(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0040769
(43) 공개일자 2019년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *C07F 19/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
C07F 19/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0131087
(22) 출원일자 2017년10월11일
심사청구일자 2017년10월11일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 29, 304동 904호(송도동, 송도풍림아이원3단지아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

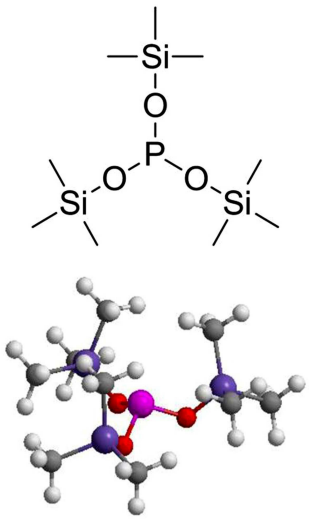
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **그래파이트 음극의 표면 안정성을 향상시키기 위한 리튬이온이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬이온이차전지용 전해질에 관한 것으로서 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 리튬이온이차전지용 전해질을 이용할 경우, 고온 및 상온에서 수명성이 향상되고, 고용량의 양극 재료에 대해서도 우수한 SEI 층을 형성하는 우수한 성능의 리튬이온이차전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1C1B1009452
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구
연구과제명 리튬이차전지 고용량 양극 소재용 잔류 리튬 저감 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야 대학중점연구소 지원사업
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축 (Establishment of recycling platforms for blue carbon biomass-based advanced materials)
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2026.02.28

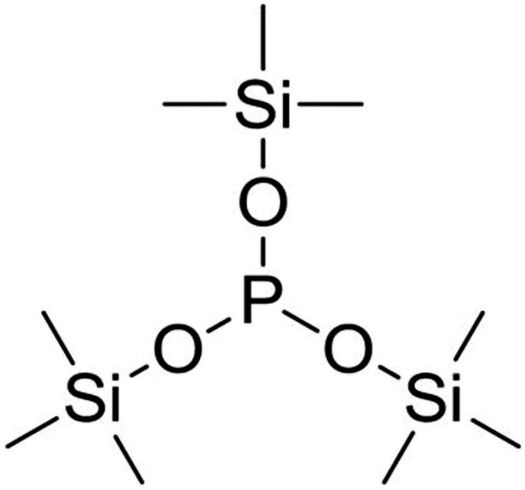
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 리튬이온이차전지용 전해질.

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화합물은 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 석시노니트릴(SN), 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, LiAlO2, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(x, y는 1 내지 20이다), LiCl, LiI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지용 전해질.

청구항 6

양극, 음극, 제1항에 따른 리튬이온이차전지용 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬이온이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬이온이차전지는 50 사이클 이후에도 비용량 유지율이 95 내지 99%인 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전해질 첨가제에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래파이트 음극의 표면 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬이온이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 음극활물질로 리튬이온을 삽입/탈리하는 흑연이나, $Li_4Ti_5O_{12}$를 사용하고, 비수계 액체전해질을 사용하는 것을 리튬이온이차전지라고 하며, LIB(lithium ion battery)라 표기한다.

[0003] LIB가 개발되기 전에는 리튬 금속을 음극으로 사용한 리튬이차전지가 개발되었었고, 이는 리튬 금속의 부피당 이론용량이 2062 mAh/cc로 매우 높아 고종량의 전지를 만들 수 있다는 장점이 있었다. 그러나 리튬이차전지는 충방전시 새로운 리튬 금속이 음극 표면에 불균일하게 석출하여 수지상(dendrite)를 형성하고, 새로이 석출된 리튬을 전해질을 또다시 분해시켜, 불균일한 표면 피막을 형성하기 때문에 사이클 특성이 급격히 감소할 뿐만 아니라 성장한 수지상이 분리막을 뚫고 내부 단락을 일으키는 등의 문제가 발생하여 사용량이 급격히 감소하였다.

[0004] 리튬 금속이 가지는 문제점은 흑연이 리튬 이온을 반복적으로 삽입/탈리할 수 있다는 것을 알아내면서 해결되었고, 특히 리튬이 삽입된 탄소는 리튬 금속과 거의 같은 전기화학 반응전위를 가져, 리튬이 삽입/탈리할 때 부피변화가 작아, 여러번 반복하여도 결정구조의 변화가 적어 사이클 수명이 우수한 전지를 만들 수 있게 하였다는 것에 있다.

[0005] 이러한 리튬이온이차전지의 성능을 향상하기 위하여, 안정한 SEI(solid-electrolyte interphase) layer를 형성할 수 잇도록 하는 전해질 소재의 개발이 진행되고 있다. 그러나 전해질이라고 하여 모두 안정한 SEI 층을 형성하는 것이 아니고 SEI 층이 주로 형성되는 음극 활물질 역시 개량되고 있기 때문에 최적의 SEI 층 형성을 위한 다양한 물질의 개발 역시 계속되고 있다.

[0006] 최근에는 propylene carbonate(PC)가 리튬이온이차전지용 전해질의 첨가제로 개발된 바 있고, 이는 낮은 온도에서 높은 이온전도도를 가지게 하여, 높은 잠재력을 가지고 있다고 평가받았으나, 이를 실질적으로 차용할 경우 적절한 SEI 층이 형성되지 않아 전해질의 지속적인 분해가 발생하며, 이 과정에서 기체 발생 및 활물질 탈리 현상이 발생하기 때문에 전지가 정상적으로 작동하지 않는 문제가 있었다.

[0007] 이를 해결하기 위하여 fluoroethylene carbonate(FFC), vinylene carbonate(VC)와 같은 첨가제가 개발되었다. 이는 PC계 전해질보다 안정한 SEI 층을 형성하여 전지의 정상 작동을 가능하게 하였다(특허문헌 1). 그러나 이들 기술에 의할 경우에도 Ni-(NCM) 또는 Li-rich(OLO) 적층 산화물과 같은 고용량의 양극재료와는 사용성이 낮다는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 특히 충분한 사이클 특성을 발휘할 수 없으며, 스웰링 현상 등 고온 안정성이 낮았다.

[0008] 따라서, 니켈 고함량의 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 사용하는 경우, 불순물에 의한 전지의 용량 특성, 사이클 특성 및 고온 안정성 저하를 해결하기 위한 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제4,462,012호

발명의 내용

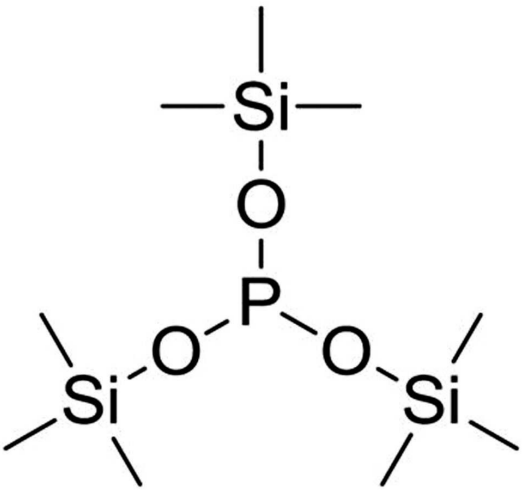
해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 니켈 고함량의 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 사용하는 경우에도 불순물에 의한 전지의 용량 특성, 사이클 특성 및 고온 안정성 저하를 해결할 수 있는 리튬이온이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이온이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 리튬이온이차전지용 전해질을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] 상기 화합물은 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 화합물은 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 유기용매는 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 석시노니트릴(SN), 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, LiAlO2, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(x, y는 1 내지 20이다), LiCl, LiI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 양극, 음극, 상기 리튬이온이차전지용 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬이온이차전지를 제공한다.

[0019] 상기 리튬이온이차전지는 50 사이클 이후에도 비용량 유지율이 95 내지 99%일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 리튬이온이차전지용 전해질을 이용할 경우, 고온 및 상온에서 수명성이 향상되고, 고용량의 양극 재료에 대해서도 우수한 SEI 층을 형성하는 우수한 성능의 리튬이온이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 전해질 첨가제로 사용되는 TMSP의 화학적 구조를 2D와 3D로 도시화한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 전지(TMSP) 및 비교실시예 1의 전지(none)의 선형 스윕 전위법(LSV)를 통해 측정한 음극 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 쿨롱효율(Coulombic efficiency)을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 비용량 대비 전위를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 사이클 횟수에 다른 비용량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 6은 1회 사이클 후 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 7은 50회 사이클 후 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 8 1회 사이클 후 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 9는 50회 사이클 후 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 10 및 도 11은 실시예 3 및 비교실시예 1의 SEI층의 화학적 화합물을 분석하기 위해, 사이클 후 실시예 3 및 비교실시예 1로부터 제조된 전지에 대한 ^{31}P-NMR 그래프이다.

도 12 내지 15는 사이클 후, 실시예 3 및 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극을 XPS로 분석한 그래프로, 도 12는 C1s, 도 13은 F1s, 도 14는 P2p 및 도 15는 Si2p 그래프이다(흑색선은 비교실시예 1의 전지, 청색선은 실시예 1의 전지).

도 16은 리튬염, EC 및 TMSP의 결합에너지를 나타낸 반응식이다.

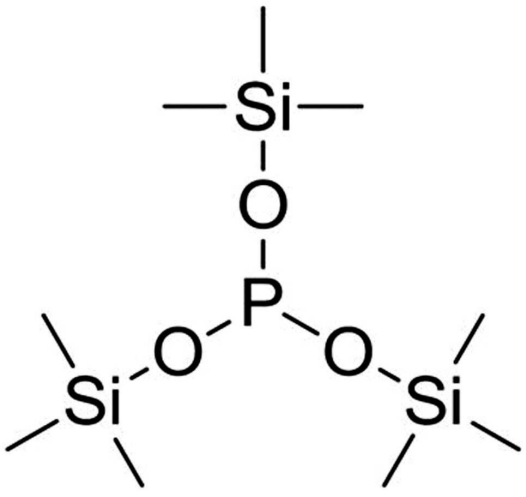
도 17은 TMSP와 CH_3O^-(ⅰ) 및 EC와 CH_3O^-(ii)의 반응 에너지(△G in kcal/mol)을 나타낸 반응식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 일측면은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 리튬이온이차전지용 전해질에 관한 것이다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 상기 리튬이온이차전지용 전해질은, 초기 충방전 과정 중에 그래파이트 음극의 표면에 SEI 층을 형성할 수 있도

록, 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함된다.

[0027] 상기 초기 충방전 과정의 조건은, 리튬이온이차전지에서 통상적으로 사용되는 조건이라면 특별히 이에 한정되지 않으나, 바람직하게는 충전시 양극으로부터 나온 리튬 이온이 음극인 그래파이트 전극으로 이동하여 삽입되는, 되풀이되는 충전과 방전 과정에서 전극 표면에 SEI 층이 형성되도록 일정 범위의 정전류 또는 정전압으로 충방전을 반복할 수 있다.

[0028] 상기 화합물은 전해질의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있는데, 만약 상기 범위 미만이거나 초과할 경우에는 VC 전해질과 같이 고용량의 양극재료와 상용성이 낮아, 용량 특성, 사이클 횟수에 따른 비용량 유지율 저하 및 사이클 특성 등이 유의미하게 낮아지는 문제가 발생하거나, 스웰링 현상 등의 부반응이 유발되는 문제가 발생할 수 있다. 상술한 문제점들을 비롯하여, 걔 중에서도 효과가 가장 우수하도록 하기 위해, 상기 화합물은 상기 전해질의 전체 중량을 기준으로 3 중량% 포함되는 것이 가장 바람직하다.

[0029] 또한 본 발명에 따른 전해질은 하나의 첨가제만으로 우수한 다양한 효과들을 달성할 수 있으므로, 추가적인 구성없이 부반응에 따른 내부 저항의 증가 및 용량 감소(사이클 횟수에 따른 비용량 유지율) 등의 문제점을 현저히 개선하였음을 하기 실험예를 통해 확인하였다.

[0030] 상기 유기용매는 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 석시노니트릴(SN), 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 특별히 이에 한정되지 않는다. 그러나, 상기 화학식 1의 화합물과 전기화학적 및 열역학적으로 SEI 층을 형성하기 위해서는 바람직하게 상기 유기용매가 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합물인 것이고, 더욱 바람직하게는 상기 EC 및 EMC의 혼합부피비가 1 : 1-3인 것일 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 EC 및 EMC의 혼합부피비가 1 : 2인 것일 수 있는데, 상기 화학식 1의 화합물과 전기화학적 및 열역학적으로 안정적이고 균일한 SEI 층을 형성할 수 있다는 장점을 가진다. 구체적으로 상기 유기용매를 다양하게 변화하여 측정하였을 때, EC 및 EMC의 혼합물이고, 상기 혼합물에서 혼합부피비가 1 : 2일 때, SEI 층의 NMR 결과를 비교한 결과, EC에 비해 화학식 1의 화합물로부터 유래된 phosphonate 기능기를 나타내는 피크가 가장 높게 관찰되었고, XPS 결과에서도 용매 조성을 나타내는 피크가 비교실시예 1 대비 낮게 존재하였다. 또한 이는 EDS 결과에서도 동일하였음을 확인할 수 있다. 즉, 유기용매의 종류 및 조성에 따라 형성된 SEI 층 성분이 상이하였고, 이에 대하여 XPS, NMR 및 EDS 결과를 비교하면 상기 유기용매가 EC 및 EMC의 혼합물이면서 이들의 혼합부피비가 1 : 2일 때, 가장 우수한 성분을 갖는 SEI 층이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 SEI 층의 성분 차이는, 그 차이의 범주가 미세하다 하더라도 전지의 성능에는 큰 영향을 끼친다. 예를 들어 0.5 중량% TMSP(화학식 1의 화합물)을 사용한 것과 3 중량% TMSP를 사용한 경우의 비교만 살펴보더라도 쿨롱효율, 비용량에 따른 전위, 사이클 횟수에 따른 비용량 유지율에 유의미한 차이가 발생함을 통해 충분히 확인할 수 있다.

[0031] 상기 전해질에서 사용되는 리튬염은 당해 기술분야에서 사용되는 리튬염이라면 특별히 이에 한정되지 않으나, 바람직하게는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, LiAlO2, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(x, y는 1 내지 20이다), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 바람직하게 리튬염은 $LiPF_6$일 수 있다.

[0032] 상기 전해질은 액체 또는 겔 상태일 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 측면은 리튬이온이차전지용 전해질을 포함하는 리튬이온이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬이온이차전지용 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기용매 및 리튬염을 포함하고 있는 것일 수 있다. 이는 초기 충방전 과정을 통해 전지의 효과를 극대화할 수 있도록 하는 SEI 층을 형성할 수 있는 것이다. 동일한 내용의 반복을 최소화하기 위해 앞서 기재한 내용은 생략하였다.

[0034] 구체적으로 상기 리튬이온이차전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성되며, 상기 리튬이온이차전지는 당해 기술분야에서 사용되는 일반적인 양극, 음극 및 분리막이라면 특별히 이에 한정되지 않는다.

[0035] 바람직하게 상기 양극은 양극 집전체 상에 구비된 양극활물질을 포함하는 것이고, 상기 양극활물질은 우수한 방

전 용량 및 고용량 특성을 갖는 양극활물질이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 리튬함유 전이금속 산화물, 예를 들면 $Li_xCoO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xNiO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xMnO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xMn_2O_4(0.5<x<1.3)$, $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_2(0.5<x<1.3,\ 0<a<1,\ 0<b<1,\ 0<c<1,\ a+b+c=1)$, $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0<y<1)$, $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0\leq y<1)$, $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0\leq y<1)$, $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4(0.5<x<1.3,\ 0<a<2,\ 0<b<2,\ 0<c<2,\ a+b+c=2)$, $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4(0.5<x<1.3,\ 0<z<2)$, $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4(0.5<x<1.3,\ 0<z<2)$, $Li_xCoPO_4(0.5<x<1.3)$ 및 $Li_xFePO_4(0.5<x<1.3)$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[0036] 상기 리튬이온이차전지는 고용량 전지의 제조를 위해서, 상기 양극 활물질의 양을 늘리지 않더라도, 상기 전해질을 사용하는 설계를 통해 양극과 음극 간의 전기화학적인 균형이 포함되고, 고용량의 전지를 제조할 수 있다는 효과를 갖는다.

[0037] 상기 리튬이온이차전지에서 음극 활물질로는 그래파이트 또는 실리콘-탄소 복합체/그래파이트를 사용할 수 있다.

[0038] 상기 분리막은 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 리튬이온이차전지의 양극, 분리막, 전해질, 음극의 형성 공정은 각 층의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0040] 상기 양극 및 음극을 제조할 때 사용되는 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0041] 상기 리튬이온이차전지의 외형은 특별한 제한은 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 리튬이온이차전지는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0043] 또한, 상기 리튬이온이차전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

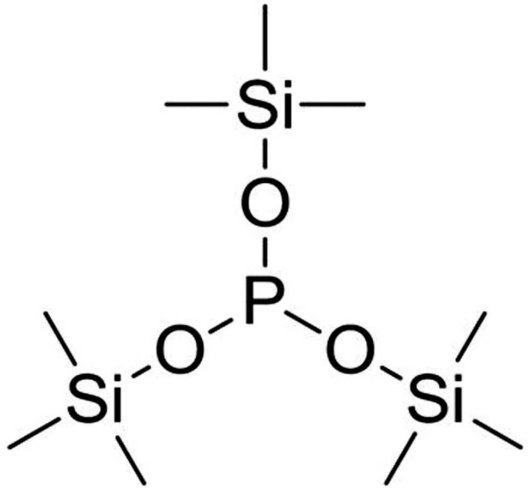
[0044] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0045] **제조예 1 내지 3. TMSP 전해질.**

[0046] 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트(litthium, hexafluorophosphate; $LiPF_6$)하에서, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC)와 에틸 메틸 카보네이트(Etthyl methyl carbonate;EMC)를 1 : 2의 부피%로 혼합하여 표준 전해질(PanaxEtec)을 제조하였다. 상기 표준 전해질 전체 중량을 기준으로 상기 하기 화학식 1의 화합물(TMSP)(Aldrich)를 0.5 중량%, 1.0 중량%, 3.0 중량%로 각각 첨가하여 제조예 1, 2, 3의 TMSP 전해질을 제조하

였다.

[0047] [화학식 1]

[0048] 

[0049] **비교 제조예 1. 표준 전해질**

[0050] 1M 리튬 헥사 플루오로 포스페이트(litthium, hexafluorophosphate)하에서, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC)와 에틸 메틸 카보네이트(Etthyl methyl carbonate;EMC)를 1 : 2의 부피%로 혼합하여 표준 전해질(PanaxEtec)을 제조하였다.

[0051] **비교 제조예 2. VC 전해질**

[0052] TMSP 대신에 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate; VC)를 3.0중량% 첨가한 것을 제외하고는 모두 제조예 1과 동일하게 하여 VC 전해질을 제조하였다.

[0053] **실시예 1 내지 3. 코인형 리튬이온이차전지의 제조**

[0054] 코인형 전지(coin cell)는 그래파이트, 리튬 금속, 폴리(에틸렌) 분리막(Asahi) 및 제조예 1 내지 3으로부터 제조된 TMSP 전해질(TMSP 포함 혹은 불포함)으로 제작하였고, 구체적으로 다음과 같다.

[0055] 유리 카본을 작동 전극으로 사용하고, 리튬 금속(foil)은 카운터 및 참조 전극으로 사용하였다. 이때, scan rate는 1 mV s^{-1} 이었고, 전압 범위는 3.0-0.0 V (vs. Li/Li^{+})이였다.

[0056] 그래파이트 음극은 그래파이트(PoscoChemtech), 수퍼P(카본 블랙), 카르복시 메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose; CMC)(Cellogen, DKS) 및 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber; SBR)(Zeon, BM 400B)을 96:1:1:2의 중량비로 혼합한 후, 3 시간동안 교반하여 슬러리를 제조하고, 이를 Cu foil에 코팅한 다음, 진공 오븐에서 100 ℃, 30 분간 건조하는 과정을 통해 제조하였다. 이때, 상기 전극의 로딩밀도는 8.75±0.09 mg/㎠ 였다.

[0057] 이렇게 제작된 전지를 초기 2 사이클동안 0.1 C의 일정한 속도(constant rate)로 0.01 V(vs.Li/Li^{+})로 방전하고, 1.5 V(vs.Li/Li^{+})로 충전하였다. 그러한 초기 충방전 이후에는 1.0 C의 일정한 속도(constant rate)로, 0.01 V(vs.Li/Li^{+})로 방전되고, 1.5 V(vs.Li/Li^{+})로 50 사이클 수행하였다. 사이클 라이프는 실온에서 충전/방전 장치(TOSCAT-3100, TOYO)를 사용하여 실험하였다.

[0058] **비교 실시예 1.**

[0059] TMSP 전해질 대신에 비교제조예 1로부터 제조된 표준 전해질을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 제조되었다.

[0060] **비교 실시예 2.**

[0061] TMSP 전해질 대신에 비교제조예 2로부터 제조된 VC 전해질을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 제조되었다.

[0062] **성능 평가 방법**

[0063] 본 발명에 따라 제조된 화학식 1의 화합물을 전해질 첨가제로 이용한 전해질 또는 비교제조예 1, 2를 포함한 전해질을, 리튬이차전지에 사용하였을 때, 이의 성능을 비교하기 위하여, 아래와 같이 평가를 수행하였다.

[0064] 전기 화학 워크 스테이션(electrochemical workstation)(Biologic, SP-300)를 사용한 선형 스윕 전위법(linear sweep voltammetry; LSV)를 통해 음극 안정성(cathodic stability)을 분석하였다.

[0065] 상기 실시예, 비교 실시예로부터 제조된 전지는 초기 2사이클 동안에는 0.1 C의 일정한 속도(constant rate)로, 0.01 V(vs.Li/Li^+)로 방전되고, 1.5 V(vs.Li/Li^+)로 충전되었고, 50 사이클 동안에는 1.0 C의 일정한 속도(constant rate)로, 0.01 V(vs.Li/Li^+)로 방전되고, 1.5 V(vs.Li/Li^+)로 충전되었다. 사이클 라이프는 실온에서 충전/방전 장치(TOSCAT-3100, TOYO)를 사용하여 실험하였다.

[0066] 사이클 분석후, 상기 전지를 글러브-박스 내에서 분해하여 순환된 전극을 회수하였고, 이를 디메틸 카보네이트(demethyl carbonate; DC)(PanaxEtec)로 신속하게 세척하였다. 그래파이트 표면에서 발생한 원자 상태를 갖는 전극의 표면 모폴로지는 전계 방출 주사전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy; FESEM)(Quanta 3D FEG, FEI)를 사용하여 분석하였다.

[0067] 사이클 후의 그래파이트 표면에서, 원자 조성을 분석하기 위해 고체 핵 자기 공명 분광법(solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR)(ASCEND 400, Bruker) 및 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)(K alpha, Thermo-Scientific)을 사용하였다. 이때 모든 분석 실험은 별도의 언급이 없는 한, 모두 실온에서 수행하였다.

[0068] 상기 분자의 기저 상태 구조(ground-state structures)는 밀도 함수 이론(DFT) 방법을 통해, C1 대칭(symmetry)내에서 완전히 최적화되었다. Kohn-Sham 함수는 B3PW91 기능성 및 트리플 제타 품질(triple-zeta quality)의 6-311G(d.p) 기저 세트(basis set)로 계산하였다.

[0069] 본 발명은 CPCM(conductor-variant polarized continuum model)을 사용하고, 이는 연속적인 유전체에 임베디드된 분자형태의 공간(cavity)에 용질이 위치되어 있는 것이다.

[0070] 본 발명에서 용매로 EC : EMC = 1 : 2(vol%)를 사용하기 때문에, 유전상수(dielectric constant)는 31.9이고, 이는 EC(89.2)와 EMC(2.9)의 유전상수 사이 평균치가 적용된 것이다.

[0071] 선행연구 중에서 CPCM 계산방식이 배터리 전해질에 대한 다양한 전기 화학적 성질 평가에 효과적이라는 것이 입증되었기 때문에, 본 연구에서도 이를 활용하였으며, 모든 DFT 및 CPCM 계산은 Gaussian09 프로그램 패키지를 사용하여 수행하였다.

[0072] **실험예 1. 전해질의 LSV(linear sweep voltammetry) 측정**

[0073] 도 2는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 전지(TMSP) 및 비교실시예 1의 전지(none)의 선형 스윕 전위법(LSV)를 통해 측정한 음극 안정성을 나타낸 그래프이다.

[0074] 도 2에 나타난 바와 같이 비교실시예 1의 전지와 실시예 1의 전지는 음극 분극(cathodic polarization) 동안 유사한 음극 안정성을 나타내고 있음을 확인하였다.

[0075] 또한, 전기화학적 환원(electrochemical reduction)은 TMSP 존재유무와 관계없이 약 0.65 V(vs.Li/Li^+)에서 발생함을 확인하였고, 이를 통해 EC의 전기 화학적 환원 전위가 약 0.65V (vs.Li/Li +)에서 시작됨을 알 수 있다.

즉, 모든 전해질에서의 환원 전류는 TMSP 감소보다는 EC의 환원분해에 기인하며, 제일원리계산(a first-principles calculation) 연구 결과와 유사한 결과임을 확인할 수 있었다. TMSP의 환원 전위가 EC 값보다 약 0.7V 낮은 것으로 확인되었기 때문에, 환원조건에서 TMSP는 매우 안정하다. 그런데 음극 표면에서 SEI 층은 일반적으로 전기화학적인 환원 분해를 통해 형성된다는 것이 기존 매커니즘이므로, TMSP가 전기화학적인 감소만으로 SEI 층을 형성하지 않는다는 것은 매우 흥미로운 점이라 할 수 있다.

[0076] **실험예 2. 율 특성**

[0077] 도 3은 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 쿨롱효율(Coulombic efficiency)을 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 4는 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 비용량 대비 전위를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 5는 실시예 1, 2, 3로부터 제조된 전지 및 비교실시예 1 및 2로부터 제조된 전지의 사이클 횟수에 다른 비용량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0078] 도 3 내지 5에서 흑색은 표준 전해질을 사용한 전지(비교실시예 1)이고, 적색은 0.5% TMSP를 포함하는 전해질을 사용한 전지(실시예 1)이고, 파란색은 1.0% TMSP를 포함하는 전해질을 사용한 전지(실시예 2)이며, 초록색은 3.0% TMSP를 포함하는 전해질을 사용한 전지(실시예 3)이며, 주황색은 3.0% VC를 포함하는 전해질을 사용한 전지(비교실시예 2)이다.

[0079] 도 3 내지 5를 살펴본 결과 TMSP를 포함하는 전해질을 사용한 전지셀에서 전기화학적 성능이 현저히 향상되었음을 확인하였다. 비교실시예 1의 전지는 쿨롱효율이 93.1%이고, 비교실시예 2의 전지는 쿨롱효율이 92.9%로 낮다는 것을 확인하였다. 비교실시예 2의 전지에 사용되는 전해질에서 VC가 전기화학적 환원에 기여하기 때문에 쿨롱효율이 저하된 것으로 확인되며, 이는 음극 표면에 SEI 층 형성 여부와 관련이 있다.

[0080] 한편, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전지는 쿨롱효율이 최대 95.2%로 3%~2% 더욱 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0081] 도 5에서 사이클 횟수에 따른 비용량을 측정한 결과를 살펴보면, 50 사이클 후 비교실시예 1의 전지는 비용량 유지율(speecific capacity remaining)이 69.7%임을 확인하였다. 한편 비교실시예 2의 전지는 50 사이클 후, 비용량유지율이 97.4%였다. 이는 전해질에 포함되어 있는 VC가 음극 상에 SEI 층을 형성하기 때문으로 확인되었다.

[0082] 한편, 본 발명의 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 전지는 96.8%로 반복되는 충방전 사이클 후에도 비용량 특성이 초기와 거의 대등소이하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 3의 전지는 초기 쿨롱효율이 매우 높고, VC에 비해서도 우수한 비용량 유지율 특성을 갖는다는 장점이 있다.

[0083] 만약 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전지에서 전해질(SEI 층의 형성에서 참여한)의 전기화학적 반응 과정에 따른 초기 쿨롱 효율이 낮았다면, 양극과 음극에 대한 이온 저장의 균형을 맞추기 위해서 반드시 양극활물질의 확장이 필요했을 것이다. 필요에 의해 양극활물질을 추가하게 되면, 전지 무게가 늘어날 것이고, 전지의 총 에너지 밀도는 감소하였을 것이다.

[0084] 그러나 본 발명에서는 전해질 내에 TMSP를 추가함으로써, 우수한 쿨롱 효율과 우수한 용량 특성 및 수명 특성을 얻을 수 있음을 확인하였고, 이는 종래 전해질을 사용한 전지보다 상대적으로 양극활물질의 무게를 감소시킬 수 있기 때문에, 전지의 에너지밀도를 증가시키는데 기여하고 있다고 할 수 있다. 또한 사이클 라이프를 현저히 향상시키고 있음을 확인할 수 있으므로, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전지는 종래 전해질을 사용한 전지에 비해 아주 현저한 장점들을 가지고 있다고 볼 수 있다.

[0085] **실험예 3. SEM 분석**

[0086] 도 6은 1회 사이클 후 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 7은 50회 사이클 후 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이며, 도 8 1회 사이클 후 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이며, 도 9는 50회 사이클 후 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

[0087] 도 6을 살펴보면, 1회 사이클 후, 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면은 불규칙하였다. 이에 반해, 도 8의 실시예 3으로부터 제조된 전지에서 음극 표면은 상대적으로 균일한 표면 모폴리지를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0088] 상기 결과는 EDS로 측정한 실험데이터와도 일치하는데(미도시), 실시예 1 내지 3로부터 제조된 전지의 음극표면에서만 TMSP와 관련된 원자 성분이 관찰되었기 때문이다.

[0089] 상술한 결과들을 종합하면(미도시된 EDS 결과, LSV 결과), 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 전지는 TMSP 전해질이 SEI 층을 형성하는데 있어서, 전기화학적 반응이 아닌, 또 다른 반응 경로(vide infra)를 통해 형성되고 있음을 확인할 수 있다.

[0090] 도 7 및 도 9의 50회 사이클을 수행한 후, 각각의 전지들로부터 음극 표면을 비교하면, 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극이 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극 표면보다 모폴로지가 상대적으로 깨끗한 것으로 확인되었다.

[0091] 이러한 결과를 통해 리튬이온이차전지의 그래파이트 음극의 계면 안정성을 본 발명에 따른 TMSP 전해질이 향상시키고 있음을 확인하였다.

[0092] **실험예 4. NMR**

[0093] 도 10 및 도 11은 실시예 3 및 비교실시예 1의 SEI층의 화학적 화합물을 분석하기 위해, 사이클 후 실시예 3 및 비교실시예 1로부터 제조된 전지에 대한 ^{31}P-NMR 그래프이다.

[0094] 도 10 및 도 11을 살펴보면, 실시예 3의 전지는 ^{31}P-NMR에서 downfield 부분에서 몇 개의 새로운 피크가 관찰되었고, 이는을 TMSP로부터 화학적으로 유래된 phosphonate 기능기인 것으로 간주된다. 상기 phosphonate 작용기는 TMSP가 SEI 층에서 화학적으로 modified 형태로 형성되었다는 증거이다.

[0095] **실험예 5. XPS 분석**

[0096] 도 12 내지 15는 사이클 후, 실시예 3 및 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극을 XPS로 분석한 그래프로, 도 12는 C1s, 도 13은 F1s, 도 14는 P2p 및 도 15는 Si2p 그래프이다(흑색선은 비교실시예 1의 전지, 청색선은 실시예 3의 전지).

[0097] 도 12에 나타난 바와 같이, 실시예 3 및 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극에 형성된 SEI 층의 C1s 조성은 다음과 같았다. 먼저 EC 환원에 의해 형성된 R-CH_2OLi 및 R-CH_2OCO_2Li가 확인되었고, 이는 두 전지 모두에서 일반적으로 확인되었다. 다만 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극에서보다 세기가 실시예 3로부터 제조된 전지의 음극에서 세기가 더 낮은 것으로 관찰되었다.

[0098] 또한 도 13에서 용매 조성을 나타내는 피크는 실시예 3의 전지(TMSP:LiF(687.6 eV in F1s))가 비교실시예 1의 전지보다(LixPFy(137.4 eV in P2p)) 더 낮았다.

[0099] 그러나, 실시예 3으로부터 제조된 전지의 음극은 비교실시예 1로부터 제조된 전지의 음극보다 표면 안정성을 향상시키는 SEI 층의 조성 중 하나인 LixPOyFz의 피크 세기가 더 높은 것을 확인할 수 있었고(685.3 eV in F1s and 134.8 eV in P2p), 130.9 eV(P2p)와 101.9 eV(Si2p)에서 새로운 피크가 추가적으로 관찰되었다. 이때 상기 새로운 피크는 TMSP 전해질로부터 유래된 것이라 여겨진다. 이러한 XPS 분석을 통해 SEI 층 형성에 TMSP가 기여하고 있음을 알 수 있다.

[0100] **실험예 6. 매커니즘 분석**

[0101] 몇몇 반응 경로를 통해, TMSP와 친핵체(nucleophile)에서 반응을 계산해보았고, 이의 타당성을 제일원리계산을 통해 확인하였다. 즉 이러한 다양한 결과들의 조합으로, 가능한 반응식을 확인하여 도 16 및 도 17에 나타내었다. EC의 환원 조성에 의해 생성될 수 있는 알콕시 기능기(RO-) 중에서 CH_3O^- 작용기는, 계산의 단순화(simplicity)를 위해 친핵체(nucleiphile)로써 선택되었다.

[0102] 본 발명에서 TMSP와 상기 친핵체(nucleophile)(EC와 상기 nucleiphile 사이)의 반응을 살펴보면 다음과 같다. 일반적으로 친핵체에 의한 Li+-배위결합된 EC는 그래파이트 음극 표면에서 열린 환영(ring-opened) 선형 구조체 형성을 공격한다고 알려져있으나, 본원발명에서 계산된 바와 같이 TMSP는 Li+ 친화성이 EC 보다 높으므로, 도 16과 같이 나타낼 수 있다.

[0103] P-O 결합 및 O-Si 결합이 끊어짐(cleavages)을 통한 상기 CH_3O^-를 갖는 Li+-TMSP의 반응을 숙고하면, 도 17과 같이 나타낼 수 있는데, P-O 결합(-43.8 kcal/mol)과 O-Si 결합(-52.3 kcal/mol)이 끊어지는(cleavage) 과정에서, 상기 O-Si 결합이 끊어지는 반응이 더 발열반응(exoergic)이기 때문에, 쓰네-Li^+는 $((CH_3)_3SiO)_2POLi$ 및 $(CH_3)_3SiOCH_3$로 형성된다.

[0104] 상술한 과정이 CH_3O^-를 갖는 Li^+-EC의 반응보다 ~10 kcal/mol 더 선호되며, EC-Li^+와 CH_3O^- 반응에서 Li^+가 EC와 공유결합되지 않았다면 TMSP의 반응이 더욱 선호되었을 것이다. 그렇다하더라도 TMSP와 EC가 동시에 첨가되면, 본 발명에 따른 TMSP가 그래파이트 음극 표면에서 친핵체에 의해 더 반응하기 때문에, 상기 NMR 및 XPS 결과에서와 같이 SEI 층에 TMSP가 다량 존재하게 되는 것이다.

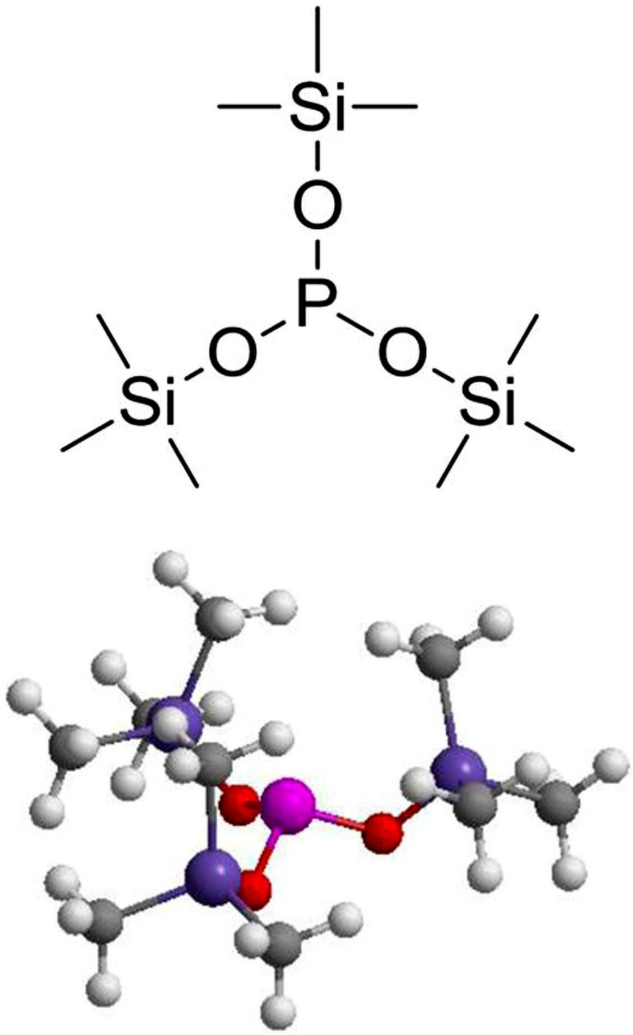
[0105] **결론**

[0106] 그래파이트 음극에서 TMSP의 영향은 화학적/전기화학적으로 고려하여 조사하였다. 전기화학적 반응에 의해 SEI 층이 형성되는 것에 차이가 있었는데, 이는 화학식 1로 표시되는 화합물이 cathodic polarization 환경에서 더 안정적이기 때문이다. 반면, 전기화학적 반응에 의해 친핵성 라디칼 음이온 중간체가 유래되고, 이를 통해 화학식 1로 표시되는 화합물이 SEI 층에 존재하는 것을 확인하였다. NMR, XPS 및 제일원리계산 분석을 살펴본 결과, 화학식 1로 표시되는 화합물이 첨가제로 포함될 경우, 상기 화학식 1의 화합물이 SEI 층에 화학적으로 변경된 형태로 존재하고 있음을 다시금 확인할 수 있었다. 특히 3.0% TMSP를 포함하는 전해질을 적용한 전지에서는 초기 사이클에서 95.2% 쿨롱효율이 관찰되었고, 50회 사이클 후에는 96.8% 비용량 유지율(specific capacity retention)이 관찰되어다.

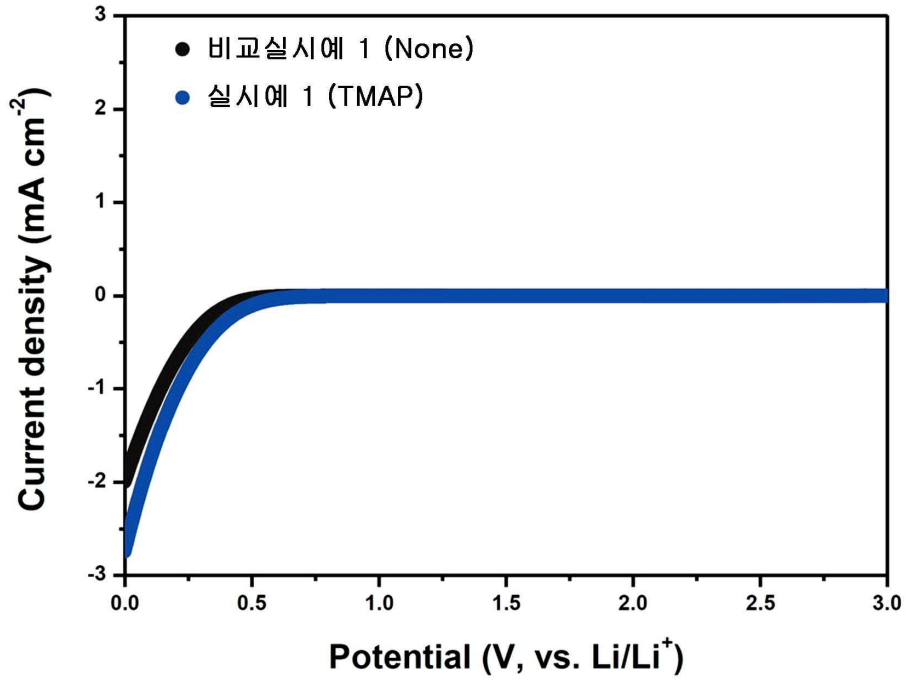
[0107] 본 발명에서와 같이, 화학식 1로 표시되는 화합물이 전해질의 첨가제로 적용될 경우, 전지에서의 메커니즘을 근원적으로 이해하는 것은, 우수한 SEI 층 형성에 대한 새로운 통찰력 및 새로운 구성요소를 다시금 살펴볼 수 있도록 하였고, 이러한 관찰은 기존의 전해질 첨가제들에 대한 새로운 형태를 제시할 수 있었던 근거라 할 수 있다.

도면

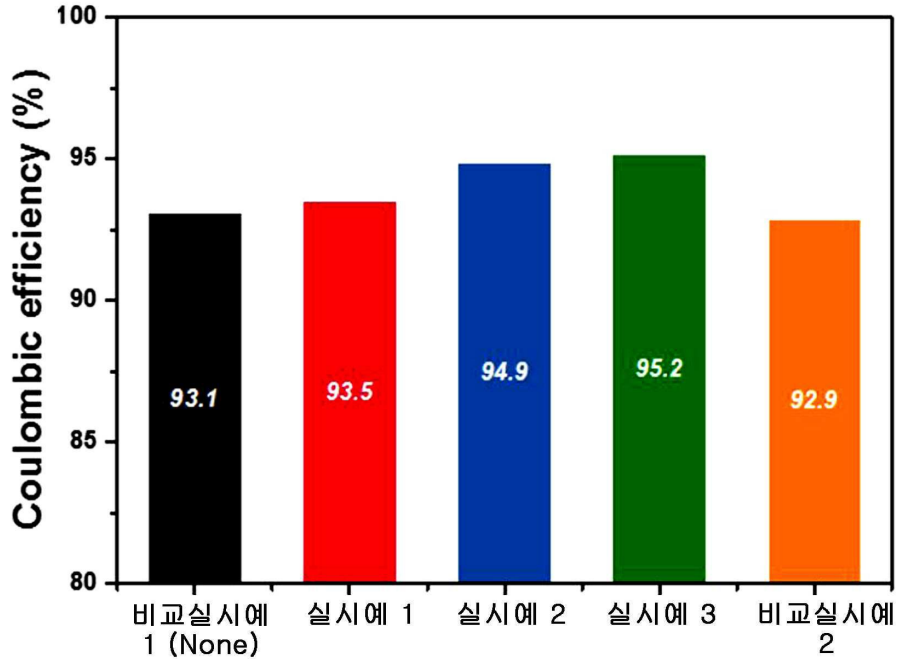
도면1



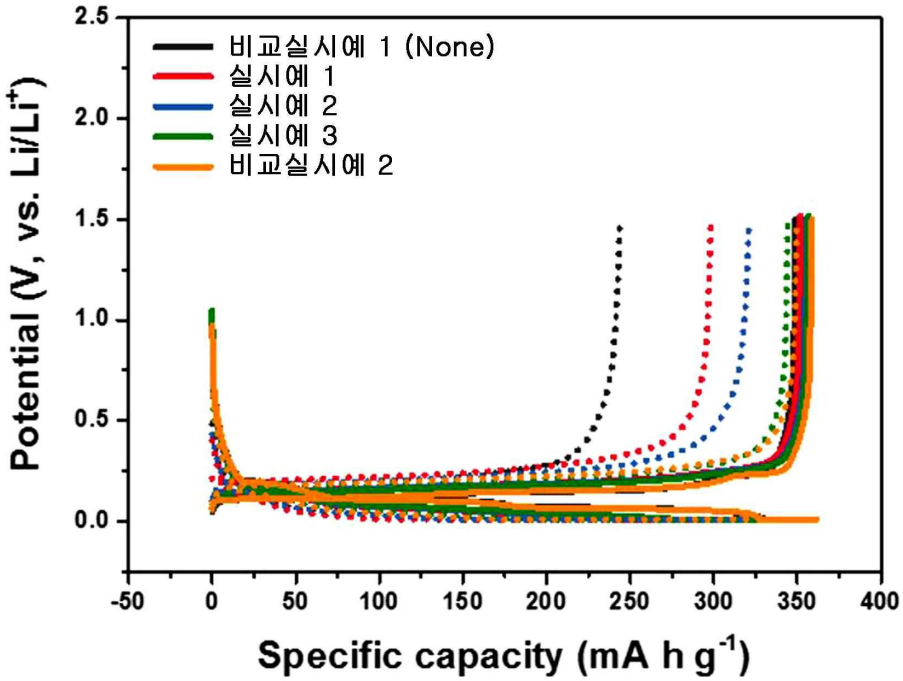
도면2


비교실시예 1 (None)
실시예 1 (TMAP)
Current density (mA cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
3
2
1
0
-1
-2
-3
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0

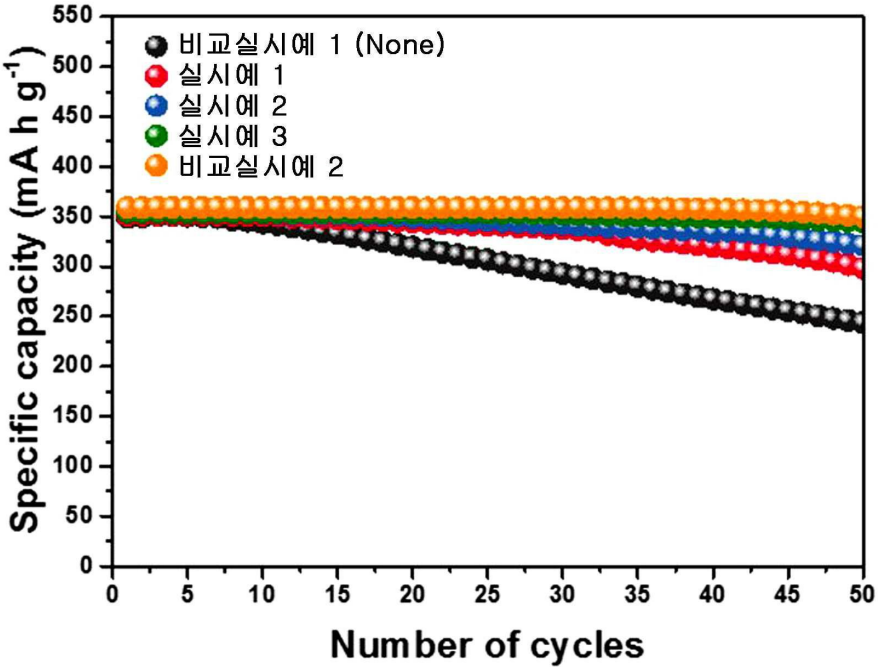
도면3


Coulombic efficiency (%)
100
95
90
85
80
93.1
93.5
94.9
95.2
92.9
비교실시예 1 (None)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교실시예 2

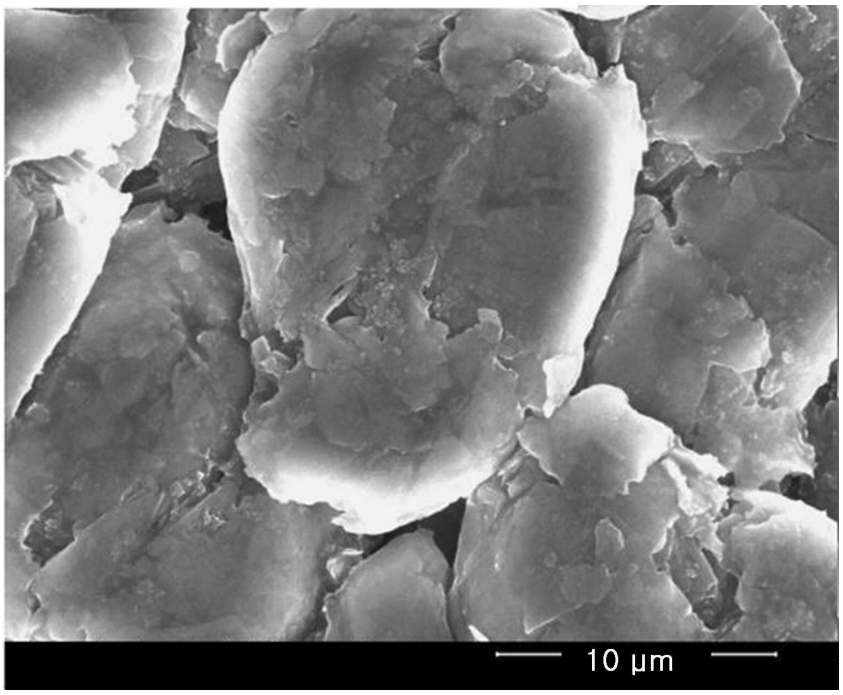
도면4


비교실시예 1 (None)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교실시예 2
Potential (V, vs. Li/Li+)
Specific capacity (mA h g-1)

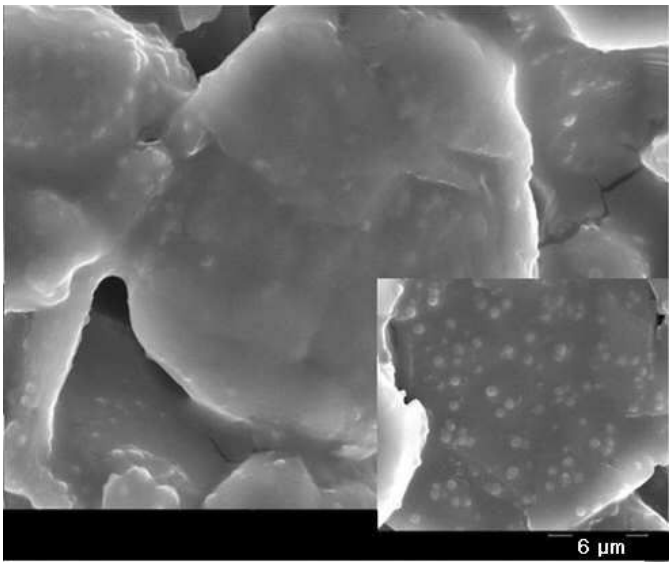
도면5


비교실시예 1 (None)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교실시예 2
Specific capacity (mA h g-1)
Number of cycles

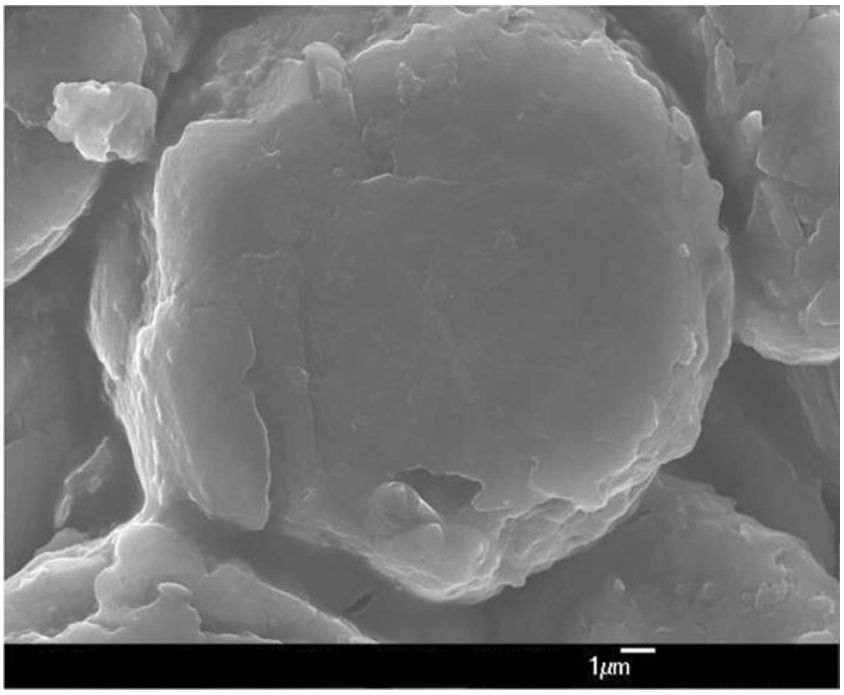
도면6



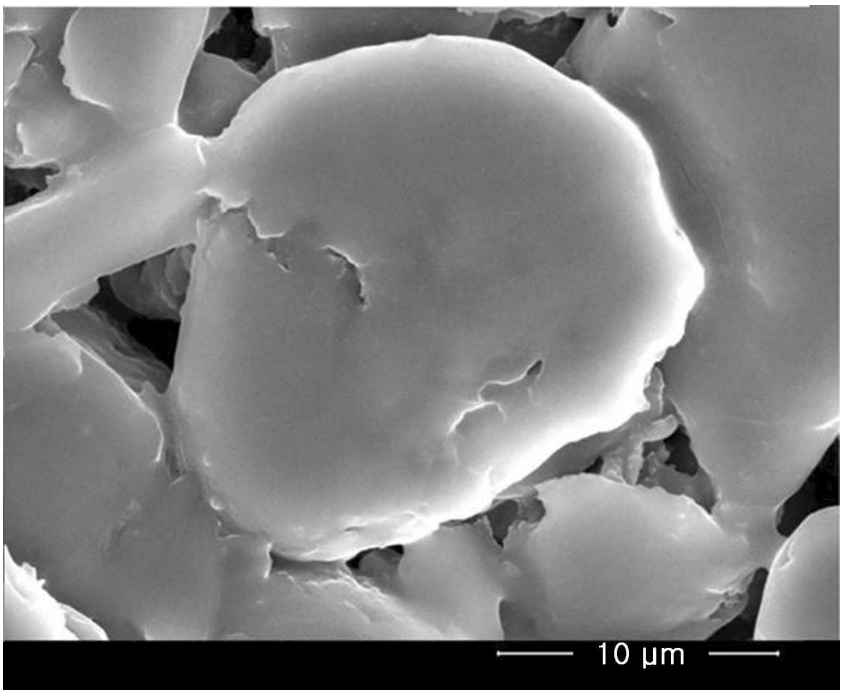
도면7



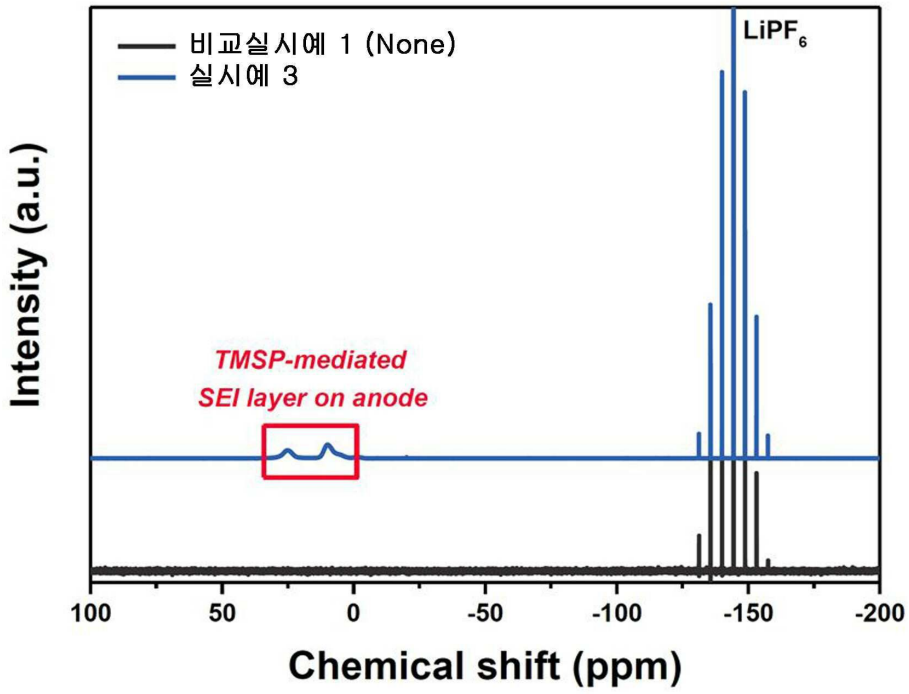
도면8



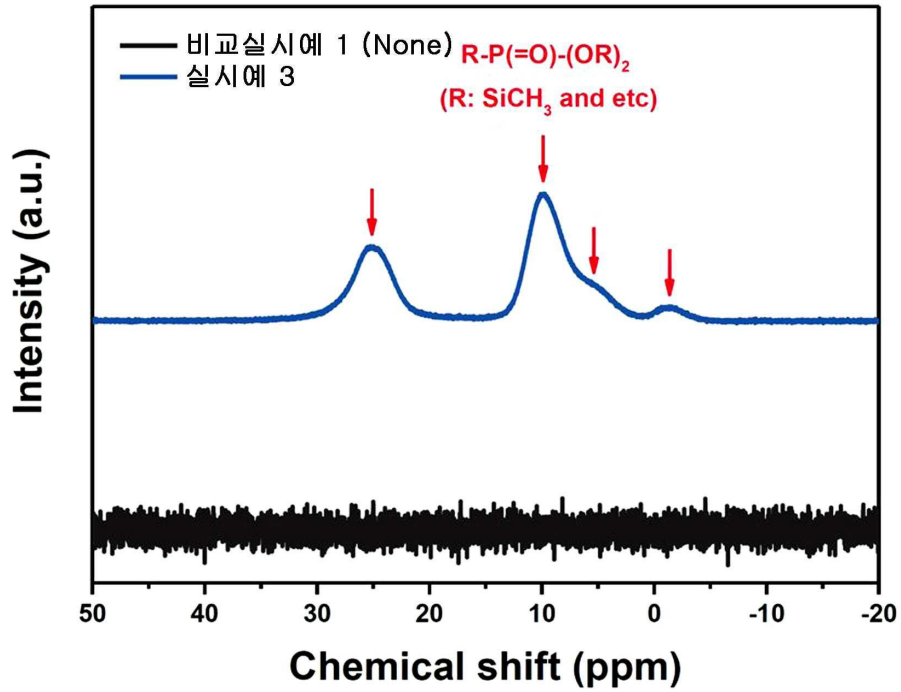
도면9



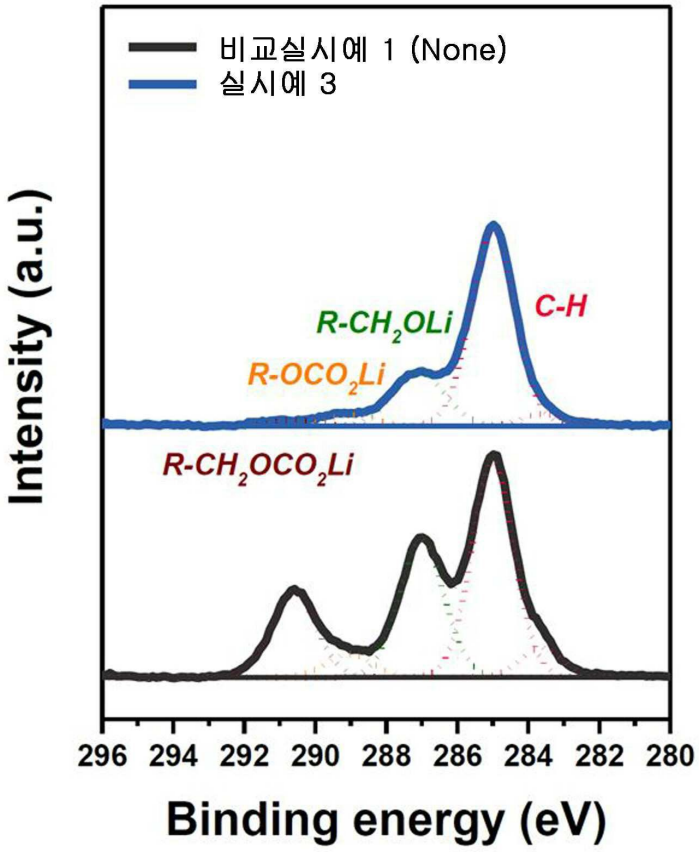
도면10


비교실시예 1 (None)
실시예 3
LiPF6
TMSP-mediated
SEI layer on anode
Intensity (a.u.)
100
50
0
-50
-100
-150
-200
Chemical shift (ppm)

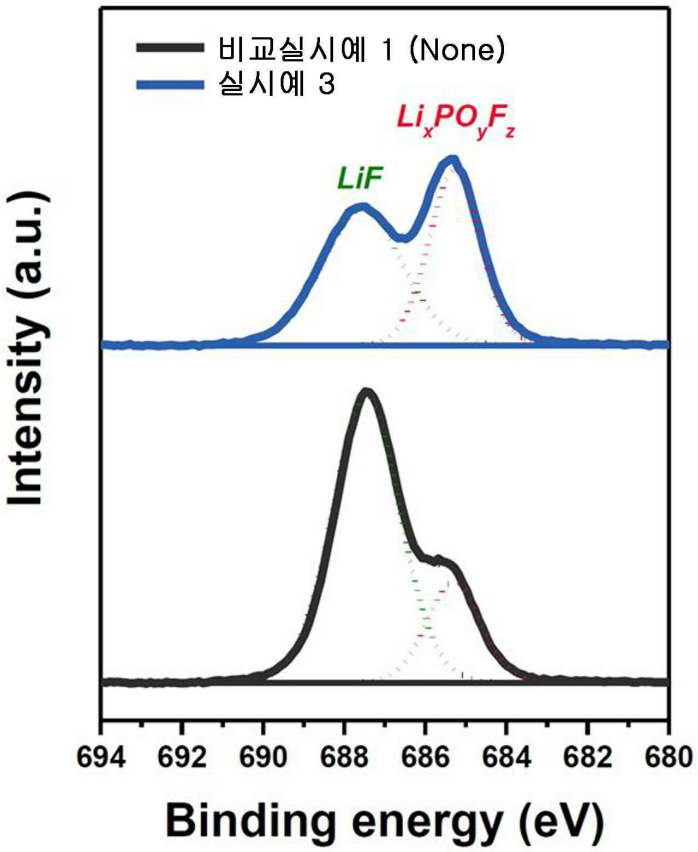
도면11


비교실시예 1 (None)
실시예 3
R-P(=O)-(OR)2
(R: SiCH3 and etc)
Intensity (a.u.)
50
40
30
20
10
0
-10
-20
Chemical shift (ppm)

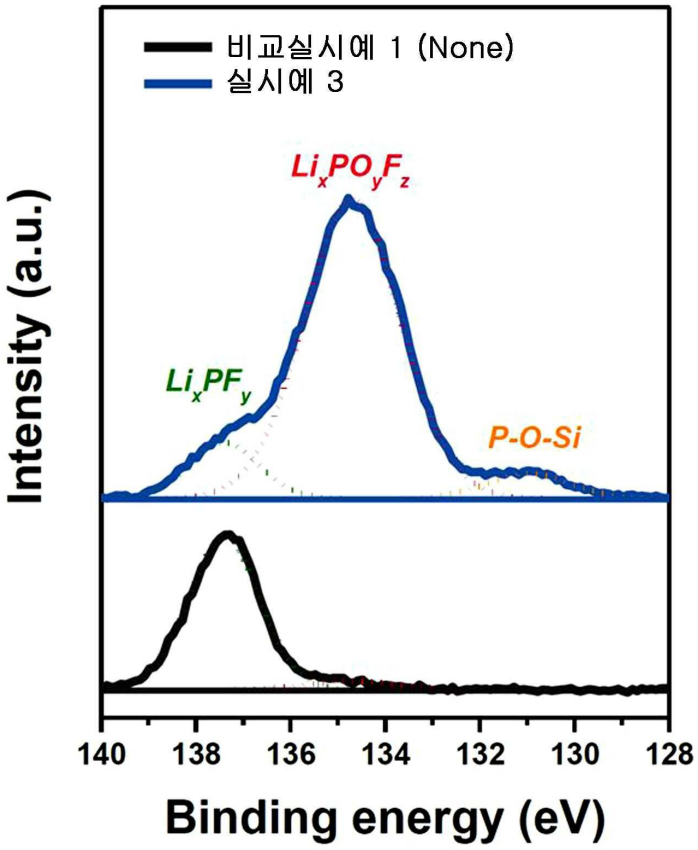
도면12


비교실시예 1 (None)
실시예 3
Intensity (a.u.)
R-CH2OLi
C-H
R-OCO2Li
R-CH2OCO2Li
296 294 292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)

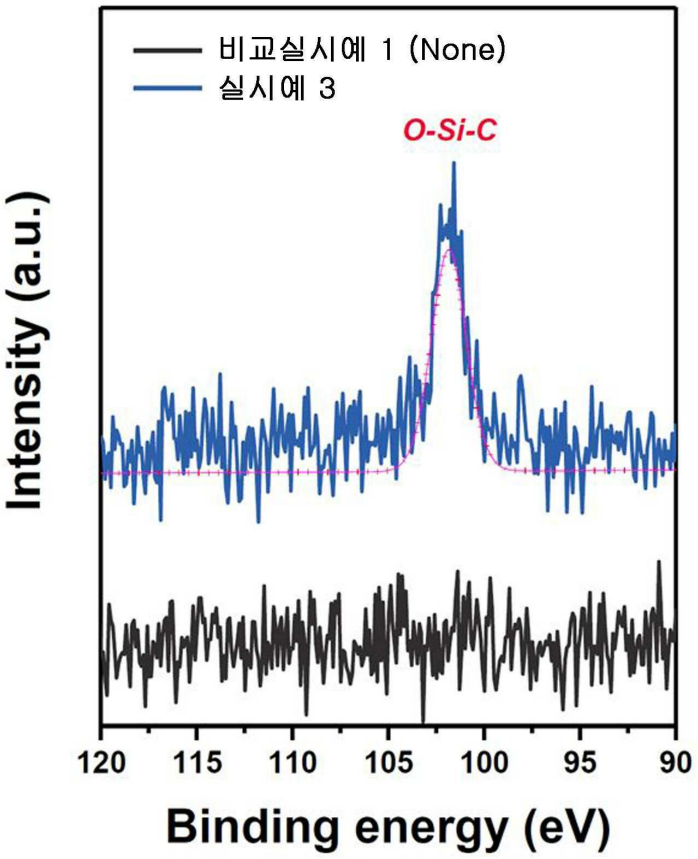
도면13


비교실시예 1 (None)
실시예 3
$Li_xPO_yF_z$
LiF
Intensity (a.u.)
694
692
690
688
686
684
682
680
Binding energy (eV)

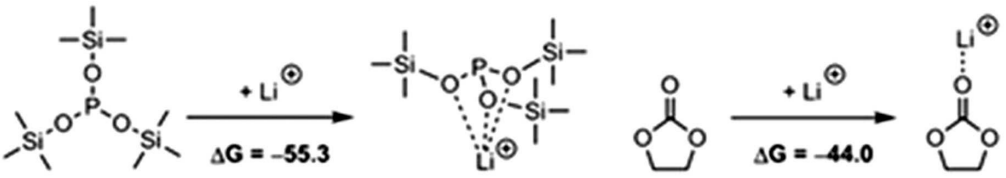
도면14


비교실시예 1 (None)
실시예 3
$Li_xPO_yF_z$
Li_xPF_y
P-O-Si
Intensity (a.u.)
140
138
136
134
132
130
128
Binding energy (eV)

도면15


비교실시예 1 (None)
실시예 3
O-Si-C
Intensity (a.u.)
120
115
110
105
100
95
90
Binding energy (eV)

도면16


+ Li
ΔG = -55.3
+ Li
ΔG = -44.0
화학식 1
TMSP-Li+
EC
EC-Li+

도면17

