(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0038991
(43) 공개일자 2023년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0121772
(22) 출원일자 2021년09월13일
심사청구일자 2021년09월13일

(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
성민지
경기도 부천시 조마루로 135
(74) 대리인
차준용

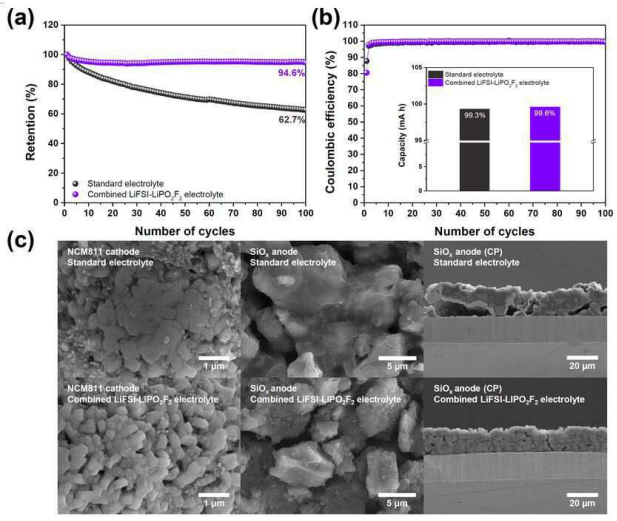
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **리튬비스(플루오로설포닐)이미드와 리튬 디플루오로인산을 포함하는 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명에서는 SiO_x 음극 및 니켈이 풍부한 NCM 양극으로 구성된 셀에 적용할 수 있는 리튬비스(플루오로메탄설포닐)이미드(lithium bis(fluoromethanesulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)을 결합한 효과적인 전해질 첨가제를 제안한다. 그 결과 LiFSI와 $LiPO_2F_2$를 결합한 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 보존율(94.6%)이 향상된 반면, 표준 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 성능(62.7%)이 급속도로 페이딩되는 것으로 나타났다. 추가적인 체계적 스펙트럼 분석 결과는 음극 및 양극의 원하지 않는 표면 반응성을 억제하여 사이클링 보존을 개선하는 제안된 조합의 효과를 뒷받침한다. 이는 높은 에너지 밀도 기반 포스트 LIB를 위한 효과적인 전해질 조합을 개발하는 방법을 의미한다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345315677
과제번호 2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구소지원사업
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2026.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415172974
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 1/3
과제수행기관명 대주전자재료(주)
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711107278
과제번호 2019R1C1C1002249
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 불소 제거 기능성 유기 분자를 이용한 고에너지밀도 기반 이차전지 전극/전해액 계면 안정화 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극; 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층은 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하며,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,

상기 첨가제는 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극은 SiO_x ($0 < x \leq 2$)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)는 상기 음극 표면에 LiF를 포함하는 고체 전해질 중간상(Solid Electrolyte Interphase, SEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)는 상기 양극 표면에 AlF_3 를 포함하는 양극 전해질 중간상(cathode-electrolyte interphases, CEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)은 결합된 형태인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬비스(플루오로설포닐)이미드와 리튬 디플루오로인산을 포함하는 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 배터리(LIB)는 지난 수십 년 동안 소형에서 대형 기기에 이르기까지 가장 유망한 에너지원으로 여겨져 왔다. 최근 몇 년 동안 LIB는 전기 자동차에 가장 일반적으로 사용되는 주 전원 공급 장치로 간주되어 왔으며, 따라서 LIB의 에너지 밀도를 높여야 할 필요성도 빠르게 증가하고 있다. LIB의 에너지 밀도를 높이기 위한 많은 접근법이 있다. 한 가지 단순하고 효과적인 접근법은 셀의 에너지 밀도가 이러한 요소에 비례하기 때문에 셀에 높은 비용량과 높은 전압을 제공할 수 있는 고급 전극 재료를 찾는 것이다. 이러한 LIB 적용 규격을 충족하기 위해 수많은 종류의 첨단 전극 소재를 집중적으로 연구해 왔다.

[0003] 음극 재료 중에서 SiO_x는 기존 음극 재료인 흑연보다 훨씬 큰 비용량을 제공할 수 있기 때문에 차세대 LIBs의 유망한 음극 후보로 널리 주목을 받고 있다. 이는 SiO_x의 본질적인 전기화학적 특성에 기인한다. 즉, 전기화학적 전하 방전 반응 중 변환 반응에 의해 Li^+ 종을 저장할 수 있기 때문에, 훨씬 더 많은 활성 종(Si)이 전기화학적 반응에 참여할 수 있으며, 이론적으로 더 높은 비용량으로 이어질 수 있다. 그러나 실제로는 SiO_x의 극도의 부피 확장 및 수축에도 반복적인 전기화학적 사이클링이 수반되며, 이러한 기계적 스트레스는 활성종의 미분화로 심각한 전극 피로를 유발한다. 일단 SiO_x가 셀에서 미분화되면, 일부는 전기 접촉을 상실하고 가역적인 전기화학적 반응에 전혀 참여하지 않기 때문에 셀에서 전기화학적 고립이 되어 셀의 주기 성능이 저하된다. 또한, 미분화된 SiO_x의 새로운 표면에서 지속적인 전해질 분해가 일어나 셀의 내부 저항이 증가함에 따라 셀의 사이클링 성능이 저하된다. 이는 SiO_x 음극의 안정적인 사이클링을 달성하기 위해 전기화학적 충전-방전 프로세스에서 SiO_x의 극도의 부피 확장 및 수축과 그에 따른 거동을 잘 제어해야 함을 의미한다.

[0004] 이런 점에서 지난 수년간 SiO_x의 전기화학적 성능 향상을 위한 많은 시도가 이루어져 왔다. 일반적으로 시도되는 접근법 중 하나는 반복 사이클링으로 인한 기계적 응력을 효과적으로 감소시키는 나노 도메인 또는 1차원 SiO_x 입자의 사용과 같은 SiO_x 물질의 도메인 크기와 모양을 제어하는 것이다. 최근에는 불화 에틸렌 탄산(FEC), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드(LiTFSI), 비닐렌 탄산(VC), 알콕시실란 등 많은 종류의 전해질 첨가제도 활발하게 연구되고 있으며, 이러한 첨가제는 Si 기반 음극 재료 표면에 고체 전해질 중간상(SEI)을 기계적으로 더 잘 형성함으로써 전극 피로를 효과적으로 완화시킬 수 있다. 이러한 접근방식은 원하지 않는 표면 반응을 억제하는 중요한 통찰력 중 하나가 SiO_x 표면에 기계적으로 개선된 SEI 층(LiF 및 LiF 유사 SEI 층 등)을 도입하면 SiO_x의 추가 미분화를 억제할 수 있다는 것을 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0086838호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 실리콘옥사이드(SiO_x)가 리튬이온전지(LIB)의 첨단 음극재로서 주목받는 이유는 높은 비용량 때문이다. 그럼에도

불구하고 SiO_x 음극재 사용에는 결정적인 제약이 있다. 즉, 전기화학적 공정에서 발생하는 광범위한 미분화(pulverization)는 새로 노출된 SiO_x 음극 표면에서 전해액이 지속적으로 분해됨에 따라 내부 저항을 증가시킨다.

[0007] 본 발명에서는 SiO_x 음극재의 전기화학적 성능 향상을 위한 효율적인 전해질 첨가제로 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)를 제안한다. 일반적으로 연구되는 유기 전해질 첨가물과 대조적으로, LiFSI는 무기 화학 성분으로 구성된 SEI 층을 만들 수 있으며, 이는 전기화학적 환원 과정을 통해 SEI 층의 기계적 특성을 증가시킬 수 있다. 이는 LiFSI를 사용하는 것이 SiO_x 기반 셀의 주기 성능을 개선하는 바람직한 대안 방법임을 의미한다.

[0008] 그러나, LiFSI의 매우 부식성이 강한 특성으로 인해 LiFSI가 셀에 사용될 경우 일반적으로 양극 전류 컬렉터(Al)의 심각한 부식을 일으켜 사이클링에 실패하게 된다. 이는 LiFSI를 셀 내에서 단독으로 사용하는 것이 어렵다는 것을 강하게 시사하며, 따라서 LiFSI의 부식성을 효과적으로 관리할 수 있는 또 다른 조합적 대안적 접근법이 수반되어야 한다.

[0009] 이러한 이유로 본 발명에서는 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)을 셀 내 Al 전류 컬렉터의 부식을 억제하기 위해 추가의 전해질 첨가제로 사용하였으며, Al 전류 컬렉터에 강력한 AlF_3 기반 패시브 필름을 만들 수 있다. $LiPO_2F_2$가 Al 전류 컬렉터에 강력한 보호층을 만들면 LiFSI에 의해 트리거되는 Al 전류 컬렉터의 부식을 효과적으로 억제할 수 있을 것으로 예상되었다. 또한 SiO_x 음극 표면에 기계적으로 개선된 SEI 층을 내장하여 SiO_x/Ni-rich NCM 기반 LIB의 전기화학적 성능을 종합적으로 개선하여 SiO_x의 사이클 성능이 향상될 것으로 기대하였다. 이러한 전략을 바탕으로 SiO_x 음극 및 Ni-rich NCM 양극에 대한 각 첨가제의 효과를 체계적으로 설명하고 최적화를 시연하며 관련 메커니즘을 명확히 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 SiO_x 음극 및 니켈이 풍부한 NCM 양극으로 구성된 셀에 적용할 수 있는 리튬비스(플루오로메탄설포닐)이미드(lithium bis(fluoromethanesulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)을 결합한 효과적인 전해질 첨가제를 제안한다. LiFSI는 SiO_x 음극의 기계적 변형을 완화할 수 있는 안정적인 LiF 기반 고체 전해질 중간상(solid-electrolyte interphases, SEI)을 만들기 때문에 SiO_x 음극의 안정적인 사이클링이 가능하다. 반면, $LiPO_2F_2$는 양극에서 LiFSI의 전기화학적 반응으로 촉발되는 원치 않는 부식 반응을 효과적으로 억제하는데, 이는 또한 전기화학적 반응을 통해 Al 전류 컬렉터 표면에 안정적인 양극 전해질 중간상(cathode-electrolyte interphases, CEI) 층을 만들기 때문이다.

[0011] 그 결과 LiFSI와 $LiPO_2F_2$를 결합한 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 보존율(94.6%)이 향상된 반면, 표준 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 성능(62.7%)이 급속도로 페이딩되는 것으로 나타났다. 추가적인 체계적 스펙트럼 분석 결과는 음극 및 양극의 원하지 않는 표면 반응성을 억제하여 사이클링 보존을 개선하는 제안된 조합의 효과를 뒷받침한다. 이는 높은 에너지 밀도 기반 포스트 LIB를 위한 효과적인 전해질 조합을 개발하는 방법을 의미한다.

[0012] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며, 상기 전해질층은 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하며, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고, 상기 첨가제는 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0013] 상기 음극은 SiO_x ($0 < x \leq 2$)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)는 상기 음극 표면에 LiF를 포함하는 고체 전해질 중간상(Solid Electrolyte Interphase, SEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)는 상기 양극 표면에 AlF_3 를 포함하는 양극 전해질 중간상(cathode-electrolyte interphases, CEI) 층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)와 리튬 디플루오로인산(lithium difluorophosphate, $LiPO_2F_2$)은 결합된 형태인 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] SiO_x 음극재의 열악한 인터페이스 안정성을 개선하기 위해, 전기화학적 반응을 통해 SiO_x 음극 표면에 효과적인 SEI 층을 만드는 LiFSI 기반 전해질 조합을 개발하였다. 전해질 첨가제로 LiFSI를 사용하면 SiO_x 음극 재료의 사이클링 보존이 개선될 수 있다. 그러나 Al 전류 컬렉터(양극)에 대한 부식성이 매우 높은 효과는 전해질에 LiFSI만 사용하는 데 있어 매우 큰 장애물이 된다. 이 문제를 해결하기 위해 전해질에 부식 방지 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 추가로 사용하였는데, $LiPO_2F_2$는 전기화학적 산화를 통해 Al 전류 컬렉터 표면에 안정화 층(passivation layer)을 생성하기 때문에 Al 전류 컬렉터의 부식을 효과적으로 제거할 수 있다. 따라서 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 사이클링한 셀은 표준 전해질로 사이클링한 셀보다 더 나은 사이클링 보존 상태를 보였다. 추가적인 체계적 분광학적 결과는 제안된 조합이 효과적으로 사이클링 보존을 개선하여 음극 및 양극의 원하지 않는 표면 반응성을 차단한다는 것을 확인하였다. 이러한 발견은 높은 에너지 밀도 기반 포스트 LIB를 위한 효과적인 전해질 조합을 개발하는 방법임을 의미한다.

[0020] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, LiFSI와 $LiPO_2F_2$를 결합한 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 보존율(94.6%)이 향상된 반면, 표준 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 성능(62.7%)이 급속도로 페이딩되는 것으로 나타났다. 추가적인 체계적 스펙트럼 분석 결과는 음극 및 양극의 원하지 않는 표면 반응성을 억제하여 사이클링 보존을 개선하는 제안된 조합의 효과를 뒷받침한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 표준 전해질(검은색)과 LiFSI 첨가제를 함유한 전해질(빨간색)을 사이클링한 SiO_x 하프 셀의 (a) 사이클링 보존, (b) 쿨롱 효율성(평균 쿨롱 효율성) 및 (c) 표준 전해질과 (d) LiFSI 첨가제를 함유한 전해질로 사이클링한 회수된 SiO_x 음극에 대한 단면 SEM 이미지, (e) 사이클링된 SiO_x 음극에 대한 XPS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 2는 (a) NCM811 양극과 초기 사이클에서 LiFSI 첨가제를 함유한 전해질로 사이클링된 셀의 전위, (b) LSV 테스트 후 회수된 NCM811 양극의 표면 형태학 및 (c) 표준 전해질 및 (d) LiFSI 첨가제가 포함된 전해질의 선형 스위프 전압 측정(삽입: LSV 테스트 후 Al 전류 컬렉터에 대한 SEM 이미지)를 나타내는 도면이다.

도 3은 (a) 표준 전해질(검은색)과 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질(보라색)에 의해 제어되는 NCM811 양극의 사이클링 성능, (b) 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질과 사이클링한 후 회수된 NCM811 양극의 표면 형태학 및 (c) $LiPO_2F_2$ 첨가제가 포함된 전해질과 (d) 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질의 선형 스위프 전압 측정(삽입: LSV 테스트 후 Al 전류 수집기에 대한 SEM 이미지)를 나타내는 도면이다.

도 4는 표준 전해질과 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질(검은색: 표준 전해질 및 보라색: 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질)로 처리된 셀의 (a) 주기 보존 상태, (b) 쿨롱 효율성, 및 (c) 표준 전해질과 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 사이클링된 NCM811 양극 및 SiO_x 음극에 대한 SEM 및 단면 이미지를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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.

[0024] **실험**

[0025] SiO_x 음극은 다음과 같이 준비되었다. SiO_x(대주), 폴리(아크릴산)(MW: 45만, 시그마-알드리치), 탄소전도제(Super P) 혼합물이 80:10:10 중량비로 물에 분산되고, 1시간 동안 미세하게 교반했다. 그 결과 나온 음극 슬러리는 Cu 전류 컬렉터에 코팅하고 120℃에서 1시간 동안 건조시킨 후 진공 오븐에서 110℃에서 12시간 동안 건조시켰다. NCM811 양극의 경우 NCM811(에코프로), 폴리(불화비닐리덴)(쿠레하), 탄소(Super P)의 혼합물이 N-메틸피롤리돈(Sigma-Aldrich)에 90:5:5 중량비로 분산되어 3시간 동안 저어주었다. 그 후, 슬러리를 Al 전류 컬렉터에 코팅하고 그 결과 NCM811 양극은 120℃에서 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. SiO_x 음극 및 NCM811 양극의 하중 밀도는 2.0 ± 0.2 mg cm^{-2} 및 9.2 ± 0.6 mg cm^{-2}였다. CR 2032 코인셀 배터리는 리튬 금속(반전지용)과 분리막, 전해질 등을 이용해 전극(SiO_x 음극, NCM811 양극)을 준비, 조립했다. 표준 전해질은 탄산 에틸렌과 탄산 에틸 메틸(1:2 v/v%)에 1.0 M 리튬 헥사플루오르인산($LiPF_6$, 동화 전해질)으로 구성됐다.

[0026] 그런 다음 표준 전해질에 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI, Chunbochem)와 리튬 디플루오로인산($LiPO_2F_2$, Chunbochem)을 첨가했다. 반전지 테스트의 경우, 셀은 두 사이클(형성 단계) 동안 0.2 C, 후속 사이클에서는 1.0 C의 속도로 충전 및 방전되었다. SiO_x 음극의 전위 범위는 1.5V(vs. Li/Li^+)에서 0.01V(vs. Li/Li^+), NCM811 양극은 3.0V(vs. Li/Li^+)에서 4.3V(vs. Li/Li^+)였다. 풀셀 테스트의 경우, 두 초기 주기(형성 단계) 동안 0.2 C에서, 100 주기 동안 1.0 C에서 셀을 3.0V에서 4.3V까지 충전 및 방전했다.

[0027] 사이클링 후 Ar이 채워진 글로브 박스에서 셀을 분해하고, 사이클링한 전극을 디메틸 탄산염으로 세척했다. 사이클링 후 표면 거동은 단면 연마기(CP, IB-09020CP, JEOL)로 전자현미경(FE-SEM, EDS-7800F, JEOL)을 스캔해 분석했다. 전극 화학성분 변화는 X선 광전자 분광법(XPS, PHI 5000 Versa Probe II, ULVAC-PHI 5000 Versa Probe, Phi(Φ))으로 분석하였다. 조사된 전해질의 부식 특성은 다음과 같이 선형 스위프 전압계(LSV)를 사용하여 분석되었다. 3-전극 셀은 Al(작동 전극)과 Li metal(카운터 전극과 기준 전극)을 결합하여 조립하였으며, 0.1 mV s^{-1}의 스캔 속도로 3.0~4.6V(vs. Li/Li^+) 범위에서 스캔하였다.

[0029] **결과 및 토의**

[0030] 도 1(a)는 표준 전해질과 LiFSI 첨가제가 포함된 전해질로 처리된 셀의 주기 보존 상태를 나타낸다. LiFSI 첨가제가 함유된 전해질 셀은 표준 전해질(1382.8 mAh g^{-1})과 함께 사이클링한 셀에 비해 비용량(1518.0 mAh g^{-1})이 증가했는데, 이는 LiFSI 첨가물이 SiO_x 음극에 안정적인 SEI 층을 만들 수 있기 때문이다. 이들의 사이클 동작은 LiFSI 첨가제의 존재 여부에 따라 상당히 달라졌다. 정확히 말하면 표준 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 보존의 급속한 페이딩 현상을 보였으며, 50 사이클 이후 보존의 45.9% 만 관찰되었다. 반면 LiFSI 첨가제를 사용하여 사이클링한 셀은 매우 안정적인 사이클링을 보였으며, 50 사이클(82.4%) 이후에도 셀 보존율이 높게 유지되었다. 표준 전해질을 사용하여 사이클링된 셀의 평균 쿨롱 효율(도 1(b))은 98.0%였으며, 이는 각 사이클에서 평균 2.00%의 활성 종 손실이 발생했음을 의미한다. 그러나 LiFSI 첨가제가 함유된 전해질로 사이클링한 셀은 평균 쿨롱 효율이 99.2%에 달해 전기화학적 충전-방전 과정에서 원치 않는 반응이 잘 제어되고 있는 것으로 나타났다.

[0031] 사이클된 단면 SiO_x 음극에 대하여 추가로 진행된 ex-situ SEM 분석이 이러한 설명을 뒷받침했다. 도 1(c)와 1(d)에서 볼 수 있듯이 표준 전해질 사용 사이클에서 음극의 유의한 팽창(25.9%)으로 인한 다량의 미분화 SiO_x가 관찰되었다. 이는 SiO_x의 급격한 부피의 확장 및 축소를 제어하지 못했기 때문이다. LiFSI 첨가제가 함유된 전해질로 사이클링한 셀에서도 유사한 거동이 관찰되었지만, 음극 팽창 시 형성된 내부 균열은 상대적으로 적었고(12.6%) 표준 전해질로 사이클링한 셀에서는 내부 균열이 훨씬 더 많이 발생하였다. XPS 결과(도 1(e))에서는 LiFSI 첨가제를 사용하여 사이클링된 SiO_x 음극에 대한 내인성 피크를 관찰했다. 특히, 분해된 전해질의 부가물이 일반적으로 C 1s 및 F 1s 스펙트럼에서 관찰되었다. 그러나 LiF와 관련된 피크 강도는 LiFSI 첨가제가 없는 경우보다 LiFSI 첨가제로 사이클링한 SiO_x 음극에서 훨씬 더 높았다. LiF는 전기화학적 사이클링 동안 SiO_x 음극

의 표면 특성을 안정화시키는 주요 SEI 성분 중 하나이며, LiFSI는 SiO_x 음극 표면에 LiF 기반 SEI 층을 만들기 때문에 사이클링 보존을 개선하는 데 기여함을 나타낸다. 또한, SO_2F(S 2p에서 138.3eV), S=O(S 2p에서 17.1eV), S-R(S 2p에서 17.8eV), N=R(N 1s에서 398.7eV) 및 N-Li(N 1s에서 400.3eV)와 같은 추가 내인성 피크가 SiO_x 음극 표면에 무기 SEI 성분으로 관측되었다. 이는 LiFSI의 전기화학적 분해가 이러한 무기 화학 성분을 배출하여 SiO_x 음극 표면에 SEI 층을 생성한다는 것을 의미하며, 이는 셀에서 원하지 않는 표면 반응을 완화할 수 있다.

[0032] 그럼에도 불구하고 LIB에서 LiFSI의 사용에 심각한 제약이 있음을 발견했다. NCM811 양극에 LiFSI 첨가제를 사용하려 했을 때 도 2(a)와 같이 비정상적인 거동을 관찰하였다. 처음에는 전지 전위가 갑자기 떨어졌고, 이후 NCM811 양극재의 이론적인 비용량마저 뛰어넘어 전기화학적 충전이 계속됐다. 이러한 불량 거동을 명확히 하기 위해 분해 및 회수된 NCM811 양극재를 SEM(도 2(b))으로 분석하였다. 흥미로운 점은 NCM811 양극재가 크게 변형되지 않았다는 점이다. 대신 1㎛에서 50㎛ 크기의 부식 구덩이가 Al 전류 컬렉터 표면에서 발견되었다. LiFSI의 전기화학적 반응이 부식 반응을 유발하여 셀의 거동을 저하시키는 것을 의미했다. 추가적인 LSV 결과는 이러한 설명을 뒷받침했다(도 2(c) 및 2(d): 표준 전해액은 Al 전류 컬렉터에 대해 안정적이지만, 첨가제가 포함된 전해질이 사용될 때 원하지 않는 산화 전류가 두드러진다. (LSV에서 작동 전극으로 사용되는) Al 전류 컬렉터의 데이터에 대한 SEM 분석에서 거의 동일한 부식 구덩이가 관찰되었다(도 2(d)의 삽입). 이는 LiFSI 첨가제가 반전지의 사이클 거동에서 현저한 증가를 발생시키더라도 LiFSI만으로는 LiB에 적합하지 않음을 나타낸다.

[0033] LiFSI의 부식성이 매우 높은 한계 때문에, 본 발명에서는 주로 Al 전류 컬렉터 표면에서 발생하는 부식 반응을 효과적으로 억제할 수 있는 추가의 공동 첨가제를 조사하였다. 리튬 헥사플루오르인산($LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬 디플루오로보레이트(LiDFOB) 등의 전해질 첨가제를 사용하여 Al 전류 컬렉터의 부식을 방지하는 일부 연구가 이미 존재하고 있다. 그러나, 본 발명은 AlF_3- 또는 AlF_x- 기반 SEI 층을 만드는 것이 Al 전류 컬렉터의 부식 반응을 줄일 수 있는 대안적 방법임을 시사한다. 본 발명에서는 $LiPO_2F_2$의 전기화학적 반응도 AlF_x 기반 SEI층 형성에 참여할 수 있기 때문에 전해질 내 LiFSI와 결합된 공동 첨가제로 $LiPO_2F_2$를 사용하였다. 실제로 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 사이클링한 셀에서는 비정상적인 충전 거동이 관찰되지 않았고(도 3(a)), 표준 전해질로 사이클링한 셀과 비교하여 사이클링 보존이 잘 지속되었다. 사이클된 NCM811 양극의 ex-situ SEM 분석(도 3(b))에서는 회수된 NCM811 양극에서 원하지 않는 종류의 반응이 관찰되지 않았다. 또한 Al 전류 컬렉터의 표면이 불소 종에 의해 잘 부동태화되어 있다는 것을 발견하여 AlF_3 또는 AlF_x 유사 SEI 층이 형성되었음을 추정할 수 있다.

[0034] LSV 결과(도 3(c)와 3(d))에서 $LiPO_2F_2$ 첨가제가 함유된 전해질의 3.44V(vs. Li/Li^+)에서 전기화학적 산화 피크가 관측되었으며, 이는 안정화 층(passivation layer) 형성의 증거를 제공했다. LiFSI와 $LiPO_2F_2$를 결합한 전해질도 3.54V(vs. Li/Li^+)에서 동일한 산화 피크가 발견되었으며, 3.71V(vs. Li/Li^+) 이상의 안정화 층(passivation layer) 형성이 완료된 후 전류가 잘 안정화되었다. 이는 SiO_x 음극 및 NCM811 양극의 전기화학적 안정성을 고려할 때 LiFSI와 $LiPO_2F_2$로 구성된 전해질이 LIB에 적합하다는 것을 의미한다.

[0035] 이러한 결과를 통해 복합 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질의 전기화학적 성능을 평가하였다(도 4(a)와 4(b)). 전체 셀에서 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질의 평가 결과, 표준 전해액은 사이클링 보존율이 지속적으로 감소했다. 사이클링 종료 시 사이클링 셀은 62.7%의 보존율을 보였다. 반대로 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질 사용 셀은 100 주기 후 사이클링 보존율(94.6%)이 훨씬 더 높아졌다. SiO_x 음극과 NCM 양극 모두에서 SEI층과 CEI층 형성에 상기와 같은 기능기를 갖는 첨가제가 참여하여 초기 형성 사이클에서의 쿨롱 효율이 복합 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질의 셀에서는 낮았지만(60.5%), 이후 사이클링에서 복합 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질의 셀에서는 평균 쿨롱 효율성(99.6%)이 표준 전해질로 사이클링된 셀보다 높았다(99.3%). 이는 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해액이 전극 표면에 SEI 및 CEI 층을 형성한 후, 사이클링 시 추가 전해질 분해 또는 부식 반응이 효과적으로 억제된다는 것을 의미한다. 이는 사이클링 전극의 ex-situ SEM 분석과 잘 일치했다(도 4(c)). 복합 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 처리하여 회수된 SiO_x 음극의 단면 SEM 이미지는 사이클링 후 변형이 적은 반면, 표준 전해질로 처리하여 회수된 SiO_x 음극은 수많은 균

열을 형성하였으며, 이는 SiO_x 음극 물질의 미분화를 증명하는 것으로 간주할 수 있다. 사이클링된 SiO_x 음극의 추가 단면 SEM 이미지는 이러한 설명을 뒷받침했다. 즉, 첨가제로 처리하지 않은 회수된 SiO_x 음극에서 심하게 미분화된 SiO_x 음극 물질에 의해 전기적 접촉이 잘 유지되지 않았다.

[0036] 그러나, 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질에서 사이클링하여 회수된 SiO_x 음극에서는 내부 균열이 거의 관찰되지 않았다. 사이클링된 NCM 양극의 SEM 이미지에서 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 처리한 회수된 NCM 양극 물질에서 유의미한 부식이 관찰되지 않았으며, 이는 FSI 매개 Al 부식 반응이 $LiPO_2F_2$를 사용하여 잘 억제되었음을 나타내며, 안정적인 셀 사이클링으로 이어졌다. 이러한 결과로부터, 본 발명에서는 전해질에 LiFSI와 $LiPO_2F_2$ 첨가제를 결합하여 계면화학을 안정화시키는 것이 SiO_x/Ni-rich NCM 기반 LIB의 안정적인 사이클링을 달성하는 효과적인 방법이라고 결론지었다.

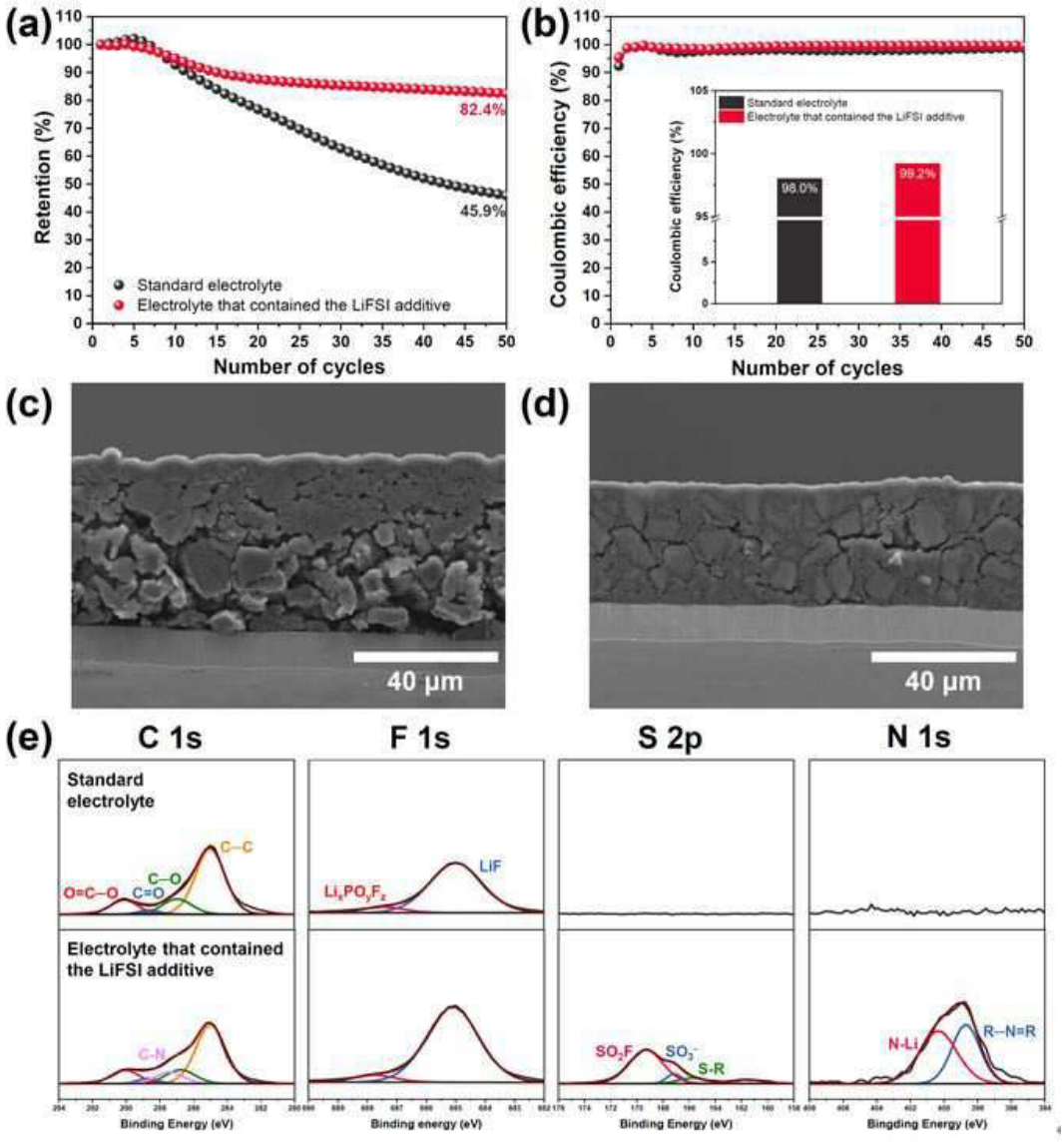
[0038] **결론**

[0039] SiO_x 음극재의 열악한 인터페이스 안정성을 개선하기 위해, 전기화학적 반응을 통해 SiO_x 음극 표면에 효과적인 SEI 층을 만드는 LiFSI 기반 전해질 조합을 개발하였다. 전해질 첨가제로 LiFSI를 사용하면 SiO_x 음극 재료의 사이클링 보존이 개선될 수 있다. 그러나 Al 전류 컬렉터(양극)에 대한 부식성이 매우 높은 효과는 전해질에 LiFSI만 사용하는 데 있어 매우 큰 장애물이 된다. 이 문제를 해결하기 위해 전해질에 부식 방지 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 추가로 사용하였는데, $LiPO_2F_2$는 전기화학적 산화를 통해 Al 전류 컬렉터 표면에 안정화 층(passivation layer)을 생성하기 때문에 Al 전류 컬렉터의 부식을 효과적으로 제거할 수 있다. 따라서 결합된 LiFSI-$LiPO_2F_2$ 전해질로 사이클링한 셀은 표준 전해질로 사이클링한 셀보다 더 나은 사이클링 보존 상태를 보였다. 추가적인 체계적 분광학적 결과는 제안된 조합이 효과적으로 사이클링 보존을 개선하여 음극 및 양극의 원하지 않는 표면 반응성을 차단한다는 것을 확인하였다. 이러한 발견은 높은 에너지 밀도 기반 포스트 LIB를 위한 효과적인 전해질 조합을 개발하는 방법임을 의미한다.

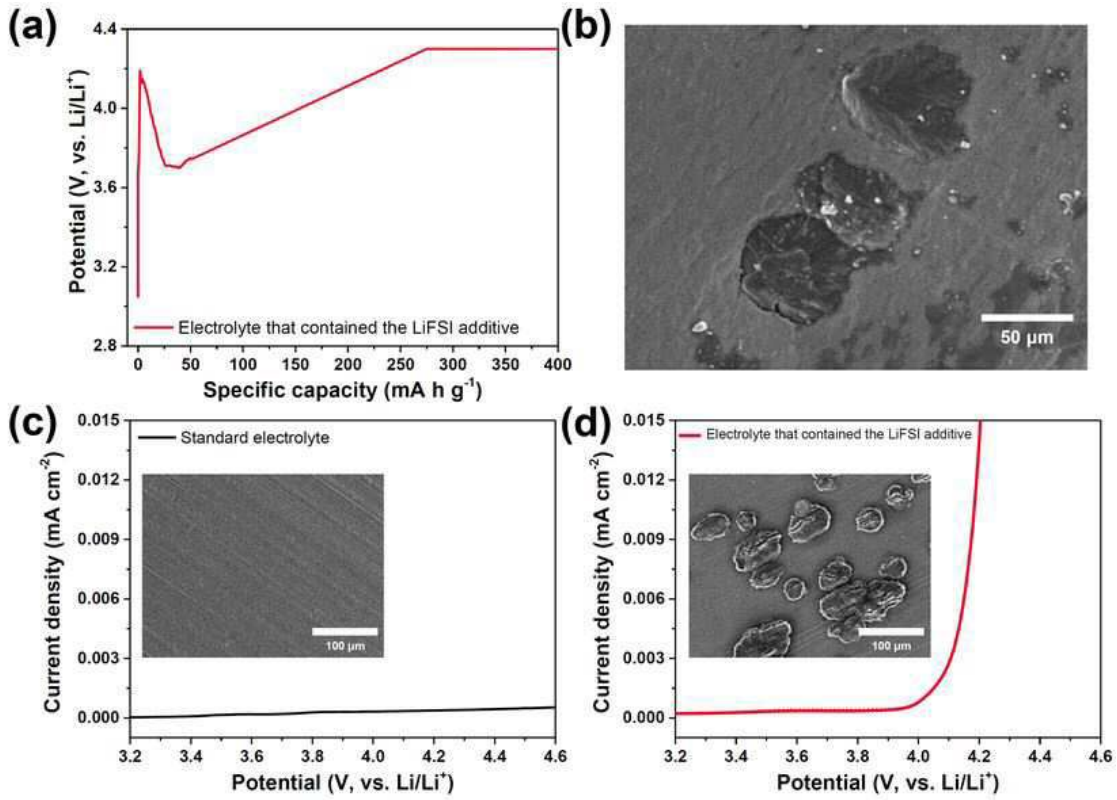
[0041] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

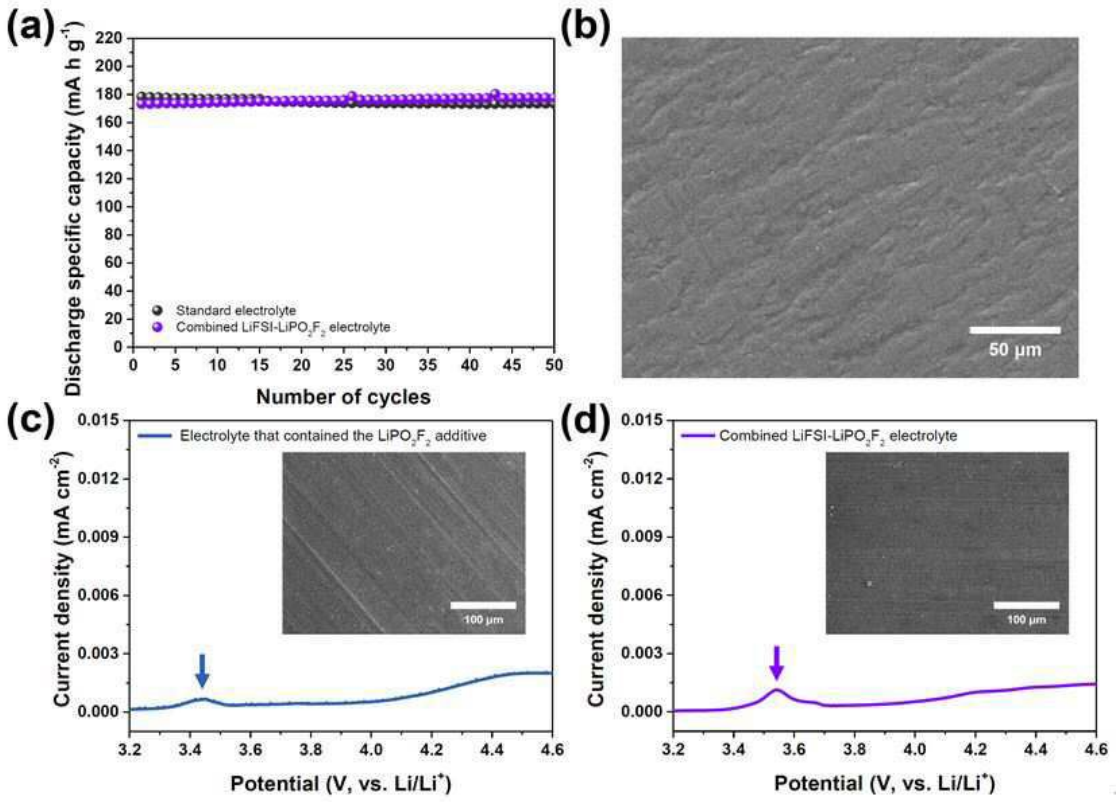
도면1


(a)
Retention (%)
82.4%
45.9%
Standard electrolyte
Electrolyte that contained the LiFSI additive
Number of cycles
(b)
Coulombic efficiency (%)
Standard electrolyte
Electrolyte that contained the LiFSI additive
98.0%
99.2%
Number of cycles
(c)
40 μm
(d)
40 μm
(e)
C 1s
F 1s
S 2p
N 1s
Standard electrolyte
C–C
C–O
O=C–O
C=O
LiF
Li$_x$PO$_y$F$_z$
Electrolyte that contained the LiFSI additive
C-N
SO$_2$F
SO$_3^-$
S-R
N-Li
R–N=R
Binding Energy (eV)
Binding energy (eV)
Binding Energy (eV)
Bingding Energy (eV)

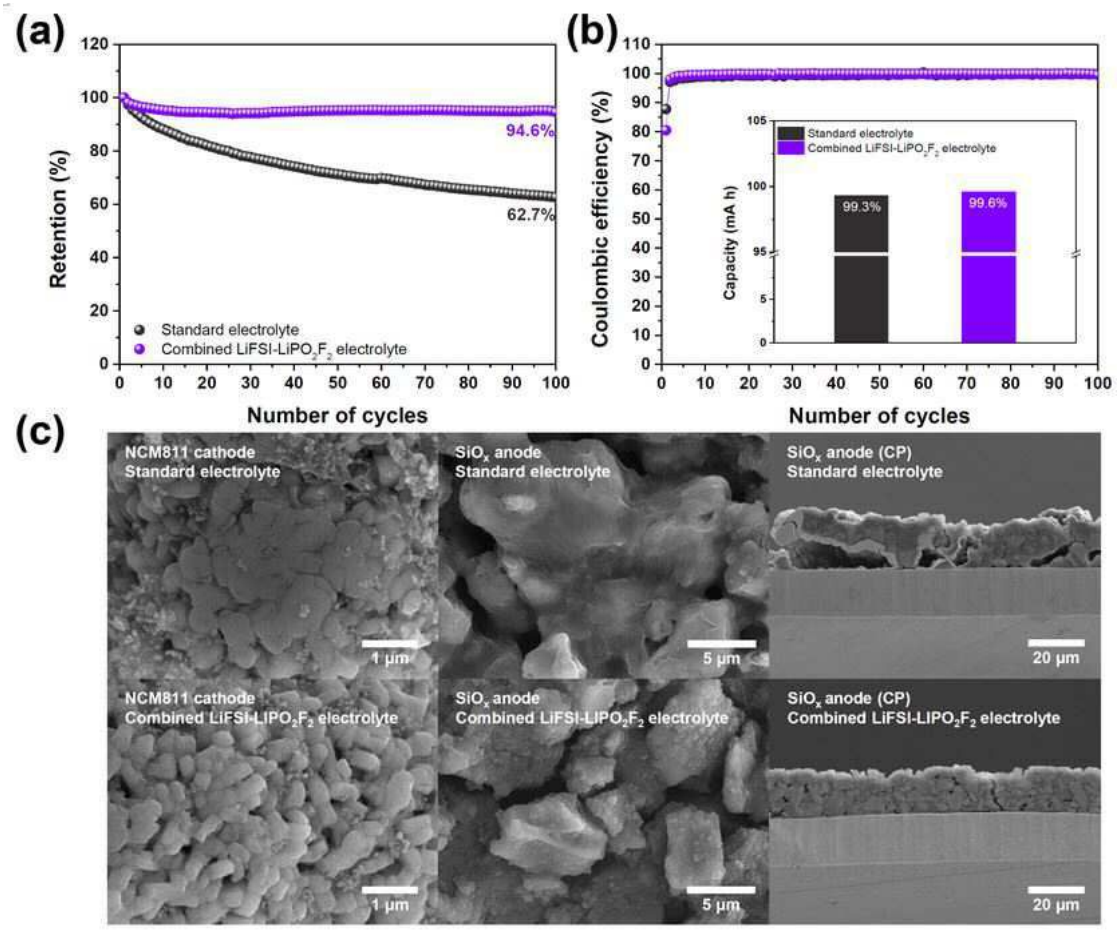
도면2


(a)
Potential (V, vs. Li/Li+)
Specific capacity (mA h g-1)
Electrolyte that contained the LiFSI additive
(b)
50 μm
(c)
Standard electrolyte
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
100 μm
(d)
Electrolyte that contained the LiFSI additive
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
100 μm

도면3


(a)
Discharge specific capacity (mA h g-1)
Number of cycles
Standard electrolyte
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
(b)
50 μm
(c)
Electrolyte that contained the LiPO2F2 additive
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
100 μm
(d)
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
100 μm

도면4


(a)
Retention (%)
94.6%
62.7%
Standard electrolyte
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
Number of cycles
(b)
Coulombic efficiency (%)
Capacity (mA h)
99.3%
99.6%
Standard electrolyte
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
Number of cycles
(c)
NCM811 cathode
Standard electrolyte
SiOx anode
Standard electrolyte
SiOx anode (CP)
Standard electrolyte
NCM811 cathode
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
SiOx anode
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
SiOx anode (CP)
Combined LiFSI-LiPO2F2 electrolyte
1 μm
5 μm
20 μm