



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0116212
(43) 공개일자 2023년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0012853
(22) 출원일자 2022년01월28일
심사청구일자 2022년01월28일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
김점수
경기도 화성시 동탄순환대로10길 88, 3610동 803호(산척동, 레이크힐 반도유보라 아이비파크 10.2)
이민희
경상남도 거제시 용소1길 85, 102동 1206호(아주동, 거제아주현진에버빌아파트)
(74) 대리인
특허법인위더피플

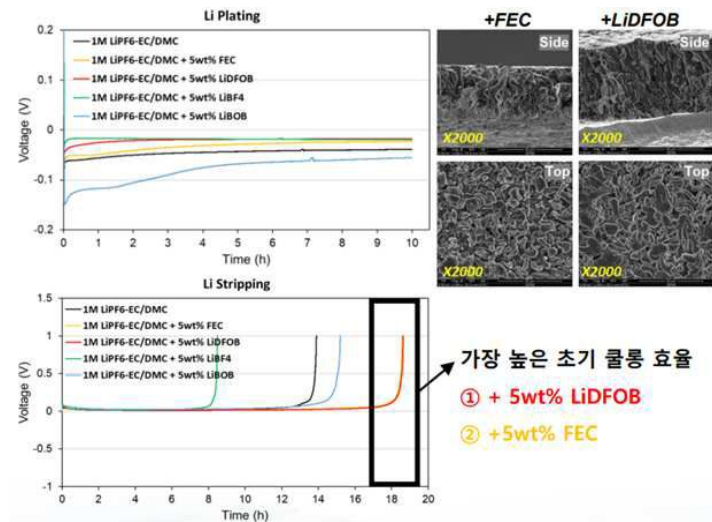
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제

(57) 요약

본 발명은 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액, 이를 이용하여 제조된 메탈 전극, 및 이를 이용하여 메탈 전극을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 전착 리튬이 크고 둥근 형태를 가져 덴드라이트(dendrite) 형성을 억제하는데 유리할 수 있고, 리튬 이온 반응성 향상으로 인해 전착 과전압이 감소할 수 있다. 또한, 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 전극의 수명 유지율이 향상될 수 있고, 전착된 전극 표면의 기계적 강도 및 유연성이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 4/0452 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128767
과제번호	2018M1A2A2063353
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명	리튬금속 이차전지용 전해액과의 부반응이 제어된 양극소재 표면 안정화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	동아대학교
연구기간	2018.07.27 ~ 2023.02.26

명세서

청구범위

청구항 1

FEC(Fluoroethylene carbonate) 및 LiDFOB(Lithium Difluoro Oxalato Borate)로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질을 포함하는, 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제.

청구항 3

제1항의 첨가제를 포함하는, 메탈 전극 제조용 전해액.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극 제조용 전해액.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 전해액은 상기 LiDFOB를 0.25 내지 0.50M로 포함하는 것인, 메탈 전극 제조용 전해액.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 전해액은 상기 FEC를 0.20 내지 0.30M로 포함하는 것인, 메탈 전극 제조용 전해액.

청구항 7

제3항의 전해액을 이용하여 제조된, 메탈 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 전극의 피막은 LiF, B-O, BF₂, 및 B-F로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 것인, 메탈 전극.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 전극의 피막은 Li 성분 중에서 LiF:Li_xPF_y의 값이 80 : 20 내지 90 : 10 (원소 %)인 것인, 메탈 전극.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 전극의 피막은 B 성분 중에서 B-O 결합이 70 내지 90 원소 %의 비율 값을 갖는 것인, 메탈 전극.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 전극의 피막은 B 원소와 F 원소가 1:3 내지 1:5의 비율로 존재하는 것인, 메탈 전극.

청구항 13

제3항의 전해액을 이용하여 메탈 전극을 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 메탈은 리튬인 것인, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 방법은 제1항의 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 높은 스트리핑(striping) 효율을 갖는 메탈 전극을 제조하는 것인, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 방법은 제1항의 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 전착된 리튬 형상의 둥근 형태를 증가시키는 것인, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 방법은 제1항의 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 덴드라이트(dendrite)의 형성이 감소되는 메탈 전극을 제조하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬은 가장 가벼운 금속일 뿐만 아니라 낮은 환원전위와 큰 이론용량을 가지고 있어 차세대 음극 소재로 연구되고 있다. 리튬 금속을 전극으로 사용하는 리튬 이차전지의 경우 전지의 효율과 에너지 밀도 극대화를 위해 얇은 두께의 리튬 전극이 필요하지만 기존의 리튬 박을 제조하는 물리적인 압연 방법으로는 일정수준 이하의 두께를 가지는 리튬 박을 제조하는데 한계가 있다.

[0003] 이에 따라, 압연 방법이 가지고 있는 박막 두께 구현의 한계를 극복하기 위해 전해도금법을 적용하여 리튬 전극이 제조되고 있다. 이때, 전해도금에 사용되는 전해액의 조성은 전착 리튬의 형상과 리튬 표면 SEI층에 영향을 줄 수 있기 때문에, 리튬 전착 전극의 성능 개선을 위한 전해액 첨가제에 대한 연구가 필요하다.

[0004] 구체적으로, 리튬 덴드라이트(dendrite) 억제에 유리한 형상의 리튬 전착을 유도하며, 리튬 삽입/탈리에 따른 부피변화 수용에 효과적인 SEI 필름을 형성하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 전해액에 관한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

[0005] 1. 임라나, 이민희, 김점수, 다양한 전착조건에서 제작된 리튬 전극의 특성 연구. Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 22, No. 3, 2019, 128-137.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 메탈 전지 성능 향상에 효과적인 표면 피막 유도를 위한 전해액 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로, 본 발명은 리튬 금속 전지의 성능 향상에 효과적인 표면 피막 유도를 위한 리튬 전착용 전해액 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 메탈 전극 제조용 전해액을 제공한다.

[0008] 이때, 일 구현예로, 상기 전해액은 FEC(Fluoroethylene carbonate) 및 LiDFOB(Lithium Difluoro Oxalato Borate)로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질을 포함하는, 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제를 제공한다.

[0009] 일 구현예로, 상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 첨가제를 포함하는, 메탈 전극 제조용 전해액을 제공한다.

[0011] 일 구현예로, 상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극 제조용 전해액을 제공한다.

[0012] 일 구현예로, 상기 전해액은 상기 LiDFOB를 0.25 내지 0.37M로 포함하는 것인, 메탈 전극 제조용 전해액을 제공한다.

[0013] 일 구현예로, 상기 전해액은 상기 FEC를 0.20 내지 0.30M로 포함하는 것인, 메탈 전극 제조용 전해액을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 전해액을 이용하여 제조된, 메탈 전극을 제공한다.

- [0015] 일 구현예로, 상기 메탈은 리튬인, 메탈 전극을 제공한다.
- [0016] 일 구현예로, 상기 전극의 피막은 LiF, B-O, BF₂, 및 B-F로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 것인, 메탈 전극을 제공한다.
- [0017] 일 구현예로, 상기 전극의 피막은 Li 성분 중에서 LiF:Li_xPF_y의 값이 80 : 20 내지 90 : 10 (원소 %)인 것인, 메탈 전극을 제공한다.
- [0018] 일 구현예로, 상기 전극의 피막은 B 성분 중에서 B-O 결합이 70 내지 90 원소 %의 비율 값을 갖는 것인, 메탈 전극을 제공한다.
- [0019] 일 구현예로, 상기 전극의 피막은 B 원소와 F 원소가 1:3 내지 1:5의 비율로 존재하는 것인, 메탈 전극을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 전해액을 이용하여 메탈 전극을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0021] 일 구현예로, 상기 메탈은 리튬인 것인, 방법을 제공한다.
- [0022] 일 구현예로, 상기 방법은 상기 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 높은 스트리핑(stripping) 효율을 갖는 메탈 전극을 제조하는 것인, 방법을 제공한다.
- [0023] 일 구현예로, 상기 방법은 상기 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 전착된 리튬 형상의 둥근 형태를 증가시키는 것인, 방법을 제공한다.
- [0024] 일 구현예로, 상기 방법은 상기 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 덴드라이트(dendrite)의 형성이 감소되는 메탈 전극을 제조하는 것인, 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 전착 리튬이 크고 둥근 형태를 가져 덴드라이트(dendrite) 형성을 억제하는데 유리할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 리튬 이온 반응성 향상으로 인해 전착 과전압이 감소할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 전극의 수명 유지율이 향상될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 전착된 전극 표면의 기계적 강도 및 유연성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 전해액 첨가제 유무 및 종류에 따른 전착 리튬 형상 비교 결과를 나타낸다.
- 도 2는 전해액 첨가제 유무 및 종류에 따른 초기 과전압 및 스트리핑(stripping) 효율 비교 결과를 나타낸다.
- 도 3 내지 4는 전해액 첨가제 유무에 따른 하프 셀 테스트 비교 결과를 나타낸다.
- 도 5 내지 6은 전해액 첨가제 유무 및 조성 비율에 따른 전착 리튬 표면 피막 조성 비교 결과를 나타낸다.
- 도 7 내지 8은 상용 리튬 호일과 전해액 첨가제가 적용된 전해액을 이용하여 전착된 리튬 음극을 풀 셀 테스트로 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 달리 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술분야의 전문가에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.

[0032] I. 전해액 첨가제

- [0033] 본 발명은 전해액 첨가제를 제공한다. 일 예로, 상기 전해액 첨가제는 메탈 전극 제조용 전해액 첨가제일 수 있

다. 구체적인 일 예로, 상기 전해액 첨가제는 리튬 전극 제조용 전해액 첨가제일 수 있다. 상기 리튬 전극 제조는 압연기술이 가지고 있는 박막 두께 구현의 한계를 극복하기 위해 이용하는 전해도금법에 의한 리튬 전극 제조를 의미할 수 있다.

[0034] 이때, 상기 첨가제는 예를 들면, FEC(Fluoroethylene carbonate), LiBOB(Lithium Bis(Oxalate) Borate), LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), 및 LiDFOB(Lithium Difluoro Oxalato Borate)로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 첨가제는 FEC(Fluoroethylene carbonate) 및 LiDFOB(Lithium Difluoro Oxalato Borate)로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 리튬 전착에 영향을 줄 수 있고, 이에 따라 리튬 덴드라이트(dendrite)의 형성을 억제하는데 유리한 형상으로 리튬이 전착되는데 도움을 줄 수 있다. 또한, 리튬 삽입/탈리에 따른 부피변화 수용에 효과적인 표면 피막을 형성하여 전지의 성능을 향상시키는데 도움을 줄 수 있다.

[0035] II. 전해액

[0036] 본 발명은 I. 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 제공한다. 일 예로, 상기 전해액은 메탈 전극 제조용 전해액일 수 있으며, 구체적인 일 예로, 리튬 전극 제조용 전해액일 수 있다.

[0037] 상기 전해액은 일 예로, EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate), 및 EMC(ethyl methyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질, LiPF_6 , 및 상기 I. 전해액 첨가제가 포함된 것일 수 있다.

[0038] 이때, 일 예로, 상기 전해액은 LiDFOB를 0.05 내지 0.70M로 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 전해액은 LiDFOB를 0.25 내지 0.50M로 포함할 수 있고, 상기 범위의 LiDFOB가 첨가된 경우 높은 스트리핑(stripping)효율을 가진다는 점에서 가장 바람직할 수 있다. 또한, 일 예로, 상기 전해액은 FEC를 0.20 내지 0.30M로 포함할 수 있다. 또한, 일 예로, 상기 전해액은 LiDFOB를 0.25 내지 0.50M로 포함하고, FEC를 0.20 내지 0.30M로 포함할 수 있다.

[0039] 구체적인 일 예로, 상기 전해액은 1M LiPF_6 in EC/DMC와 0.37M LiDFOB 및 0.25M FEC으로 이루어진 첨가제가 혼합된 형태일 수 있다.

[0040] III. 전극

[0041] 본 발명은 II. 전해액을 이용하여 제조된 메탈 전극을 제공한다. 일 예로, 상기 메탈은 리튬일 수 있다. 이때, 상기 전해액을 이용하여 제조된 리튬 전극은 리튬 덴드라이트(dendrite) 성장 억제에 유리한 둥근 형상의 리튬이 전착되어 있는 것을 특징으로 하고, 리튬 삽입/탈리에 따른 부피변화 수용에 효과적인 표면 피막이 형성되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0042] 이때, 상기 전극의 피막은 일 실시예로, LiF, B-O, BF_2 , 및 B-F로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 전극의 피막은 일 실시예로, Li 성분 중에서 $\text{LiF}:\text{Li}_x\text{PF}_y$ 의 값이 60 : 40 내지 95 : 5 (원소 %)일 수 있다. 바람직한 일 실시예로, Li 성분 중에서 $\text{LiF}:\text{Li}_x\text{PF}_y$ 의 값이 80 : 20 내지 90 : 10 (원소 %)일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 전극의 피막은 일 실시예로, B 성분 중에서 B-O 결합이 50 내지 99 원소 %의 비율 값을 가질 수 있다. 바람직한 일 실시예로, B 성분 중에서 B-O 결합이 70 내지 90 원소 %의 비율 값을 가질 수 있다.

[0045] 또한, 상기 전극의 피막은 일 실시예로, B 원소와 F 원소가 1:1 내지 1:7의 비율로 존재할 수 있다(원소 %). 바람직한 일 실시예로, B 원소와 F 원소가 1:3 내지 1:5의 비율로 존재할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 성분 및 조성 비율은 전극 표면의 기계적 강도와 유연성 측면에서 필수적인 조건일 수 있다.

[0047] IV. 제조 방법

[0048] 본 발명은 II. 전해액을 이용하여 메탈 전극을 제조하는 방법을 제공한다. 일 실시예로, 상기 메탈은 리튬일 수 있다.

[0049] 이때, 상기 방법은 I. 전해액 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 높은 스트리핑(stripping)효율을 갖는 메탈 전극을 제조하는 방법일 수 있다. 또한, 상기 방법은 I. 전해액 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 전착된 리튬 형상의 둥근 형태를 증가시키는 방법일 수 있다. 또한,

상기 방법은 I. 전해액 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 덴드라이트(dendrite)의 형성이 감소되는 메탈 전극을 제조하는 방법일 수 있다. 또한, 상기 방법은 I. 전해액 첨가제를 포함하지 않는 전해액을 이용하는 것과 비교하여, 리튬 이온의 반응성 향상을 통해 리튬 전착 과전압을 감소시키는 방법일 수 있다.

[0050] 즉, 상기 I. 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 이용하여 메탈 전극을 제조하는 경우 리튬이 덴드라이트(dendrite) 형성 억제에 유리한 둥근 형태로 전착되며, 높은 리튬 스트리핑 효율을 가지며, 피막이 기계적 강도가 우수하면서 유연한 특성을 가지는 메탈 전극을 제조할 수 있고, 이는 전극의 효율 및 수명 성능을 향상시키는데 영향을 미칠 수 있다.

V. 전지

[0052] 본 발명은 상기 II. 전해액을 이용하여 제조된 메탈 전극을 포함하는 2차 전지를 제공한다. 상기 2차 전지는 방전 후에도 다시 충전해 반복 사용이 가능한 배터리를 의미하고, 보다 구체적으로 양극, 음극, 분리막, 전해액을 포함하는 전지를 의미할 수 있다. 상기 양극, 음극, 분리막, 전해액의 형태 및 구성 등에 관하여는 당업계에 공지된 것들을 모두 포함한다.

[0053] 상기 2차 전지는 리튬, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼슘, 나트륨 등을 포함하는 2차 전지일 수 있고, 바람직한 일 실시예로, 리튬 이온 배터리 및 리튬-황 배터리 등을 포함하는 리튬 전지일 수 있다. 이때, 상기 2차 전지는 전지의 형태에 특별한 제한이 없으며, 원통형, 코인형, 파우치형 등을 모두 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명에서 제공하는 상기 2차 전지의 경우, 덴드라이트(dendrite)의 형성이 억제되고, 증가된 사이클 수명을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 2차 전지는 전기차, 하이브리드 전기차, 전기 이륜차 등을 포함하는 고출력 장수명의 2차 전지를 필요로 하는 장치에 적용될 수 있다.

[0056] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1. 전해액 설계

[0059] 기존의 리튬 이온 배터리 시스템의 에스터 기반 전해액에 다양한 종류의 첨가제를 적용하여 전착 전해액을 제조하였다.

[0060] FEC(Fluoroethylene carbonate), LiDFOB(Lithium Difluoro Oxalato Borate), LiBOB(Lithium Bis(Oxalate) Borate), LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide) 중에서 한 가지 물질을 단일로 적용하여 전착 리튬의 형상과 ICE 평가 결과를 기반으로 효과가 가장 우수한 물질을 선정하였다. 도 1에 따르면, LiDFOB와 FEC의 효과가 가장 우수하여 두 가지 물질을 선정하였고, 상기 두 물질을 표 1과 같이 다양한 혼합비로 제조하여 전해액 첨가제로 적용 후 리튬 전극 특성을 비교 분석하였다. 이때, 1M LiPF₆ in EC/DMC(3:7 vol%)를 기본 전해액으로 하고, 표 1의 각각의 조성의 첨가제를 첨가하여 실험하였다.

표 1

	LiDFOB[M(mol/L)]		FEC[M(mol/L)]	
1	0.12	LiDFOB	0.25	FEC
2	0.25	LiDFOB		
3	0.37	LiDFOB		
4	0.50	LiDFOB		

[0062] 상기 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 이용한 실험은 아래와 같은 조건으로 수행되었다.

리튬 플레이팅(Li plating)

[0064] 전류 밀도: 0.4 mA · cm⁻² (4 mAh · cm⁻²)

- [0065] 전해액 첨가제
- [0066] FEC (Fluoroethylene carbonate)
- [0067] LiDFOB (Lithium Difluoro Oxalato Borate)
- [0068] 리튬 플레이팅 전해액
- [0069] 기본 전해액: 1M LiPF₆ in EC/DMC(3:7 vol%)
- [0070] 첨가제 포함: 1M LiPF₆ in EC/DMC(3:7 vol%) + [0.37M LiDFOB + 0.25M FEC]
- [0071] 리튬 스트리핑(Li Stripping)
- [0072] 전류 밀도: 0.2 mA · cm⁻² (4 mAh · cm⁻²)
- [0073] 종료: 1.0 V cut-off
- [0074] 전해액: 1M LiPF₆ in EC/DEC/DMC(1:2:1 vol%) + 2 wt% VC
- [0076] 실시예 2. 전착 리튬 형상 비교
- [0077] Plating 조건: 4 mA · cm⁻² @ 4 mAh · cm⁻² (7.069 mAh) 및 SEM 분석 조건: 5kV으로 전착 리튬 형상을 비교하였다. 집전체(Cu foil)위에 전해도금 방법으로 4 mAh · cm⁻²의 용량만큼 리튬을 전착하여 박막의 리튬 전극을 제조하였다. 기본 전해액(1M LiPF₆ in EC/DMC) 적용 시, 긴 바늘모양의 불균일한 입자 크기 및 형상을 가진 리튬이 전착되었고, LiDFOB와 FEC를 단일 첨가제로 적용 시, 리튬의 입자가 비교적 둥근 모양으로 형성되는 효과가 나타났다. 복합 첨가제 적용 시, 기본 전해액에 비해 크고 둥근 형상의 리튬 입자를 가지는 효과가 존재함을 확인하였다. 즉, 리튬 입자의 밀면 대비 높이 비율이 감소하였다(도 2 참고).
- [0079] 실시예 3. 전착 과전압 비교
- [0080] Plating 조건: 4 mA · cm⁻² @ 4 mAh · cm⁻² (7.069 mAh) 및 스트리핑(Stripping) 전해액: 1M LiPF₆ in EC/DEC/DMC(1:2:1 vol%) + 2 wt% VC로 전착 과전압을 비교하였다. [LiDFOB+FEC] 조합 첨가제 적용 시, 전착 과전압이 감소하는 것을 확인하였다(초기 IR: -0.11V → -0.09V, 전착 과전압: -0.04V → -0.02V). 1M LiPF₆ in EC/DMC+[0.37M LiDFOB+0.25M FEC] 적용 시, 94.4 %의 가장 높은 효율을 보이는 것을 확인하였다. 효율 평가 결과, 최적의 첨가제 비율은 [0.37M LiDFOB + 0.25M FEC]이었다(도 3 참고).
- [0082] 실시예 4. 수명 비교
- [0083] 전극 이용률: 25% (4 mAh · cm⁻² @ 1 mAh · cm⁻²), Cycle test 전해액 : 1M LiPF₆ in EC/EMC/DMC(3:4:3 vol%) + 5 wt% FEC, Pre-cycle 0.1 mA · cm⁻² @ 1 mAh · cm⁻² (0.1C-rate), 0.5 mA · cm⁻² @ 1 mAh · cm⁻² (0.5C-rate) 조건으로 Li/Cu 하프 셀 사이클 테스트를 진행하였다. [0.37M LiDFOB+0.25M FEC]을 전착 전해액으로 적용하여 제조한 전극과 상용 20 μm Li foil의 수명 평가를 진행하였다(Li/Cu half cell). 20cycle 기준으로 [0.37M LiDFOB+0.25M FEC]가 가장 우수한 수명 유지율을 보이는 것을 확인하였다(20μm Li : 91.0% vs. 0.37M+0.25M : 95.6%). 동일한 이용률(1 mAh · cm⁻² @ 4 mAh · cm⁻²; 25 %)의 20 μm 상용 Li foil 대비 더 좋은 수명 특성을 보임을 확인하였다(도 4 참고).
- [0085] 실시예 5. 전착 리튬 표면 피막 조성 비교
- [0086] Plating 조건: 4 mA · cm⁻² @ 4 mAh · cm⁻² (7.069 mAh) 및 XPS 분석 조건: 12kV, 72W, monochromated Al Ka,

$h\nu=1486.6\text{eV}$ 으로 실험을 진행하였다. 전착 리튬 전극의 표면 피막 성분 분석 결과, 기본 전해액 적용 시 유기용매 분해로 인한 생성물이 피막의 주성분이 됨을 확인하였다. 또한, 설계된 전해액으로 전착된 전극 표면은 기계적 강도 및 유연성이 향상되는 것을 확인하였고, 이때의 피막은 LiF, B-O, BF_2 , B-F 성분이 반드시 존재함을 확인하였다. 구체적으로, LiF의 비율은 Li_xPF_y 보다 많아야 하며, 이때의 비율은 $\text{LiF} : \text{Li}_x\text{PF}_y = 80\text{-}90 : 20\text{-}10$ (원소 %)를 유지하는 것을 확인하였다. 또한, LiDFOB의 분해로 B-F, B-O가 존재하며, 이때, B-O 결합이 약 80 원소 % 정도의 비율을 차지하는 것을 확인하였다(도 5 참고).

[0087] 또한, 설계한 전해액으로 형성된 리튬 표면 피막의 전체적인 원소 비율 중 B 원소는 3.4 원소 %, F는 12.9 원소 %로 구성됨을 확인하였다. B 원소와 F 원소가 20:80의 비율로 존재하는 경우, 리튬 전극의 초기 효율 및 수명 성능 향상의 원인이 되는 우수한 기계적 강도 및 유연한 특성을 가지는 피막 형성에 유리함을 확인하였다(도 6 참고).

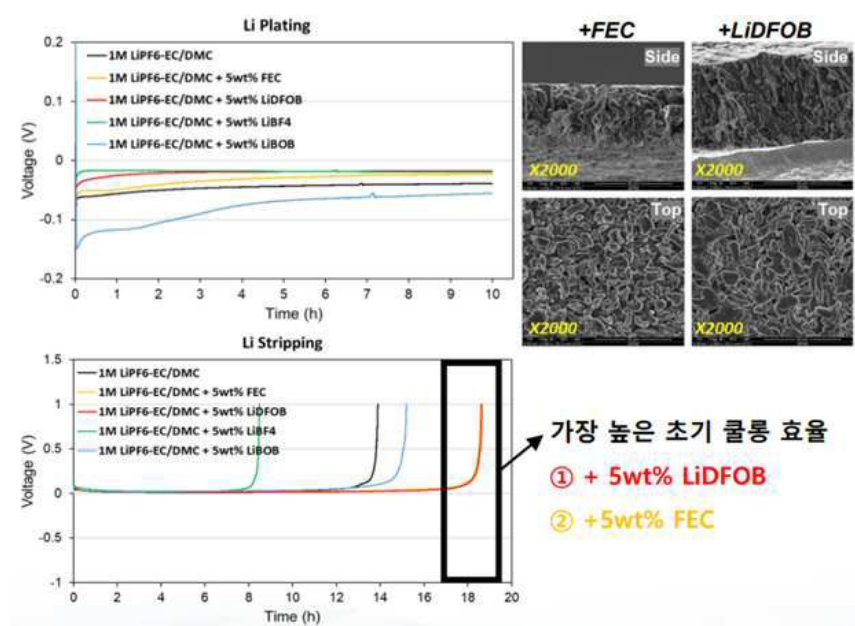
[0089] 실시예 6. 풀 셀 테스트

[0090] Li Plating 조건 : $4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ @ $4\text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ (7.069 mAh), Cycle test 전해액 : 1M LiPF_6 in EC/EMC/DMC(3:4:3 vol%) + 5 wt% FEC, Voltage range : 2.5 - 4.5 V, Loading(PE) : $11.5\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, Electrode density(PE) : $2.8\text{-}2.9\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Capacity(PE) : $180\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 조건에서 풀 셀 테스트를 수행하였다.

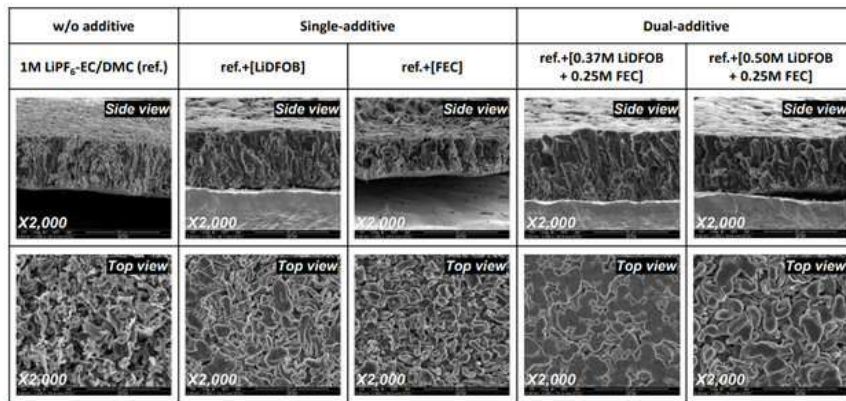
[0091] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)을 양극으로 적용하여, 첨가제가 적용된 전해액으로 전착된 리튬과 상용 리튬 full cell 평가를 진행하였다. Formation 평가에서 첨가제 적용 전해액으로 전착된 리튬을 음극으로 사용 시, 상용 Li foil과 동등한 수준의 초기 효율을 보이는 것을 확인하였다(0.1C 기준, 89.7% vs. 89.8%)(도 7 참고). 또한, 1C/1C 수명 평가 결과, 20 cycle 기준 상용 리튬과 유사한 수준의 효율 및 용량 유지율을 보이는 것을 확인하였다(97.9% vs. 99.1%). 1M LiPF_6 in EC/DMC + [0.37M LiDFOB + 0.25M FEC]를 전착 전해액으로 적용함에 따라 개선된 전착 리튬의 형상과 전극의 초기 효율 향상은 사이클 안정성 유지 및 쿨롱 효율에 긍정적인 효과를 줄 수 있음을 확인하였다(도 8 참고). 즉, Li/Cu half 및 Li/NCM622 full cell 수명 특성 실험을 통해 전착 리튬 전극으로도 상용 리튬 호일과 유사한 수준의 성능을 구현할 수 있음을 확인하였다.

도면

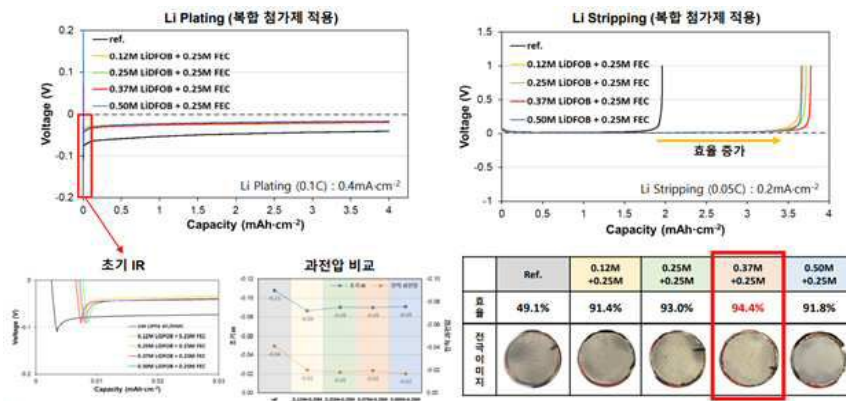
도면1



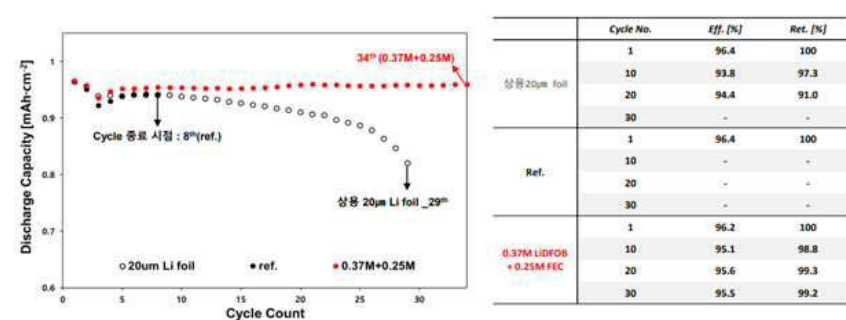
도면2



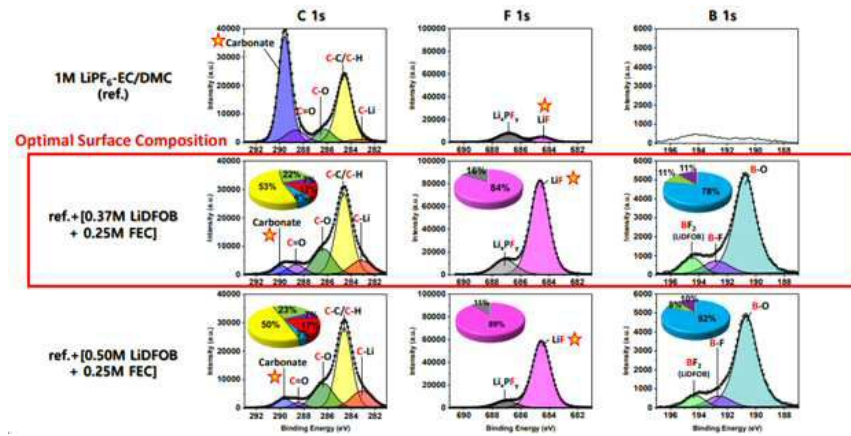
도면3



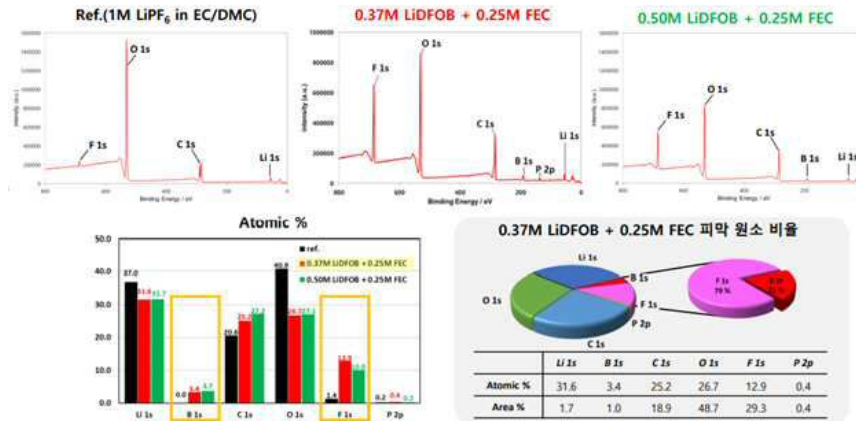
도면4



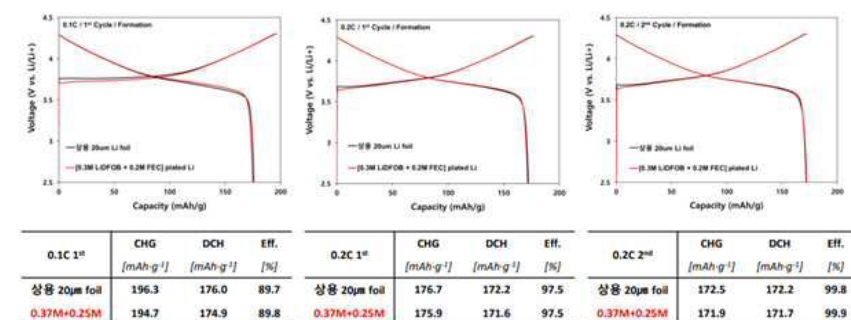
도면5



도면6



도면7



도면8

