



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104517
(43) 공개일자 2022년07월26일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0006941</p> <p>(22) 출원일자 2021년01월18일
심사청구일자 2021년01월18일</p> | <p>(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 35 송도더샵그린에비뉴7단지아파트 708동 701호</p> <p>안중영
인천광역시 연수구 송도미래로 30, 스마트밸리 C동 601호</p> <p>(74) 대리인
차준용</p> |
|--|--|

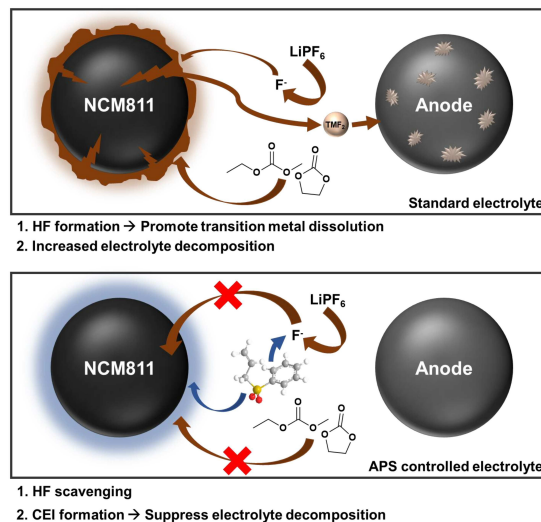
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 알릴페닐 술폰을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

Ni-rich 층의 리튬 금속 산화물의 인터페이스 안정성을 개선하기 위해, 본 발명은 알릴(Allyl) 및 술폰(Sulfone) 기능기 그룹에 의해 개질된 기능성 전해질 첨가제인 알릴 페닐 술폰(Allyl Phenyl Sulfone, APS)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 특징으로 한다. 양극-전해질 중간상(CEI)에 도입된 술폰 기능기 그룹은 사이클링 중 전해질 분해를 효과적으로 억제할 수 있으며, 알릴 기능기 그룹은 바람직한 화학적 반응성이 CEI들 사이의 추가적인 교차 결합 반응을 촉진하므로 CEI를 더욱 견고하게 만들 수 있다. 또한, 알릴 기능기 그룹은 셀 내의 불소(F⁻) 중을 선별적으로 제거하므로 F⁻ 농도를 감소시켜 셀의 전반적인 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (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 계
면 안정화 기술 개발	
기 여 율	1/3
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	1/3
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

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	1/3
과제수행기관명	대주전자재료(주)
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

알릴페닐 술폰(Allyl phenyl sulfone, APS) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알릴페닐 술폰(Allyl phenyl sulfone, APS) 첨가제는 술폰(Sulfone) 기능기 그룹과 알릴(Allyl) 기능기 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 첨가제 중 알릴(Allyl) 기능기 그룹은 친핵성 F^- 종과 반응을 통하여 F^- 를 제거하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 전해액 중량대비 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2(v/v%)로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차 전지용 전해액.

청구항 9

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극과 전해질 사이에는 양극-전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI) 층이 형성되며, 상기 양극-전해질 중간상(CEI) 층은 술폰(Sulfone) 기능기 그룹과 알릴(Allyl) 기능기 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극-전해질 중간상(CEI) 층이 포함하는 술폰(Sulfone) 기능기 그룹은 상기 양극 표면에서 이온 도체 및 전자 절연체 역할을 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 양극-전해질 중간상(CEI) 층이 포함하는 알릴(Allyl) 기능기 그룹은 친핵성 F^- 종과 반응을 통하여 F^- 를 제거하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알릴페닐 술폰을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 알릴페닐 술폰(Allyl phenyl sulfone, APS) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002] 전기 자동차(EV)가 가까운 미래에 대안적인 친환경 운송 수단 중 하나가 되면서 에너지 저장/전환 장치에 대한 수요는 기하급수적으로 증가하고 있다.

[0003] 많은 종류의 에너지 저장/전환 장치 중에서, 리튬이온 배터리(LIB)는 장기 사이클링 보존 및 적절한 속도 용량

과 같은 안정적인 전기화학 성능 때문에 EV의 주요 전원 역할을 하는 것으로 널리 조사되어 왔다.

- [0004] EV 산업에서 직면하는 기술적 문제 중 하나는 1회 충전 후 주행 마일리지를 증가시킬 필요성을 수반한다.
- [0005] 더욱이, LIB의 에너지 밀도의 증가는 현재 EV에 필요한 사양을 충족시키기 위한 배터리 산업에서 가장 중요한 과제가 되었다.
- [0006] 이와 관련하여 지난 몇 년 동안 많은 종류의 진보된 전극 재료가 집중적으로 개발되었다.
- [0007] 많은 전극 재료 중에서 층상 산화물은 LIB의 고급 양극재로 인식되었다. 수많은 종류의 층상 리튬 금속 산화물이 존재하지만, 가장 주목받는 양극재는 전기화학 충전/방전 중 용량이 크기 때문에 니켈이 풍부한 층상 니켈 메탈 산화물 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x \geq 0.6$, Ni-rich NCM으로 약칭함)이다.
- [0008] Ni이 풍부한 NCM 양극재에서 비용량(specific capacity)은 Ni와 Co의 전기화학 반응에 의해 지배된다.
- [0009] 일반적인 차단 충전 프로토콜에서 Co 종보다 Ni 종의 전기화학적 산화환원성이 낮다는 점을 고려할 때 NCM 양극재의 층상 구조에서 Ni 함량을 증가시켜 비용량을 증가시킬 수 있다.
- [0010] 이와 관련하여 NCM 양극재의 Ni 함량을 증가시키는 것은 셀의 에너지 밀도를 개선하기 위한 유망한 전략이 될 수 있으므로, 70% Ni, 80% Ni, 90% Ni로 구성된 다양한 Ni-rich NCM 양극 재료가 배터리 산업에서 집중적으로 개발되어 왔다.
- [0011] 그럼에도 불구하고 Ni-rich NCM 양극재 사용에는 중요한 병목 현상이 있다. Ni-rich NCM 양극재는 기존의 다른 양극 재료와 비교하여 상대적으로 낮은 사이클 성능을 보인다.
- [0012] 표면 안정성 측면에서 Ni-rich NCM 양극재는 전기화학적 충전/방전 중 전해질 분해 및 전이금속 성분 분해와 같은 원치 않는 측면 반응을 지속적으로 겪는다.
- [0013] 이러한 현상은 Ni^{4+} 종(충전 제품)의 상대적으로 불안정한 성질에 기인한다.
- [0014] Ni^{4+} 종이 극도로 불안정하기 때문에 감소되는 경향이 있다는 점에서 전해질(용매의 분자 구조에 많은 단일 쌍 전자를 가진)은 셀에서 쉽게 분해되어 높은 충전 상태에서 셀의 표면 저항이 증가할 수 있다.
- [0015] 또한, 전해질이 전기화학 반응을 통해 분해되면, 불소(F^-) 종이 셀에서 생성되며, 이러한 F^- 종은 화학적 침식을 통해 NCM 양극재의 전이 금속 성분을 분해하게 된다. 또한 Ni-rich NCM 양극재는 기계적 성질이 불량하여 전기화학 사이클에 따른 마이크로 크랙 형성이 지속적으로 발생하며, Ni-rich NCM 양극재는 원치 않는 표면 반응이 쉽게 발생하는 새로운 표면을 형성하여 Ni-rich NCM 양극재의 사이클 성능의 급격한 감소를 초래한다.
- [0016] 따라서 Ni-rich NCM 양극재의 불안정한 인터페이스 특성을 완화해야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0867535호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 니켈이 풍부한 리튬 금속 산화물은 리튬이온 배터리의 첨단 양극재로 주목을 받고 있지만 고온에서 사이클링 성능이 떨어지는 것이 적용의 중대한 문제점이다.
- [0019] 본 발명은 알릴페닐 술폰을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 알릴페닐 술폰(Allyl phenyl sulfone, APS) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명에서는 알릴(allyl) 및 술폰(sulfone) 화학적 모이어티에 의해 기능화된 기능성 전해질 첨가물인 알릴페닐 술폰(allyl phenyl sulfone, APS)의 사용을 제안한다(도 1).
- [0021] 술폰(Sulfone ($-\text{SO}_2-$)) 기능기 그룹은 NCM 양극재 표면에서 이온 도체 및 전자 절연체 역할을 할 수 있기 때문에 NCM 양극재의 표면 안정성을 효과적으로 증가시키는 화학 성분이다.
- [0022] 따라서, 일단 $-\text{SO}_2-$ 기능기 그룹이 NCM 양극재 표면에 내장되면 전기화학 충전/방전 중 전해질 분해를 효과적으로 억제할 것으로 예상된다.
- [0023] 한편, 알릴(Allyl ($-\text{C}=\text{C}-$)) 기능기 그룹은 양극-전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI)층 형성 중에 모든 라디칼(전기 화학 반응에 의해 형성됨)이 추가적인 교차 연결 반응에 참여할 수 있다는 점을 고려할 때 CEI 층을 더 견고하게 만들기 때문에 양극-전해질 중간상(CEI)층의 효과적인 개질자로 인식된다.
- [0024] 따라서, 술폰과 알릴 기능기 그룹을 첨가제의 분자 구조에 통합하면 셀에서 원하지 않는 표면 반응이 제어될 수 있기 때문에 Ni-rich NCM 양극재의 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명에서는 위의 첨가제 설계에 대한 APS 첨가제의 전기화학적 적합성을 결정하고, 그 기초 화학은 체계적인 분석을 통해 설명될 수 있다.
- [0025] 상기 첨가제 중 알릴(Allyl) 기능기 그룹은 친핵성 F^- 종과 반응을 통하여 F^- 를 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 첨가제는 전해액 중량대비 0.1 중량% 이상 0.5 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 기술된 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 특징으로 한다.
- [0032] 상기 양극과 전해질 사이에는 양극-전해질 중간상(Cathode-Electrolyte Interphase, CEI)층이 형성되며, 상기 양극-전해질 중간상(CEI)층은 술폰(Sulfone) 기능기 그룹과 알릴(Allyl) 기능기 그룹을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 양극-전해질 중간상(CEI)층이 포함하는 술폰(Sulfone) 기능기 그룹은 상기 양극 표면에서 이온 도체 및 전자 절연체 역할을 수행하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명은 알릴(Allyl) 및 술폰(Sulfone) 기능기 그룹에 의해 개질된 기능성 전해질 첨가제인 알릴 페닐 술폰(Allyl Phenyl Sulfone, APS)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 특징으로 하기 때문에, Ni-rich 층의 리튬 금속 산화물의 인터페이스 안정성을 개선할 수 있다.
- [0036] 양극-전해질 중간상(CEI)에 도입된 술폰 기능기 그룹은 사이클링 중 전해질 분해를 효과적으로 억제할 수 있으며, 알릴 기능기 그룹은 바람직한 화학적 반응성이 CEI들 사이의 추가적인 교차 결합 반응을 촉진하므로 CEI를 더욱 견고하게 만들 수 있다.
- [0037] 또한, 알릴 기능기 그룹은 셀 내의 불소(F^-) 종을 선별적으로 제거하므로 F^- 농도를 감소시켜 셀의 전반적인 전기화학 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] ex-situ 핵자기 공명 분광법의 결과는 APS 첨가물이 화학적 소거 반응을 통해 F-종을 효과적으로 감소시킨다는

것을 확인했다.

[0039] 하프셀의 사이클링 성능과 관련하여, APS 첨가제를 사용한 사이클링된 셀은 고온(78.9%)에서 상당히 향상된 사이클링 보존을 보여주었고, 표준 전해질을 사용한 사이클링의 셀은 지속적인 보존 페이딩(64.3%)으로 인해 어려움을 겪었다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 APS를 이용한 NCM811 양극재의 개략도이다.

도 2는 (a) TBAF와 반응한 24시간 후 색깔 변화, (b) APS의 ^1H NMR 스펙트럼, (c) TBAF의 ^1H NMR 스펙트럼, 그리고 (d) TBAF와 반응한 APS의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은 (a) HF 소거 반응을 위한 APS 메커니즘, (b) 표준 전해질(검은색) 및 APS 제어 전해질의 이온 전도도: 0.1 APS(빨간색), 0.25 APS(파란색), 0.5 APS(녹색) (c) 표준 전해액(검은색) 및 APS 제어 전해액(주황색)에 대한 LSV 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 (a) 2차 주기에서의 셀의 전위 프로파일, (b) 45°C에서의 비용량, (c) 평균 쿨롱 효율, (d) APS(검은색: NCM811, 빨간색: 0.1 APS, 파란색: 0.25 APS 및 녹색: 0.5 APS)로 사이클링한 셀의 속도 능력(Rate Capability)을 나타내는 도면이다.

도 5는 (a) 표준 전해질을 사용한 사이클 NCM811 양극, (b) 사이클링 NCM811 양극, 0.25 APS 제어 전해액을 사용한 사이클 NCM811 양극의 SEM 분석, (c) 셀 형성 후 및 (d) 50 사이클 후의 NCM811 전극의 EIS 분석(검은색: NCM811 및 파란색: 0.25 APS)을 나타내는 도면이다.

도 6은 a) 사이클링된 NCM811 전극(위) 및 0.25 APS(아래)의 XPS 스펙트럼: C1, F1s, P2p 및 S2p 및 (b) 음극에서 형성된 전이 금속에 대한 정량 분석을 나타내는 도면이다.

도 7은 (a) 형성 주기에서 셀의 전위 프로파일, (b) 25°C에서의 특정 용량, (c) C-rate 변화에 관한 전위 프로파일, 그리고 (d) APS를 사용하여 순환되는 셀의 전위 능력(검은색: NCM811, 0.1 APS, 파란색: 0.25 APS 및 녹색: 0.5 APS)을 나타내는 도면이다.

도 8은 (a) 초기 사이클에서 셀의 전압 프로파일, (b) 45°C에서의 보존(검은색: NCM811, 파란색: 0.25APS)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 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.

[0043] 실험

[0044] APS 첨가제와 F^- 사이의 화학 반응성은 다음과 같이 조사되었다: 0.01몰 APS (Aldrich)와 0.01몰 테트라부틸암모늄 불소화물 (TBAF, Aldrich)을 플라스틱 병에 넣고 24시간 동안 저었다. 결과 용액은 CDCl_3 (Aldrich)를 NMR 용매로 하여 핵자기 공명 분광법 (Agilent 400-MR, Agilent)에 의해 수집 및 분석되었다.

[0045] 이온 전도도를 측정하기 위해 각 전해질은 다음과 같이 준비하였다: 아르곤이 채워진 글로브 박스에 APS 첨가제 (0.1, 0.25, 0.5 wt%)을 표준 전해질(에틸렌 탄산염:에틸 메틸 탄산염=1:2 + 1 M LiPF_6 , 동화 전해액)과 혼합하였다(각 전해질은 0.1, 0.25, 및 0.5 APS-제어 전해질로 약칭함).

[0046] 각 전해질(15 mL)은 실온에서 이온 전도도 측정을 위해 전도도계(CM-41X, TOA-DKK)에 배치하였다.

[0047] 선형 스위프 전압 측정(LSV)의 경우 유리 탄소(작동 전극), 백금 와이어(카운터 전극), Ag/Ag^+ (기준 전극)로 조립된 3개의 전극 셀이 준비되었으며, 그 전위는 3.75V(vs. Li/Li^+)에서 5.0V(vs. Li/Li^+)까지 1mVs^{-1} 속도로 스캔되었다.

- [0048] 셀의 주기 성능을 평가하기 위해 NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 양극을 다음과 같이 준비하였다: 1.8 g NCM811(에코프로), 0.1 g 폴리(불화비닐리덴), 0.1 g 탄소 전도체 (Super P)를 1.7 mL N-메틸피롤리돈(Aldrich)에 분산시켜 1시간 동안 혼합하였다. NCM811 슬러리는 알루미늄 전류 수집기에 코팅된 다음 120℃에서 3시간 동안 건조되고 120℃에서 12시간 동안 진공 오븐에 건조되었다. NCM811 양극의 부하 밀도는 $8.62 \pm 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다.
- [0049] 2032 코인 셀은 NCM811 양극, 리튬 금속 음극, 폴리(프로필렌)/폴리(에틸렌)/폴리(프로필렌) 분리막을 사용하여 준비되었으며, 각각의 준비된 전해질을 사용한다. 사이클 성능 평가의 경우 셀을 3.0V(vs Li/Li^+)에서 4.3V(vs, Li/Li^+)로 실온 또는 45℃에서 2 사이클(형성 단계) 동안 0.1C의 전류로, 100 사이클 동안 0.5C의 전류로 사이클링 했다.
- [0050] 속도 용량(Rate Capability) 평가의 경우, 셀은 동일한 전위 범위로 충전/방전되었지만, 충전/방전 전류 밀도는 0.1C, 0.2C, 0.3C, 0.5C, 1.0C 및 2.0C로 변화시켰다.
- [0051] 사이클링이 완료된 후, 셀들은 Ar-filled 글로브 박스에서 분해되었고, 회수된 NCM811 양극은 5초 동안 디메틸탄산염으로 세척되었다. 사이클링된 NCM811 양극의 표면 형태 측정을 위해 회수된 물질은 전계 방출 스캔 전자현미경 (JSM-7800F, JEOL)으로 분석하였다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 분석은 1M ~ 10mHz의 10mV 진폭에서 전기화학 워크스테이션(Wonatech, ZiveMP1)에서 수행되었다. 사이클링된 NCM811 양극의 화학적 구성은 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo-Scientific)으로, 음극 표면에 형성되는 전이 금속 성분은 유도결합 플라즈마 질량 분광법(ICP-MS, FluoTime300/MicroTime100, Thermo)으로 정량화되었다.
- [0053] **결과 및 토의**
- [0054] APS 첨가제의 F^- 소거 성능은 ex-situ NMR 분석에 의해 결정되었다 (도 2). F^- 등가물인 TBAF는 TBAF와 APS 첨가제 사이의 화학 반응에서 F^- 공급원 역할을 했으며, APS 첨가제가 F^- 종을 효과적으로 포획하는지 여부를 결정하기 위해 반응하였다. APS 첨가제와 TBAF로 구성된 용액은 플라스틱 병에 담았을 때 무색이었으나 결국 노란색으로 변하여 검은색으로 변했다. 이 색상 변화는 APS 첨가제가 TBAF와 화학적으로 반응했음을 나타낸다. 블랙 용액에 대한 ex-situ NMR 분석은 용액의 화학적 상태가 분명히 변경되었음을 나타낸다.
- [0055] APS 첨가제에서 모든 ^1H 피크는 ^1H NMR 스펙트럼(5.79ppm(다중치), 5.35ppm(더블릿), 5.17ppm(더블릿), 3.82ppm(더블릿))에서 명확히 관찰됐으나 화학반응이 완료된 후 사라졌다. 이 현상은 APS 첨가제의 알릴성(Allylic) 위치가 용액 내 F^- 종과의 화학 반응에 참여했음을 보여주었으며, 이는 F^- 종이 APS 첨가제와 화학적 상호작용을 통해 제거될 수 있음을 나타낸다. 알릴 기능기 그룹은 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응을 통해 친핵체(nucleophile)와 쉽게 반응할 수 있다. 친핵성(nucleophilic) F^- 종은 친핵성 첨가 및 제거 반응 중에 모든 탄소 위치의 C_1 또는 C_3 부위를 공격할 수 있다. 이 현상을 통해 셀 내 F^- 농도는 감소할 것으로 예상된다.
- [0056] APS 제어 전해액의 물리적 화학적 및 전기 화학적 거동을 조사했다 (도 3). 기존의 표준 전해액은 9.20 mS cm^{-1} 의 이온 전도도를 보였으며, 이는 다른 곳에서 보고된 바와 같이 신뢰할 수 있는 값이다.
- [0057] APS 제어 전해액의 이온 전도도는 APS가 증가함에 따라 감소하였다(각각 0.1, 0.25 및 0.5 APS 제어 전해액의 경우 8.94, 8.77, 8.61 mS cm^{-1}).
- [0058] 그럼에도 불구하고, 이러한 이온 전도성은 여전히 기존의 LIB에 적용될 수 있다. LSV 결과에서 보듯이, 표준 전해질은 전위가 4.3V(Li/Li^+ 대비)를 초과할 때 지속적으로 분해되어 셀에서 산화적 분해가 발생했음을 의미한다. 대조적으로, 약간 증가된 산화 전류가 약 4.17 V(Li/Li^+ 대비)에서 순간적으로 관측되었다는 점을 제외하고, 전해질 분해는 APS 제어 전해액에서 잘 억제되었다. 4.17V(Li/Li^+)에서 관측된 이러한 고유 산화 전류는 셀 내 APS 첨가물의 전기화학적 산화 결과로 추측되었으며, 이는 APS가 전기화학적 산화 반응을 통해 전극 표면에 CEI 층을 생성할 수 있음을 의미한다.
- [0059] 셀의 실온 주기 성능은 도 7에서와 같이 측정되었다. 초기 주기 동안, 셀의 전위 프로파일의 전체 모양은 거의

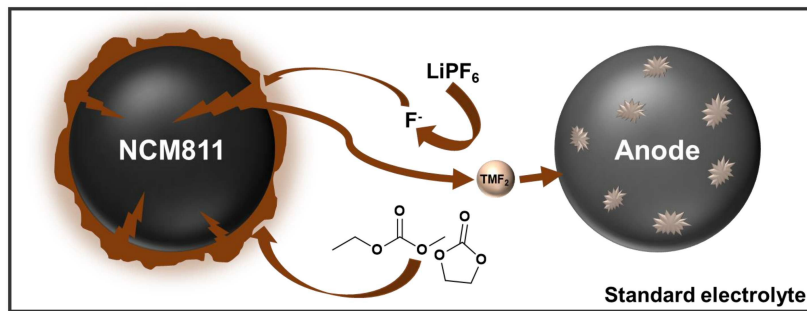
동일했지만, APS 제어 전해질로 순환하는 셀의 초기 방전 비용량은 약간 감소하였다(표준 전해액과 0.1, 0.25, 0.5 APS 제어 전해액 각각의 경우 209.7, 208.3, 208.3, 207.8 mAhg⁻¹). 이러한 발견은 전해질의 이온 전도성의 차이 때문일 수 있다: 이러한 초기 전기화학 작용이 주로 전해질의 이온 전도도에 영향을 받는다는 점을 고려할 때, APS 제어 전해질로 사이클링되는 셀은 표준 전해액으로 사이클링되는 셀보다 방전 비용량이 약간 더 낮다. 표준 전해질 주기적 보존과 관련하여, 모든 셀은 100 주기 후 유사한 비용량 보존을 보여주었는데, 표준 전해액과 0.1, 0.25, 0.5 APS 제어 전해질의 경우 각각 166.2, 168.1, 165.9, 164.9 mAhg⁻¹과 같다.

- [0060] 고온 사이클링 동안 셀의 사이클링 성능은 상당히 달랐다 (도 4). 초기 전위 프로파일 측면에서, 모든 셀은 유사한 전위 곡선을 보였으며, 이는 전해질 간의 이온 전도성 차이가 평가 온도가 증가함에 따라 완화되었음을 나타낸다. 사이클링 보존과 관련하여 표준 전해질로 사이클링된 셀은 사이클링 보존의 지속적인 페이딩을 보여주었으며 100 사이클 후에 64.3%의 보존만이 관찰되었다. 전해질 분해는 고온에서 상당히 가속화된다는 점을 감안할 때 표준 전해질로 사이클링하는 셀은 주기적 보존 감소로 인해 어려움을 겪었다.
- [0061] 대조적으로, APS 제어 전해질로 사이클링된 셀은 주기적인 보존 상태가 개선되었다. 0.1 및 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀은 각각 77.6%, 78.9%의 보존 값을 보였다. 그러나 0.5 APS 제어 전해질은 69.5%의 비교적 낮은 보존율을 보였다.
- [0062] 평균 쿨롱 효율 측면에서 표준 전해질과 0.5 APS 제어 전해질로 사이클링한 셀의 효율은 각각 98.5%와 98.4%로 0.1과 0.25 APS 제어 전해질(각각 99.4%, 99.3%)보다 낮았다.
- [0063] 이러한 결과는 APS 첨가제를 사용하면 NCM811 양극재의 전기화학 성능이 효과적으로 개선되는 반면, 0.5wt% APS 첨가제를 사용하면 사이클링 중 물리적 화학적 특성 및 전기화학적 특성 밸런싱을 만족하기에는 너무 지나친 것으로 보인다는 것을 보여주었다.
- [0064] 속도 용량 측면에서, 모든 셀은 최대 0.5C의 전류 충전 조건에서 유사한 방전 비용량을 보여주었지만, 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링한 셀은 표준 전해질로 사이클링한 것과 비교하여 고전류 충전(1.0C 이상)에서도 향상된 방전 비용량을 나타냈다. 이러한 특징에 대한 가능한 설명은 APS 첨가물이 셀에서 분해되면, APS 기반 CEI 레이어가 NCM811 양극의 표면에 형성될 수 있다는 것이다. 이 CEI 레이어는 이온 호핑(hopping) 메커니즘을 통해 NCM811 양극과 전해질 사이의 중간상에서 이온 전달을 가속할 수 있는 슬론 기능기 그룹을 포함한다. 전반적으로 0.25 APS 제어 전해질은 속도 용량과 함께 사이클링 보존이 개선되었다.
- [0065] 사이클링 성능을 평가한 후 회수된 NCM811 양극은 SEM (도 5a-5b)에 의해 분석되었다. SEM 이미지는 표준 전해질로 사이클링된 회수된 NCM811 양극의 표면 형태가 초기 상태에 비해 현저하게 변화했음을 보여주었다. 전해질 분해로 인한 분해 산물이 NCM811 양극의 표면을 상당히 덮었고, 이는 원치 않는 반응이 심각하게 발생했음을 의미한다. 대조적으로, 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링되는 NCM811 양극은 비교적 깨끗했으며, 1차 입자 사이의 경계도 잘 관찰될 수 있었다.
- [0066] 표면 형태학의 이러한 차이는 셀의 내부 저항에 영향을 미친다 (도 5c-5d). 초기 사이클 후, 셀의 R_{CEI}와 R_{CT}는 거의 비슷했으나, 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀의 내부 저항은 새로운 CEI층이 양극 표면에 형성됨에 따라 표준 전해질로 사이클링된 셀의 내부 저항(R_{CEI}: 10.4Ω 및 R_{CT}: 30.9Ω)에 비하여 약간 증가하였다(R_{CEI}: 12.6Ω 및 R_{CT}: 32.5Ω).
- [0067] 그러나, 사이클 횟수가 증가함에 따라 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀은 표준 전해질(R_{CEI}:22.7Ω, R_{CT}:67.2Ω)과 비교하여 내부 저항(R_{CEI}:27.7Ω 및 R_{CT}:80.3Ω)이 현저하게 증가했다.
- [0068] 이러한 결과는 XPS 분석에서 지원되었다 (도 6a). C 1s 스펙트럼에서 C-O(286.2 eV), RCOR(287.1 eV), C=O(289.3 eV) 및 C-F (290.7 eV)와 관련된 분해된 첨가물이 사이클링된 NCM811 양극에서 발견되었다: 그러나, 전체 피크 강도는 표준 전해질로 사이클링된 셀 내에서 보다 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀 내에서 더 낮았다. 이러한 특징은 전해질 분해가 표준 전해질로 사이클링되는 셀에서 심각하게 발생했음을 나타낸다. F 1s 및 P 2p 스펙트럼에서 유사한 분광학적 거동이 관찰되었다. Li_xPO_yF_z (F1s의 688.3 eV, P2p의 134.1 eV), Li_xPF_y (F1s의 687.7 eV, P2p의 136.5V) 및 LiF (F1s의 685.1 eV)와 같은 분해된 첨가물의 강도는 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀에서 보다 표준 전해질로 사이클링된 셀에서 상당히 더 높았다. 이 결과는 APS 첨가제를 기능적 첨가물로 사용할 때 전해질 분해가 명백히 억제되었음을 나타낸다.

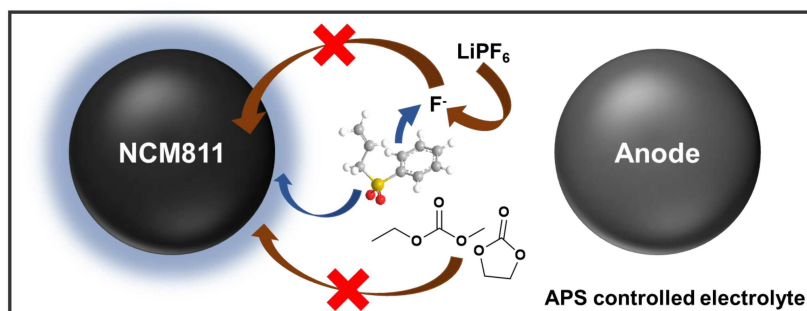
- [0069] 또한, S 2p 스펙트럼의 S-C (164.1 eV), S-O (165.7 eV), S=O (168.5 eV)와 같은 고유 S 피크가 100 사이클 후에도 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀에서 관찰되었으며, 이는 NCM811 양극 표면에 APS 첨가제의 전기화학적 산화가 기능기 그룹 기반 CEI 층을 형성하고, 이 기능기 그룹 기반 CEI 층이 전기화학 공정 중 전해질 분해를 효과적으로 억제함으로써 사이클링 보존이 개선된다는 것을 나타낸다.
- [0070] 전해질 분해 감소에 대한 연구 결과는 사이클링된 음극에 대한 ICP-MS 분석에서도 뒷받침되었다(도 6b). 전해질 분해가 발생하면, F^- 종이 셀에서 형성되어야 하며, 이 종들은 양극 물질의 전이 금속 성분을 쉽게 부식시킨다. 전이 금속 성분이 전해질로 용해되면 음극 표면으로 이동하여 쉽게 감소한다.
- [0071] 따라서 음극의 정량화는 셀에서 전해질 분해 정도를 추정하는 합리적인 접근법이 될 수 있다. 분석 결과, 표준 전해액(Ni, Co, Mn 각각 45,108, 5,694 및 6,267 ppb)을 이용한 셀보다 0.25 APS 제어 전해액(Ni, Co, Mn 각각 17,784, 1,951 및 2,745 ppb)을 사용한 양극 사이클에서 용해된 전이 금속 성분의 양이 더 낮았다. 따라서 전해액 분해가 전해액 첨가제로서 APS로 구성된 셀에서 잘 억제된다는 결론을 내릴 수 있다.
- [0072] 상기 결과를 바탕으로 APS 첨가제의 풀-셀 주기 성능을 평가했다(도 8).
- [0073] 하프셀 결과에 따르면 표준 전해질로 사이클링한 셀은 사이클링 보존 상태가 불량한 것으로 나타났으며, 사이클링 종료 시 비용량의 74.5%만 남아 있었다.
- [0074] 대조적으로, 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링한 셀은 100 사이클 후 78.2%의 보존율을 나타냈으며, NCM811 양극의 개선된 표면 안정성이 주로 풀-셀의 사이클 성능을 지배한다는 것을 보여주었다. 이 결과는 APS 첨가제 사용하는 것이 NCM811 양극의 전기적 화학적 성능을 증가시키는 효과적인 수단임을 나타낸다. 이는 양극의 인터페이스 성능을 효과적으로 안정시키기 때문이다.
- [0076] **결론**
- [0077] NCM811 양극의 인터페이스 안정성을 개선하기 위해, 알릴 및 술폰 기능기 그룹에 의해 개질된 기능성 전해액 첨가제인 APS의 사용을 제안한다. Ex-situ NMR 분석에 따르면 APS 첨가제의 분자 구조 내 알릴 기능기 그룹은 F^- 종과의 화학 반응에 참여하며, 결과적으로 셀 내 F^- 농도의 감소를 초래한다. LSV 결과는 APS의 전기화학적 산화가 약 4.17 V (Li/Li^+ 대비)에서 NCM811 양극 표면에 CEI 층을 생성할 수 있음을 보여주었다. APS 첨가제의 사용은 셀의 실온 사이클링 성능에 큰 영향을 미치지 않았지만, 분명히 고온 사이클링 성능을 변화시켰다. 표준 전해질로 사이클링된 셀은 주기적 보존의 지속적인 페이딩(64.3%)을 보여주었지만, 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 셀은 평균 쿨롱 효율과 속도 용량의 증가와 함께 상당히 개선된 주기적 보존을 보여주었다. 사이클링된 NCM811 양극에 대한 SEM 분석 결과는 0.25 APS 제어 전해질로 사이클링된 회수된 NCM811 양극의 표면 형태가 초기 상태에 비해 손상되지 않았으며, 이 결과는 EIS, XPS 및 ICP-MS 분석의 강력한 지지를 받고 있음을 나타냈다. 이러한 결과에 기초하여, APS 첨가제는 NCM811 양극 표면에 신뢰할 수 있는 CEI의 형성을 통해 전해질 분해 및 전이 금속 구성 요소의 분해와 같은 원치 않는 반응을 현저하게 억제함으로써 NCM811 양극의 인터페이스 안정성을 효과적으로 개선했다고 결론 내릴 수 있다.

도면

도면1

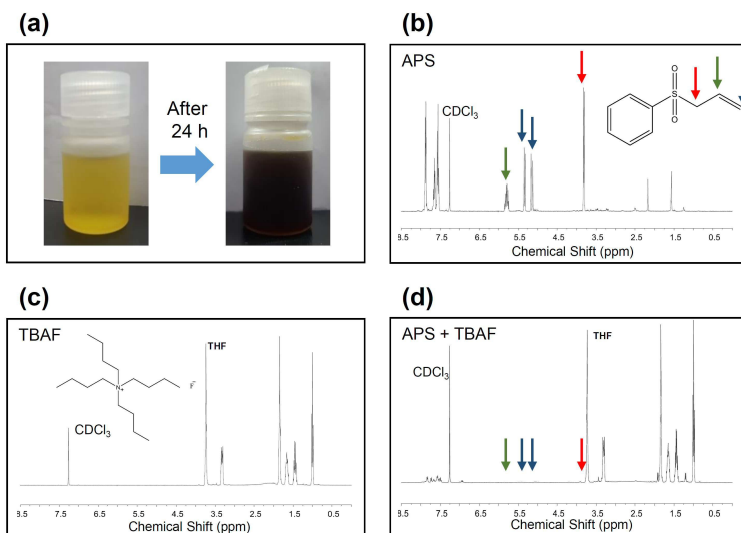


1. HF formation → Promote transition metal dissolution
2. Increased electrolyte decomposition

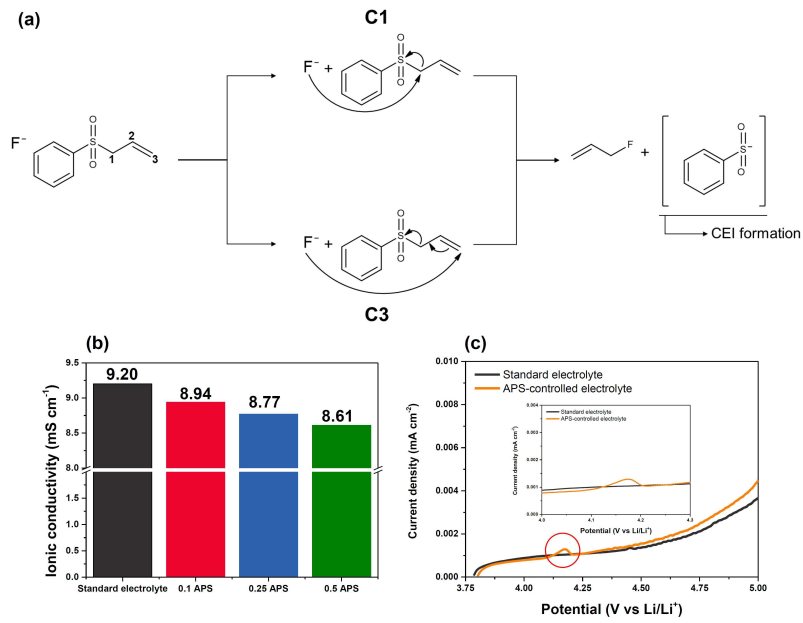


1. HF scavenging
2. CEI formation → Suppress electrolyte decomposition

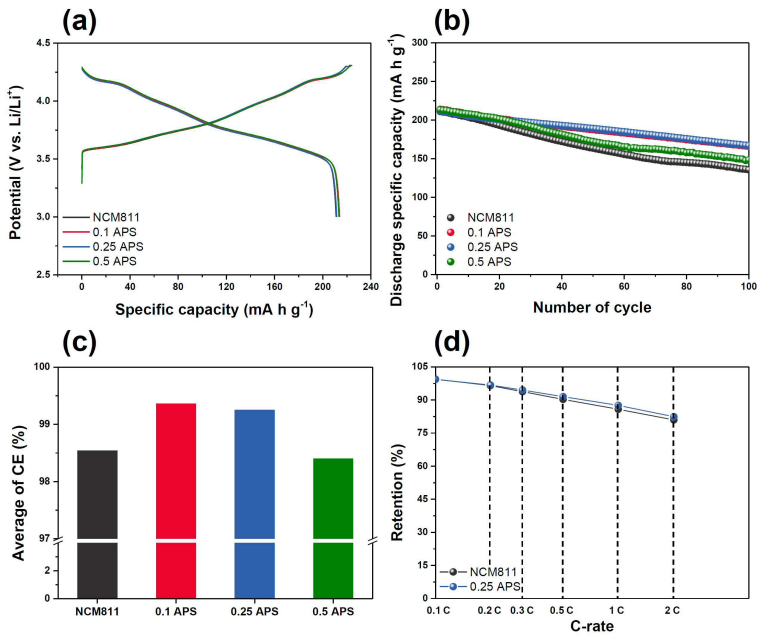
도면2



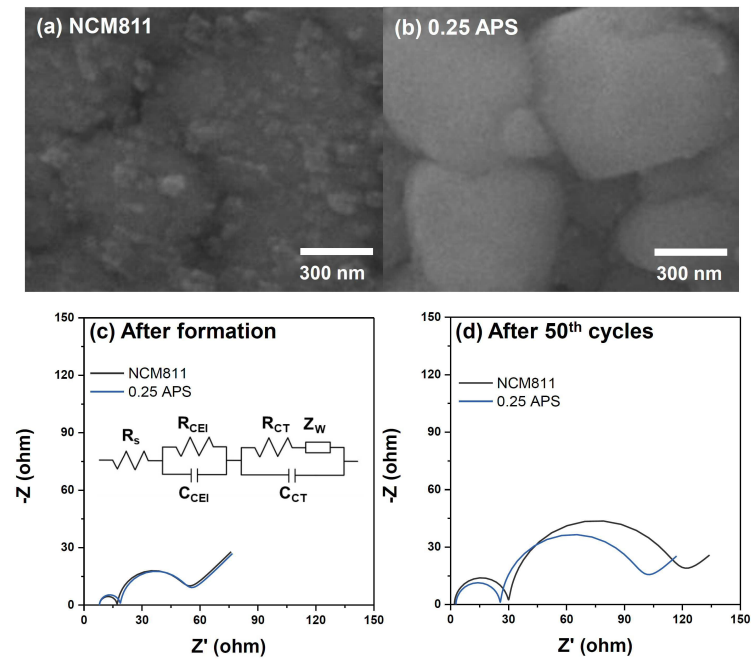
도면3



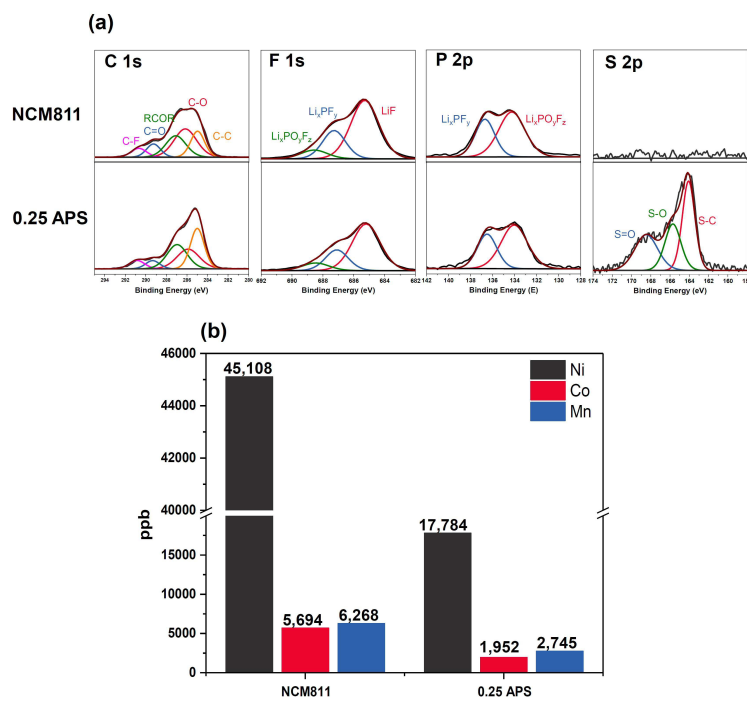
도면4



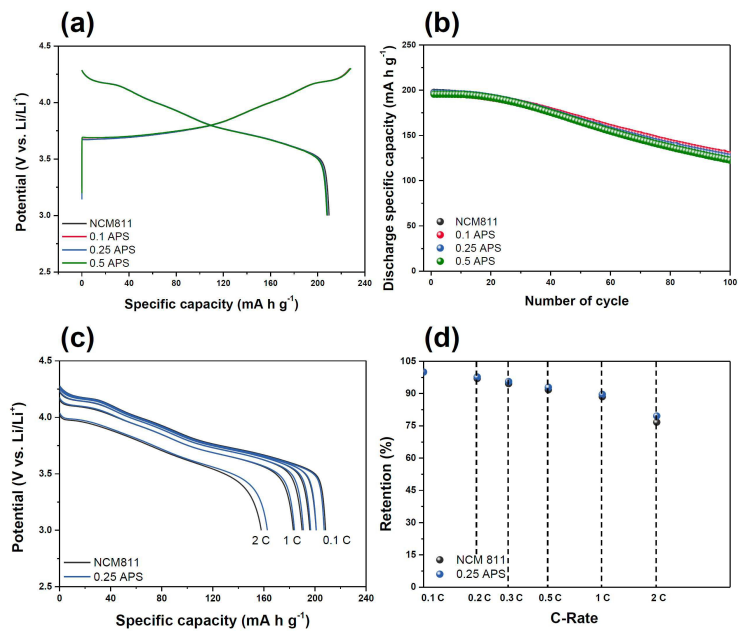
도면5



도면6



도면7



도면8

