로, DEE 함유 전해질은 1.28 V(Li/Li⁺ 대비)에서 환원 전류를 나타냈다. 이는 DOL과 DEE가 양극 분극 시 Li 음극의 경계면에서 전기화학적으로 분해될 수 있음을 나타낸다. 그러나 이들 두 가지 용매는 Li 음극에서 서로 다른 유형의 SEI 층을 형성한다. EVS 결과에서도 유사한 동작이 관찰되었다. 기본 전해질에서 전해질의 환원 분해는 1.6 V(vs. Li/Li⁺)에서 시작되어 전위가 1.2 V(vs. Li/Li⁺)로 감소할

때까지 지속되었다. 그러나 DOL 함유 전해질은 1.25 V(Li/Li⁺ 대비) 근처에서 상대적으로 급격한 환원 분해를 겪었으며, 이는 DOL이 분해되면 SEI 층이 원하지 않는 반응을 신속하게 안정화한다는 것을 나타낸다.

[0035] 사전 순환된 Li 음극은 XPS를 사용하여 분석되어 SEI 층의 주요 화학 성분을 식별했다(도 3a-3c). Li₂O는 전극 계면에서 Li⁺ 이동을 방해하는 Li⁺ 절연체로 간주된다. 이에 반해, DEE 기반 전해질의 경우, Li 음극의 Li₂O 함량이 DOL 기반 전해질의 경우보다 낮았으며, 이는 절연성이 낮은 Li₂O가 SEI 층으로 구성되었음을 나타낸다. DEE 기반 전해질의 290.1 eV에서 RCO₃⁻ 및 285.0 eV에서 C-C에 해당하는 탄소 중 형태의 탄소 함량은 순환 전용 DOL 기반 전해질보다 높았다. 이러한 탄소종은 장기간의 사이클링 성능을 위해 SEI 층의 내구성을 향상시키는 유연한 구성 요소로 간주된다. 또한 DEE 기반 전해질은 DOL 기반 전해질 단독보다 플루오로카본(687.9 eV 및 689.8 eV) 및 불화리튬(685.4 eV)과 같은 불소 종의 비율이 더 높았다. 이러한 불소 종은 사이클링 시 전해질 분해를 방지하는 SEI 층의 효과적인 구성 요소로 간주된다. 여기서, 불소종은 전해질 내 TFSI 음이온의 분해에서 유래했을 가능성이 가장 높다는 점에 주목하는 것이 중요하다. 이는 TFSI의 분해가 잘 인식되지 않았음에도 불구하고 TFSI 음이온이 분해되더라도 Li 음극에서 전기화학 반응에 의해 SEI 층 형성에 참여할 수 있음을 나타낸다. 이는 DEE가 Li 음극에서 사이클링 시 TFSI의 전기화학적 반응을 가속화할 수 있음을 나타낸다. XPS 분석을 통해 DEE는 Li₂O 함량이 낮지만 Li 음극을 안정화시키는 역할을 하는 탄소 및 불소 기반 기능이 풍부한 SEI 층을 형성한다는 결론을 내렸다.

[0036] DEE 유래 SEI 층의 성능은 Li/Li 대칭 셀의 순환 동작을 조사하여 평가되었다(도 3d-3e). 사이클링 거동 평가에서 LiNO₃(LSB용 표면 안정화 첨가제라고도 함)를 제외하여 개별 용매의 효과를 검증했다. 높은 분극을 포함한 고장 거동은 650시간 후에 DOL 함유 전해질에서 관찰되었다. 대조적으로, DEE 함유 전해질을 사용한 셀은 650시간 후에도 안정적인 사이클링을 나타냈는데, 이는 DEE가 Li 음극에 대해 향상된 계면 안정성을 제공한다는 것을 나타낸다.

[0037] DEE 함유 용매의 순환 거동은 CV를 사용하여 조사되었다(도 4a 및 4b). DEE 함유 전해질은 전해질의 낮은 이온 전도성으로 인해 CV 사이클링 동안 약간 낮은 환원 및 산화 전류를 나타냈지만,

[0038] 개별 방전/충전 피크는 순서가 높은 PS와 열악한 PS의 형성에 해당하며 그 가역적 반응은 일반적으로 일반적으로 2.26 V(vs. Li/Li⁺), 1.98 V(vs. Li/Li⁺) 및 2.4 V(vs. Li/Li⁺)에서 관찰되었다 이는 S 활성종의 가역적 전기화학 반응이 DEE 기반 전해질에서 만족스럽게 진행됨을 나타낸다. 따라서 전해질 성분으로서 DEE는 LSB와 호환된다.

[0039] DEE 기반 전해질의 순환 거동이 특성화되었다(도 4c 및 4d). 동일한 프로파일은 모든 전해질이 동일한 초기 방전/충전 거동을 가짐을 나타낸다. 그러나 초기 방전 비용량은 전해질의 구성에 따라 달라진다; 전해질 내 DEE 양이 증가함에 따라 방전 비용량(discharge specific capacity)이 감소함(기준선: 830.0 mA h g⁻¹, DEE20: 827.0 mA h g⁻¹, DEE50: 730.1 mA h g⁻¹ 및 DEE80: 633.7 mA h g⁻¹). 이온 전도도는 전지에서 활성 S 종의 활용에 영향을 미치므로 기본 전해질과 비교하여 DEE-제어 전해질의 초기 방전 비용량이 감소한다. 사이클링 거동 측면에서 기본 전해질을 갖춘 셀은 사이클링 유지율이 급격히 감소하여 150사이클 후에 49.8%를 유지했다. 대조적으로, DEE-제어 전해질을 사용하는 셀은 150회 주기 후에 개선된 사이클링 동작을 나타냈다. DEE20, DEE50 및 DEE80은 각각 55.6%, 65.0% 및 63.2%의 사이클링 유지율을 나타냈다. 주목해야 할 중요한 점은 DEE50이 가장 높은 사이클링 유지력을 제공했다는 것이다. DEE50의 이온 전도도는 DEE20보다 낮지만 DEE50의 물리적 거동은 셀 내 PS 종의 자유 용해를 방지하여 LSB의 순환 거동을 개선하는 데 바람직하다. 이는 이온 전도성(활성 S 종의 활용)과 점도(PS 용해 억제) 사이의 전해질 성능 균형을 유지하는 것이 LSB의 성능을 최적화하는 데 중요하다는 것을 의미한다.

[0040] LSB에서 DEE 공용매의 효과는 SEM을 사용하여 순환된 Li 음극을 검사하여 결정되었다(도 5a 및 5b). 기본 전해질로부터 회수된 순환된 Li 음극의 전체 표면은 심하게 분해된 부가물 및 수지상 Li로 인해 불규칙했다. 이에 비해, DEE50으로 순환된 Li 음극은 균일한 형태로 매끄럽게 나타난다. 사이클링 전후의 셀에 대한 후속 EIS 분석은 Li 음극 인터페이스에 대한 DEE 공용매의 안정화 효과도 뒷받침했다(도 5c 및 5d).

[0041] 사이클링 전, DEE 공용매를 사용한 셀의 Rs 값이 약간 높았음에도 불구하고 각 셀은 유사한 EIS 곡선을 나타냈는데, 이는 전해질의 이온 전도도가 더 낮다는 것을 의미한다. 그러나 전지의 저항은 현저하게 달랐다; 기준 전

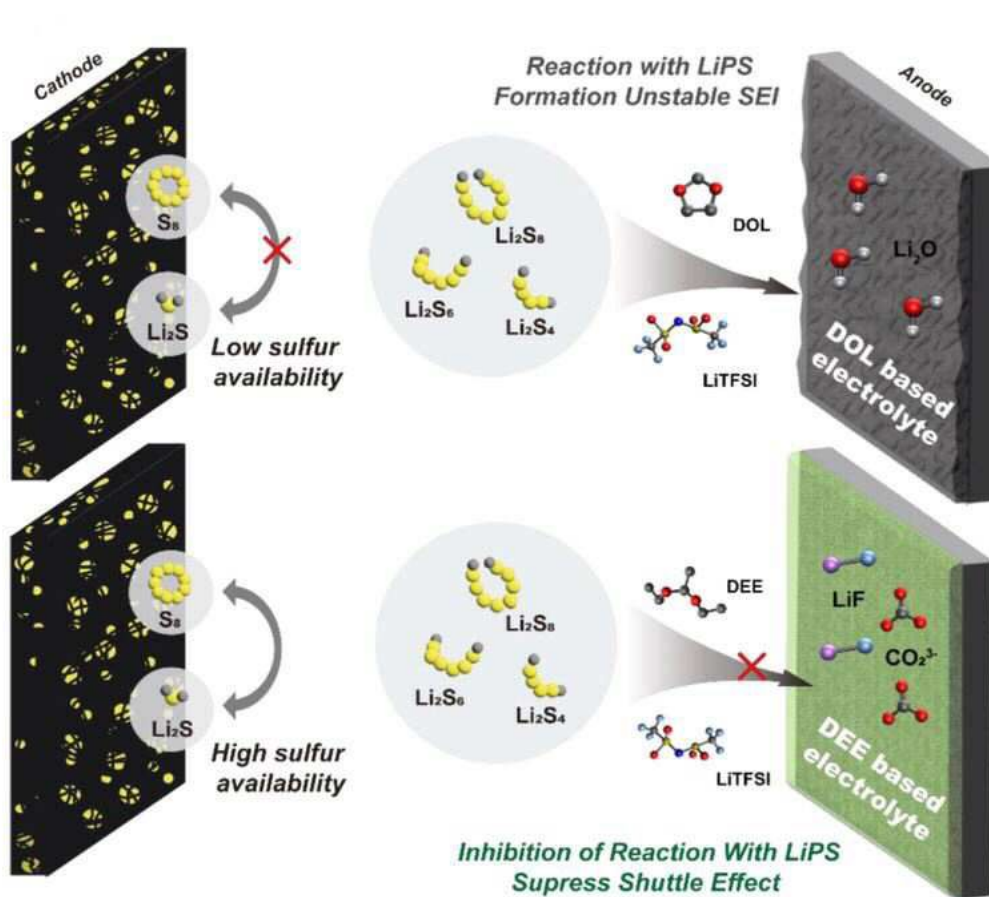
해질을 사용한 전지의 내부 저항($84.0\ \Omega$)은 공용매로서 DEE를 사용한 전지의 내부 저항($74.0\ \Omega$)보다 훨씬 높았다. 순환된 Li 음극의 XPS 분석은 이러한 순환 후 분석과 일치한다(도 5e-5f). 모든 순환된 Li 음극은 양극 및 PS 중의 Li에 의해 형성된 원치 않는 부가물과 관련된 공통 화학 성분을 가지고 있다.

[0042]

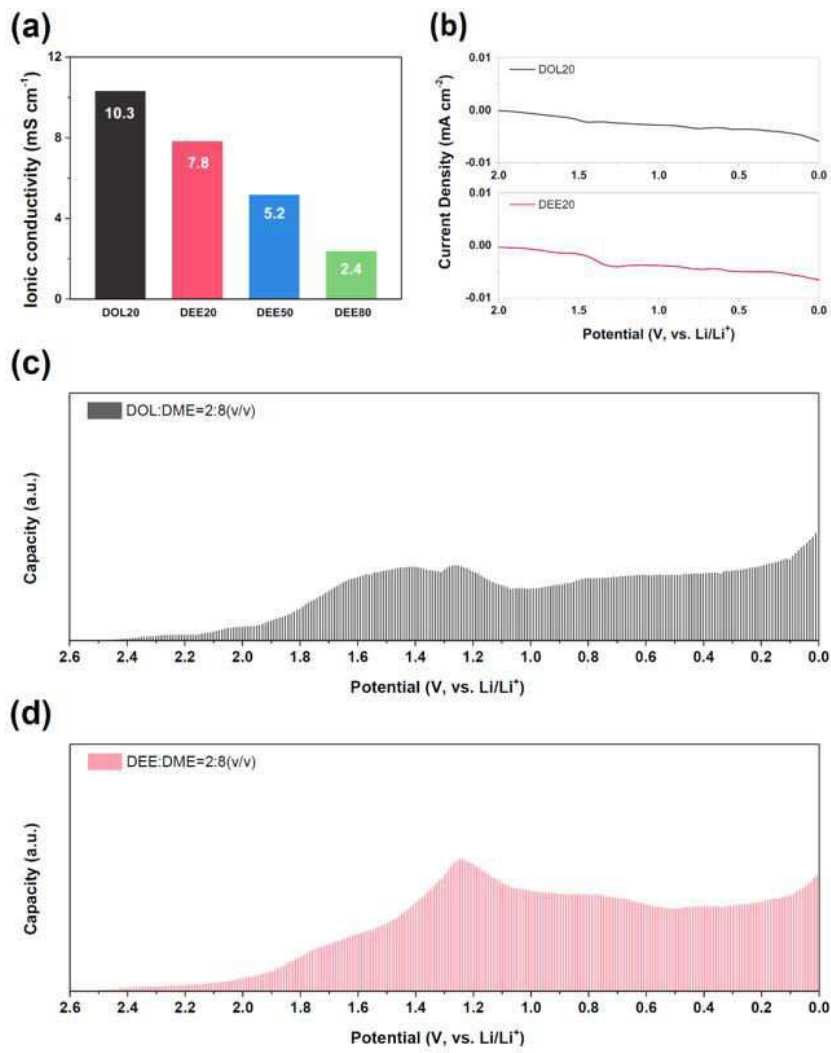
S 2p 스펙트럼은 RSO_3 ($170.3\ \text{eV}$), RSO_2^- ($168.3\ \text{eV}$), Li_xSO_y ($166.8\ \text{eV}$), 원소 S($164.5\ \text{eV}$), Li_2S_x ($163.1\ \text{eV}$), Li_2S_2 ($161.8\ \text{eV}$) 및 Li_2S ($160.4\ \text{eV}$)와 같은 종의 형성을 보여주었다. PS는 필연적으로 LSB의 전해질에 용해되기 때문이다. 그러나 DOL 기반 전해질과 DEE 기반 전해질 간에는 상당한 차이가 눈에 띄었다; DEE 공용매를 사용하는 셀에서 회수된 Li 음극에는 원하지 않는 황 기반 부가물이 더 적게 포함되어 있는 반면, DOL 기반 전해질을 사용하는 셀의 Li 음극은 사이클링 후 이러한 부가물의 조성이 상대적으로 높다. 이는 DEE 공용매가 더 안정적인 SEI 층을 제공하기 때문에 Li 음극과 PS 중 사이의 심각한 기생 반응이 방지된다는 것을 나타낸다. 이는 DEE 기반 전해질을 사용하는 LSB의 사이클링 동작이 개선되었음을 확인한다.

도면

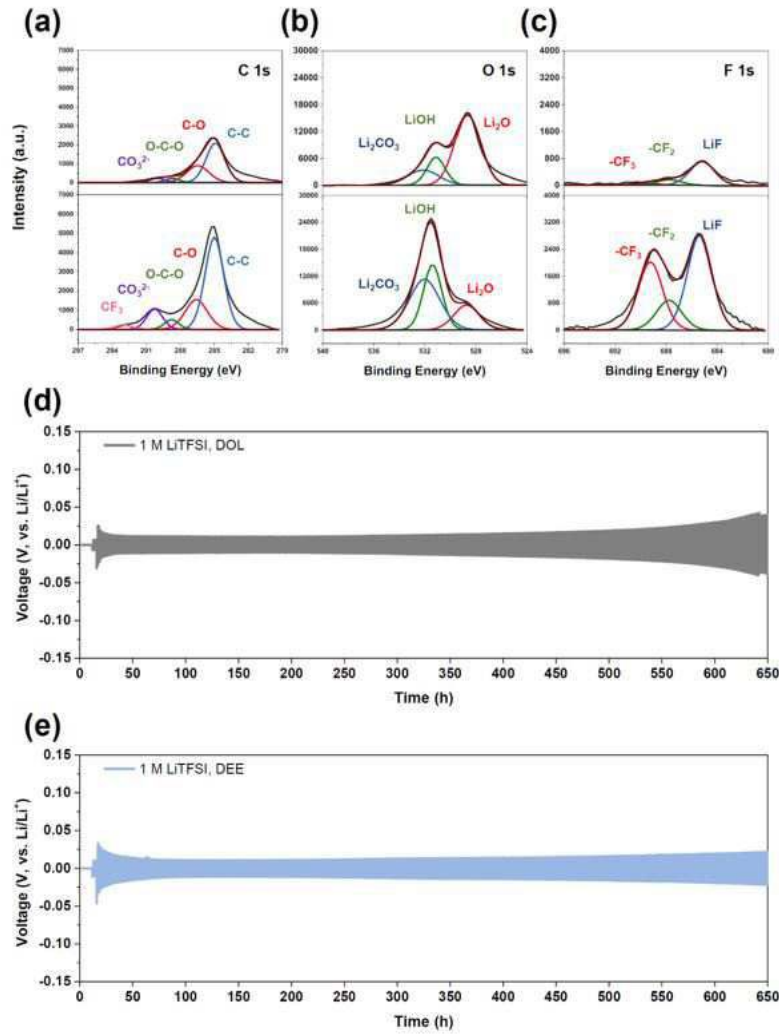
도면1



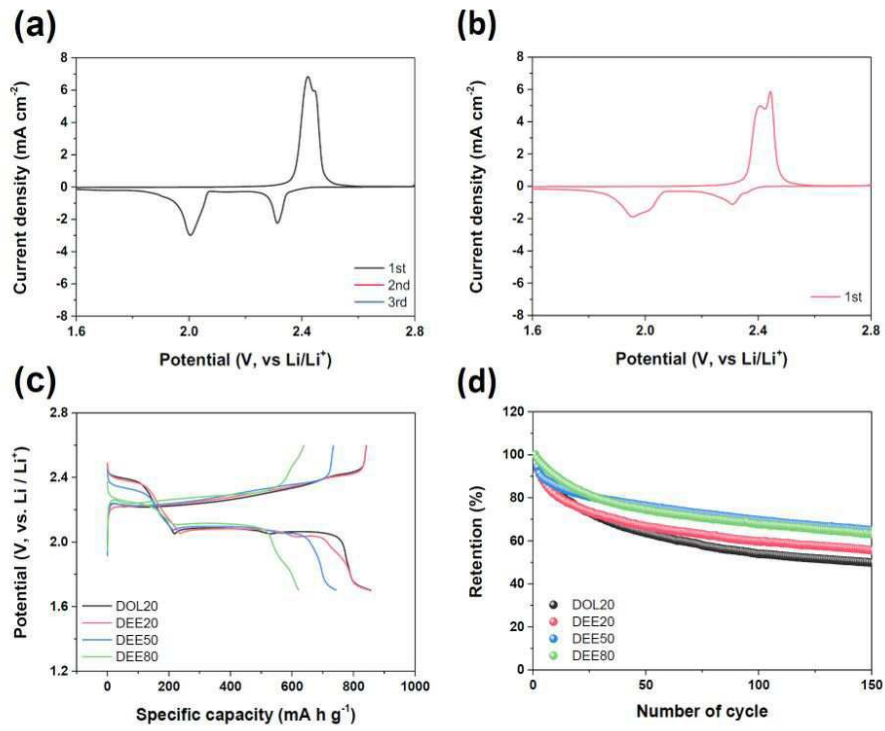
도면2



도면3



도면4



도면5

