



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월17일
(11) 등록번호 10-1979897
(24) 등록일자 2019년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0130000
(22) 출원일자 2018년10월29일
심사청구일자 2018년10월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR100736912 B1*
KR101297786 B1*
US10087082 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
고장면
대전광역시 유성구 가정로 65, 102동 1503호 (신성동, 대림두레아파트)
(74) 대리인
이은철, 이우영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정현아

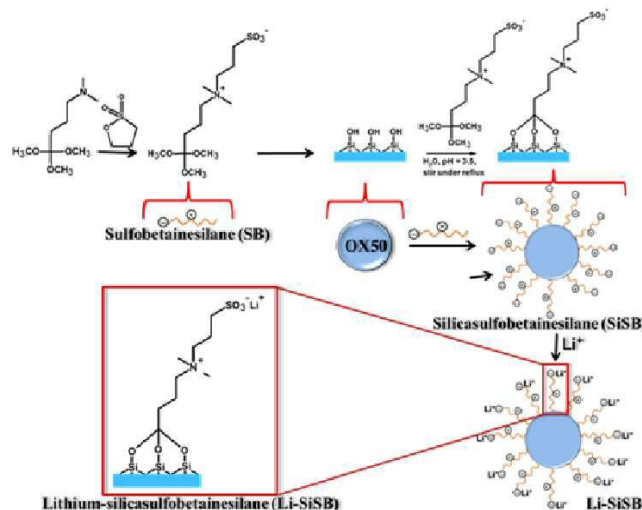
(54) 발명의 명칭 **쯔비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 전해질 조성물.**

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지용 전해질 첨가제인 쯔비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란에 관한 것으로서, (a) 설포베타인 실란(Sulfobetaine silane, SB)을 실리카에 이식하여 실리카 설포베타인 실란(Silica sulfobetaine silane, SiSB)을 형성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 실리카 설포베타인 실란(Silica sulfobetaine silane, SiSB)을 리튬화하는 단계;를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 쯔비터 이온인 리튬-실리카 설포베타인 실란을 제조하여 이를 리튬이온전지의 전해질에 첨가함으로써 순수 전해질을 사용한 경우 보다 높은 이온 전도도 및 더 큰 전기화학적 안정성을 보이고 더 높은 C 속도에서 더 큰 방전 용량 및 안정적인 사이클링 성능을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/056 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K_G011004775806

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 고효율 에너지 부품을 위한 용액공정용 전하 전달 소재 기술

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 설포베타인 실란(Sulfobetaine silane)을 실리카에 이식하여 실리카 설포베타인 실란(Silica sulfobetaine silane)을 형성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 제조된 실리카 설포베타인 실란(Silica sulfobetaine silane)을 리튬화하는 단계;를 포함하고, 상기 (a) 단계의 실리카는 친수성 실리카로서 OX50인 것을 특징으로 하는 쓰비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a)단계는 설포베타인 실란(Sulfobetaine silane)을 친수성 실리카인 OX50 실리카 입자 용액에 첨가하는 것을 특징으로 하는 쓰비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b)단계는 상기 실리카 설포베타인 실란(Silica sulfobetaine silane)을 염화리튬 용액에 첨가한 후 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 쓰비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 초음파 처리는 10 내지 20분 동안 하는 것을 특징으로 하는 쓰비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 염화리튬 용액은 탈 이온수(Deionized water)에 용해된 염화리튬 용액인 것을 특징으로 하는 쓰비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 9

제8항의 리튬 이차 전지용 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지용 전해질 첨가제인 쯔비터이온성 리튬-실리카 설포베타인 실란에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 쯔비터 이온인 리튬-실리카 설포베타인 실란을 제조하여 이를 리튬이온전지의 전해질에 첨가함으로써 순수 전해질을 사용한 경우 보다 높은 이온 전도도 및 더 큰 전기화학적 안정성을 보이고 더 높은 C 속도에서 더 큰 방전 용량 및 안정적인 사이클링 성능을 나타내게 하는 전해질 첨가제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 자동차 및 휴대용 전자 장치와 같은 다양한 전자 장치에 대한 2차 리튬 이온 배터리 (Lithium ion battery, LIB)의 사용은 개방형 회로 전압이 높고 에너지 밀도가 높으며 자가 방전율이 낮기 때문에 지난 20년 동안 크게 증가되어왔다. LIB의 주요 구성 요소는 음극 및 양극으로 이루어진 전극, 집 전체, 세퍼레이터 및 높은 이온 전도도, 높은 작동 온도 및 높은 전이 수를 갖는 유기 전해질이다. 액체 전해질은 대부분 에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate, EC), 디메틸 카보네이트 (Dimethyl carbonate, DMC), 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC) 등의 유기 용매에 용해된 리튬 염(LiPF₆, LiTFSI 등)으로 구성되어 있다. LIB에서의 응용을 위한 세라믹 첨가제에 대한 증가된 관심과 함께 개선된 전기 화학적 및 물리적 특성을 갖는 Al₂O₃, TiO₂ 및 SiO₂와 같은 세라믹 첨가제를 함유하는 전해질의 개발이 있어왔다. 대표적으로 실리카의 히드록실기에 1,3- 프로판 술포(C₃H₆O₃S)을 이식시킨 후 이를 리튬염으로 리튬화하여 개질된 폼드(암모니아로 혼증된) 실리카를 전해질에 첨가한 결과 실온 및 -20 °C인 저온에서 증가된 리튬 농도 및 사이클링 성능으로 인해 이온 전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 또한 이온 전도도를 향상시키는 또 다른 방법으로 고체 고분자 전해질 (Solid polymer electrolyte, SPE)에서 첨가제로 사용되어온 쯔비터 이온(Zwitterion)을 사용하는 방안이 있어왔다. 쯔비터 이온은 분자 내에서 양전하와 음전하를 갖는 분자로서 분자 내에 동일한 수의 양전하 그룹과 음전하 그룹을 포함하기 때문에 큰 분자 쌍극자 모멘트를 보이므로 이온을 효과적으로 수송할 수 있어 SPE의 전기 화학적 성질을 향상시키는데 사용되어왔다. 그러나 불안정한 피막을 형성하는 등 아직 개선해야 할 여지가 많이 존재하였고 특히 이러한 경향은 고온이나 높은 C 속도에서의 충 방전 시 보다 심하게 나타났다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2017-0084181호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 쯔비터 이온인 리튬-실리카 설포베타인 실란을 제조하여 이를 리튬이온전지의 전해질에 첨가함으로써 순수 전해질을 사용한 경우 보다 높은 이온 전도도 및 더 큰 전기화학적 안정성을 보이고 더 높은 C 속도에서 더 큰 방전 용량 및 안정적인 사이클링 성능을 나타내는 것을 목적으로 한다

과제의 해결 수단

- [0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 설펜베타인 실란(Sulfobetaine silane, SB)을 실리카에 이식하여 실리카 설펜베타인 실란(Silica sulfobetaine silane, SiSB)을 형성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 실리카 설펜베타인 실란(Silica sulfobetaine silane, SiSB)을 리튬화하는 단계;를 포함하는 쯔비터이온성 리튬-실리카 설펜베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)의 제조 방법을 제공한다.
- [0006] 상기 (a)단계에서는 상기 설펜베타인 실란(Sulfobetaine silane, SB)을 실리카 입자 용액에 첨가할 수 있고 상기 (a)단계의 실리카는 친수성 실리카일 수 있다.
- [0007] 상기 (b)단계는 상기 실리카 설펜베타인 실란(Silica sulfobetaine silane, SiSB)을 염화리튬 용액에 첨가한 후 초음파 처리하는 것일 수 있다.
- [0008] 상기 초음파 처리는 10 내지 20분 동안 할 수 있고 상기 염화리튬 용액은 탈 이온수(Deionized water, DI)에 용해된 염화리튬 용액일 수 있다.
- [0009] 본 발명은 또한 상기 제조 방법에 의해 제조된 리튬-실리카 설펜베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)을 제공하고, 상기 리튬-실리카 설펜베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 쯔비터 이온인 리튬-실리카 설펜베타인 실란을 제조하여 이를 리튬이온전지의 전해질에 첨가함으로써 순수 전해질을 사용한 경우 보다 높은 이온 전도도 및 더 큰 전기화학적 안정성을 보이고 더 높은 C 속도에서 더 큰 방전 용량 및 안정적인 사이클링 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1 은 본 발명의 일 형태에 따른 쯔비터 이온인 SB의 합성, 실리카인 OX50에 SB 접목 및 Li-SiSB를 형성하는 개략도를 나타낸다.
- 도 2 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 Li-SiSB, 실리카인 OX50의 XPS 분석(X-ray photoelectron spectroscopy), 도 2 (b)는 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)분석, 도 2 (c)는 TGA(Thermogravimetric analyzer) 분석을 나타낸다.
- 도 3 은 본 발명의 일 형태에 따른 실온에서의 전해질 시료의 이온 전도도를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 형태에 따른 쯔비터 이온성 Li-SiSB를 전해질에 첨가한 경우 Li-SiSB에 의해 해리되는 LiPF₆ 염에 대한 제안된 모델을 나타낸다.
- 도 5 는 본 발명의 일 형태에 따른 서로 다른 전해질 샘플의 LSV(Linear sweep voltammetry)를 나타낸다.
- 도 6 (a) 는 다양한 C 속도에서 순수한 전해질의 충/방전 프로파일, 도 6 (b)는 1 중량 %의 Li-SiSB, 도 6 (c)는 2 중량 %의 Li-SiSB, 도 6 (d)는 3 중량 %, 도 6 (e)는 4 중량%의 Li-SiSB를 첨가한 전해질의 충/방전 프로파일을 나타내며, 도 6 (f)는 2.8-4.4V의 전위 범위에서 전해질 샘플의 C- 속도의 함수로서 방전 용량을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 일 형태에 따른 서로 다른 전해질 시료를 채택한 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(lithium nickel cobalt manganese oxide, NCM) /흑연 셀의 사이클링 성능을 나타낸다.
- 도 8 (a)는 본 발명의 일 형태에 따른 NCM/흑연 셀 형성 후 및 도 (b)는 100 회 사이클 후의 나이키스트 플롯(nyquist plot)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명의 일 형태에 따른 쯔비터이온성 리튬-실리카 설펜베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)의 제조 방법은 (a) 설펜베타인 실란(Sulfobetaine silane, SB)을 실리카에 이식하여 실리카 설펜베타

인 실란(Slica sulfobetaine silane, SiSB)을 형성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 실리카 설포베타인 실란(Slica sulfobetaine silane, SiSB)을 리튬화하는 단계;를 포함한다.

- [0014] 상기 (a)단계의 경우 상기 설포베타인 실란(Sulfobetaine silane, SB)을 실리카 입자 용액에 첨가할 수 있다. 상기 SB는 양성이온, 즉 쯔비터 이온성 물질로서 최소의 물에 용해된 상태로 나노 사이즈의 실리카 입자용액에 첨가되어 혼합된다. 이후 원심분리 및 건조과정을 거쳐 실리카 설포베타인 실란(Slica sulfobetaine silane, SiSB)이 얻어진다.
- [0015] 상기 (a)단계의 실리카는 친수성 실리카일 수 있다. 보다 상세하게는 상기 실리카는 도 1에 도시된 바와 같이 친수성 실리카인 OX50일 수 있다. 상기 (b)단계에서는 상기 실리카 설포베타인 실란(Slica sulfobetaine silane, SiSB)의 리튬화를 위하여 SiSB을 염화리튬 용액에 첨가한 후 초음파 처리를 할 수 있다. 반응 전 상기 초음파 처리로 인해 Si-SB이 염화리튬 용액 내에 더 잘 분산되게 된다. 상기 초음파 처리는 10 내지 20분 동안 할 수 있다. 상기 염화리튬 용액은 탈 이온수(Deionized water, DI)에 용해된 염화리튬 용액일 수 있다.
- [0016] 본 발명은 또한 도 1에 도시된바와 같이 상기 제조 방법에 의해 제조된 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)을 제공한다. 그리고 상기 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 이 경우 리튬-실리카 설포베타인 실란(Lithium silica sulfobetaine silane, Li-SiSB)을 전해질에 첨가하여 리튬 이차전지를 만듦으로써 순수 전해질을 사용하는 경우보다 더 높은 이온 전도도와 더 큰 전기 화학적 안정성 및 안정적인 사이클 성능을 나타낼 수 있게 된다.
- [0018] 이하, 실시예 및 측정예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예 및 측정예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 측정예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0020] 실시예 1
- [0021] (N, N- 디메틸 아미노 프로필) 트리 메톡시 실란((N,N-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilane) 5 g (24 mmol)을 무수(無水) 아세톤 25 mL에 있는 1,3- 프로판 술통(1,3-propanesultone) 3g(25 mmol)에 질소 분위기하에서 첨가하였다. 반응 혼합물은 실온에서 6 시간 동안 질소 분위기하에 격렬하게 교반되었다. 백색 침전물인 3-(디메틸 (3- 트리 메 톡시 실릴) 프로필) 암모니움 프로판 -1- 설포 네이트(3-[DIMETHYL(3-TRIMETHOXSILYL)PROPYL]AMMONIOPROPANE-1-SULFONATE)를 여과하고 무수 아세톤으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 생성물인 설포베타인 실란(SB)을 진공 하에 70 °C에서 24 시간 동안 건조시키고 아르곤 하에 보관 하였다.
- [0022] 최소의 물에 용해된 SB를 격렬하게 교반하면서 60 °C (±5 °C)로 가열된 10 중량 % 나노 실리카 입자(OX50) 용액에 첨가하였다. 묽은 염산 용액을 사용하여 용액의 pH를 3.5로 조정 한 후 반응 혼합물을 환류 하에 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 7000 rpm으로 20분 동안 원심분리 하였다. 원심 분리물이 수집되고 물에 재 분산시킨 후 다시 2 회 세척 하였다. 최종 원심분리물을 수집하고 진공 하에 60 °C에서 48 시간동안 건조하여 실리카 설포베타인 실란(SiSB)을 얻었다.
- [0023] 250 mL 플라스크에서 2.4 g의 염화리튬을 100 mL의 탈 이온수(Deionized water, DI수)에 용해시킨 후 SiSB 0.32g을 용액에 첨가하고 15 분 동안 초음파 처리한 후 실온에서 48 시간 동안 반응시켰다. 이후 원심분하여 생성물을 수집하고 탈 이온수(DI수)로 세척 및 90 °C에서 밤새 건조시켜 리튬 - 실리카 설포베타인 실란 (Li-SiSB)을 수득 하였다. (도 1)
- [0025] 실시예 2
- [0026] 5 개의 전해질 용액을 제조하였다. 순수 전해질로 표시된 전해질은 에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate, EC)/ 디메틸 카보네이트 (Dimethyl carbonate, DMC)(1 : 1 V / V)에 용해된 1M LiPF₆이다. 다른 네 가지 용액은 순수한 전해액에 Li-SiSB 첨가제의 다른 중량 %를 용해시키고 아르곤으로 채운 글러브 박스에서 24 시간 동안 교반하여 만들었다. 순수 전해질 용액은 대조군으로 사용되었다.
- [0027] 상온(실온)에서 LIB 성능에 대한 첨가제의 영향을 조사하기 위해 동전형 풀 셀(Coin-type full cells) (NCM || 폴리에틸렌 분리기 || 그래파이트)을 아르곤으로 채운 글러브 박스에서 제조하였다. 음극 및 양극 전극은 각각 활성 물질로서 LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ (NCM) 및 흑연 (93 wt. %), 전도성 첨가제로서 4 wt % Super P, 분산제인 N- 메틸 -2- 피 롤리 돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)내에 존재하는 고분자 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 3 중량 %로 구성되어졌다. 점성의 슬러리는 닥터 블레이드 장치를 사용하여 15 μm 두께의 알루미늄 호

일 위에 주조되었고 120 °C에서 24 시간 동안 건조한 후 물 프레스기를 사용하여 압착되었다.

[0028] 전극은 천공되어 음극 및 양극 각각 직경 14 mm 및 16 mm의 구형 디스크로 만들어 졌다. 음극과 양극의 전극 두께는 각각 39 μm 와 32 μm 이고, 전기 활성 물질의 하중은 NCM과 흑연의 경우 각각 $20.33 \pm 0.5 \text{ mg}$ 과 $41.82 \pm 0.5 \text{ mg}$ 으로 계산되었다.

[0029] 아르곤으로 채운 글러브 박스 안에서, 코인셀은 제작된 양극과 음극 사이에 길이 18mm, 두께 20 μm 인 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE) 분리기를 끼우고 준비된 전해액을 채워 제조하였다.

[0031] 측정예 1

[0032] 도 2 (a)는 OX50 및 Li-SiSB의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X 선 광전자 분광법) 분석을 보여준다. OX50 분석은 N, S 및 C가 없음을 보여준다. Li-SiSB에 대한 분석은 284.2 eV의 결합 에너지 (binding energy, BE)에서 피크를 보여 주며 그래프트된 탄화수소 사슬의 C1s로 볼 수 있다. 167.8 및 168.1eV의 BE에서의 피크는 쯔비터 이온 부분의 설포 네이트 C-SO₃⁻ 종에서의 황 S_{2p}에 대한 스핀 - 궤도 분할 이중 피크에 기인하며, 400.5eV의 BE에서의 피크는 4차 암모늄 양이온(- N⁺(CH₃)₂R-)의 N_{1s} 코어 수준 스펙트럼 피크에 기인한다.

[0033] 도 2 (b)의 OX50의 FT IR(Fourier transform infrared spectroscopy)스펙트럼은 Si-OH 그룹에서의 O-H 스트레칭에 기인한 3523 cm⁻¹에서의 스트레칭과 OX50에서 Si-O-Si 결합에 기인한 1068 cm⁻¹에서의 스트레칭을 보여준다.

[0034] Li-SiSB의 경우 Si-CH₂-에서 C-H 결합의 스트레칭 진동으로 인한 2944 및 809 cm⁻¹에서의 스트레칭이 있고 800 cm⁻¹에서의 스트레칭 피크도 Si-OH의 변형 진동으로 인해 증가된다. 1496 cm⁻¹에서의 스트레칭은 4차 암모늄 그룹 (-N⁺(CH₃)₂R-)에서 C-H 및 N-H 스트레칭에 기인한다.

[0035] 1184 cm⁻¹에서의 피크는 이식된 1,3- 프로판 술포네이트로부터의 Si-O-C 비대칭 스트레칭에 기인하며, 1074 cm⁻¹에서의 피크는 쯔비터 이온에서 설포네이트 그룹 (-SO₃⁻)의 대칭 및 비대칭 스트레칭 진동에 기인한다. 1039 cm⁻¹의 피크는 실리카베이스에서 Si-O-Si 결합으로 인한 것이다.

[0036] 도 2 (c)는 100 ~ 800 ° C에서 OX50 및 Li-SiSB의 TGA(Thermogravimetric analyzer) 곡선을 보여준다. 분석은 공기 중에서 수행되었으므로 시료의 모든 유기 성분은 CO₂와 H₂O로 산화되었다. 따라서 잔류 성분은 실리카 입자 및 다른 비 휘발성 무기종일 것이다. 흡착된 물의 손실로 인해 100 °C까지의 온도에서 OX50과 Li-SiSB 둘 다 중량 손실이 있었다. OX50은 800 °C에서 3.4wt %의 중량 손실을 보였는데, 이는 표면에 결합된 실라놀 그룹의 응축에 의해 형성된 물과 흡착된 물의 손실 때문이었다. Li-SiSB는 317 °C의 T_{5d}를 가졌고 800 °C에서 8.1 중량 %의 총 중량 손실을 보였는데, 이는 흡수된 물 및 이식된 쯔비터 이온과 물의 손실로 인한 것이었다. 최종 잔류량은 주로 Si 및 Li의 고온 물질을 함유하였다.

[0037] 따라서 TGA 분석 결과는 LIB가 대체로 60 ° C 이하에서 운전되기 때문에 Li-SiSB 첨가제가 실제 응용에 충분하다는 것을 보여준다.

[0039] 측정예 2

[0040] 도 3 은 순수한 전해질과 Li-SiSB가 첨가된 전해질의 이온 전도도를 보여준다. 순수 전해질의 이온 전도도는 12.38 mS cm⁻¹이고, 첨가제를 포함한 전해액은 1, 2, 3 및 4 wt%의 Li-SiSB를 첨가한 경우 각각 14.90, 16.07, 19.58 및 21.02 mS cm⁻¹을 나타내었다. SB의 이식은 단위 체적 당 전하 캐리어의 수를 감소시키므로, 리튬 - 실리카 염에 비해서 SB를 이식한 후에 전도도가 감소할 것으로 추측 될 수 있다. 그러나 Li-SiSB 기반 전해질의 이온 전도도는 기존에 상응하는 농도의 리튬 실리카 염을 사용한 전해질에 비해 훨씬 높았다. 이것은 SB를 OX50에 접목하면 리튬 이온의 이동이 증가하거나 이온 해리의 정도가 증가하여 전하 캐리어의 유효 농도가 높아진다는 것을 의미한다. 도 4를 보면 Li-SB의 N⁺에서 PF₆⁻ 음이온의 고정화는 또한 LiPF₆ 염의 해리를 향상시켜 이온 전도도를 증가시킨다. 그러나 이 현상은 겔 및 고체 전해질에서 감소된다. 왜냐하면 쯔비터 이온의 지속적인 증

가는 Li^+ 이온으로 둘러싸인 많은 양의 SO_3^- 음이온을 초래하고 이는 이온 전도도를 감소시키는 또 다른 이온 분 위기를 형성하기 때문이다.

[0042] 측정예 3

[0043] 배터리 애플리케이션에서 전기 화학적 안정성은 중요한 요소로서 고전압 활성 물질에는 넓은 전기화학적 창(Window)을 갖는 전해질이 필요하다.

[0044] 도 5 는 서로 다른 전해질 샘플의 LSV(Linear sweep voltammetry)를 보여준다. 순수한 전해질은 4.6V (vs. Li/Li^+)에서 양극 한계를 나타낸다. 모든 Li-SiSB 전해질 샘플은 6.0V (vs. Li/Li^+)에서 양극 한계를 나타내고 이는 Li-SiSB를 첨가함으로써 전기 화학적 창이 상당히 증가되었음을 보여준다. 전기 화학적 창이 증가는 쓰비터 이온이 PF_6^- 음이온을 고정하여 (도 4) 전극 계면에 접근하지 못하게 함으로써 음극에서 PF_6^- 음이온의 농도를 낮출 수 있음에 기인한다.

[0045] 또한 쓰비터 이온은 전극의 표면에 부동태화 층(Passivation layer)을 형성하여 PF_6^- 음이온과 음극 사이의 접촉을 방지함으로써 전해질이 고전압에서 분해되는 것을 방지한다. 또한 실리카 나노 입자는 고전압에서 집전체의 부식을 줄이는데 도움이 된다. 이는 Li-SiSB 쓰비터 이온 염이 LiPF_6 액체 전해질의 전기 화학적 안정성을 향상시키는데 효과적이며 리튬 코발트 인산염 (LCP)과 같은 고전압 배터리와 함께 안전하게 작동 할 수 있음을 보여준다.

[0047] 측정예 4

[0048] 도 6은 다양한 전해질 시료의 다양한 전류(Current, C) 속도에서 충/방전 프로파일을 보여준다. 도 6 (a) 내지 (e)를 보면 전해질은 유사한 전압 프로파일을 보인다. Li-SiSB 첨가제를 갖는 셀(Cell)은 높은 C- 속도에서 더 높은 방전 용량으로 변환되는 증가된 C- 속도와 함께 최소의 분극을 갖는다. 도 6 (f)는 C-속도의 함수로서 방전 용량을 도시한다. 순수한 전해질은 0.1, 0.2, 0.5 및 1 C에서는 Li-SiSB를 함유한 전해질의 방전 용량과 큰 차이가 없으나 대체로 낮은 C- 속도 및 높은 C- 속도에서 더 낮은 방전 용량을 나타낸다. 이 향상된 성능은 Li-SiSB를 사용한 전해질의 높은 이온 전도도 및 고체전해질계면(Solid electrolyte, SEI) 저항이 감소하여 계면(Interface)에서 리튬 이온이 효율적으로 수송될 수 있기 때문이다. c 속도가 증가함에 따라 충방전 전압 정체기의 차이가 점차적으로 증가함을 알 수 있는데 이는 높은 전류 밀도에서 전해질과 전극/전해질 경계면에서의 Li^+ 이온 확산 속도에 의해 셀이 크게 제한된다는 것을 보여준다.

[0049] 도 7은 서로 다른 전해질 시료를 사용하는 NCM/흑연 셀의 사이클 성능을 보여준다. 전기용량 유지율이 81 %인 순수 전해질에 비해 1wt%의 Li-SiSB를 함유한 전해질의 경우 87%의 높은 전기용량 유지율로 최고의 사이클링 성능을 보였다. 이것은 높은 차단 전압에서 NCM 셀의 용량 감소비율을 줄이는 첨가제로서의 Li-SiSB의 효과를 나타낸다. 이러한 관찰로부터, Li-SiSB는 흑연 양극 및 NCM 음극과 큰 호환성을 갖는다고 볼 수 있다.

[0050] 높은 이온 전도도 외에, 첨가제는 안정하고 적당한 SEI층을 형성할 수 있어야한다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 SEI에 대한 첨가제의 영향을 분석하는데 유용한 도구이다. EIS에서 앞서 진행한 연속적인 두 개의 반원의 대각선에 의해 저항을 결정할 수 있는 Nyquist plots을 얻을 수 있고 벌크 또는 용액 저항 (R_s)은 실제 축의 절편으로 표시되며, 계면 저항 또는 SEI 저항(R_{SEI})은 고주파 범위의 작은 반원의 지름과 일치하고, 전극에서의 전하 이동 저항(R_{ct})은 중간 주파수 범위에서 큰 반원의 지름과 일치하며, 마지막으로 저주파 범위에서의 Warburg 임피던스 (R_W)는 흑연 전극으로의 리튬 이온 확산을 의미한다.

[0051] NCM/흑연 셀에 대한 Nyquist plots은 도 8에 나타나 있으며 해당 값은 표 1에 요약되어 있다.

표 1

Electrolyte	R_s	R_{SEI}	R_{ct}	R_w
(After cell formation)				
Pure electrolyte	3.107	19.981	5.795	0.901
1 wt% Li-SiSB	2.499	11.295	7.947	0.438
2 wt% Li-SiSB	1.665	12.302	9.887	0.360
3 wt% Li-SiSB	1.480	13.381	11.408	0.299
4 wt% Li-SiSB	1.438	14.869	13.658	0.258
(After 100 cycles)				
Pure electrolyte	4.353	22.595	6.947	0.898
1 wt% Li-SiSB	2.724	10.119	8.685	0.428
2 wt% Li-SiSB	2.633	11.987	10.339	0.316
3 wt% Li-SiSB	2.404	13.030	12.639	0.280
4 wt% Li-SiSB	2.364	14.165	14.162	0.239

[0052]

[0053] 이 경우 거의 모든 SEI 기여는 흑연 표면의 SEI에 기인하는데, 이는 SEI가 전해질 분해로 인해 주로 흑연 전극에 형성되기 때문이다. 비록 SEI가 음극에 형성되기는 하나 무시할 만하다

[0054] R_s 는 예상대로 전해질분해로 인해 첫 번째 사이클에서 100번째 사이클로 갈수록 증가한다. Li-SiSB 첨가제를 함유한 전해질 샘플은 사이클을 거치는 동안 R_w 가 낮아져 흑연으로의 리튬 이온 확산이 빨라진다는 것이 관찰되었다. 순수한 전해질의 R_{SEI} 는 사이클을 거침에 따라 증가하지만, Li-SiSB 첨가제를 포함한 전해질의 R_{SEI} 는 전해질의 더 이상의 분해를 막음으로써 R_{SEI} 값이 안정화 된다.

[0055] 앞서 언급했듯이, 썬비터 이온성 Li-SiSB는 흑연 전극의 표면에 SEI 필름을 형성하여 PF_6^- 음이온과 흑연 전극 사이의 접촉을 방지하고 PF_6^- 음이온을 고정화시킨다. (도 4) 그리고 PF_6^- 음이온을 전극의 계면에 접근하지 못하게 하여 음극에서 PF_6^- 음이온의 농도를 낮아지게 한다. 썬비터 이온성 리튬염이 이식된 실리카 나노 입자는 SEI 형성을 돕고 그 결과 더 나은 사이클링 성능을 나타낸다.

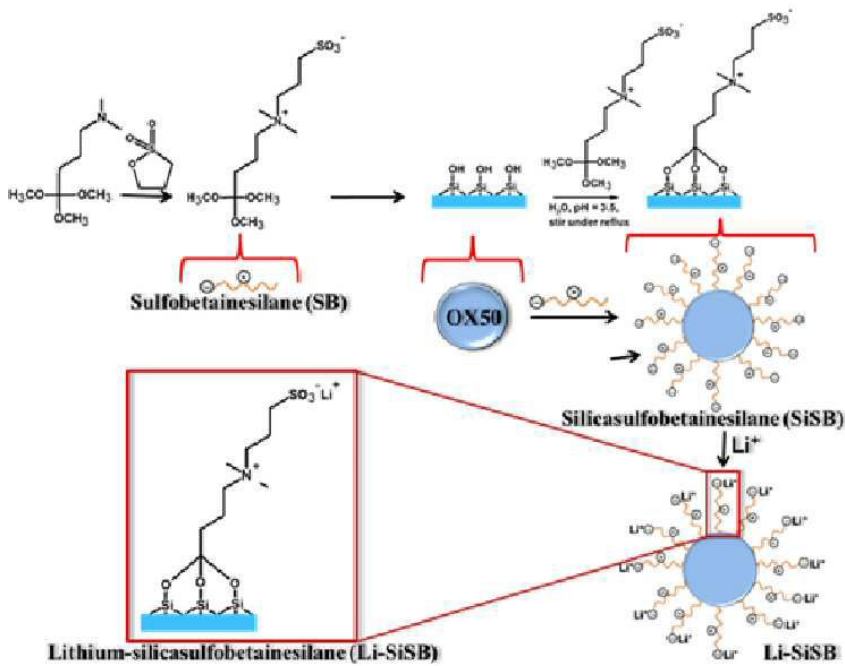
[0056] 이러한 모든 공정은 안정한 SEI의 형성을 돕고, 고전압에서 Li-SiSB 첨가제를 함유한 전해질이 있는 셀에서 전해질의 분해를 줄인다. 안정한 SEI 층은 리튬 이온의 전도를 용이하게 하여 사이클링 성능을 향상시킨다. Li-SiSB 첨가제를 함유한 전해질 샘플은 전해질의 증가된 점도 때문에 더 높은 농도의 Li-SiSB에 대해 더 낮은 C-속도에서 관찰된 감소된 방전 용량을 야기 할 수 있는 더 높은 R_{ct} 값을 나타내었다. (도 6(d) 및 도 6(e) 참조)

[0057] 그러나 R_{ct} 값은 전극의 전기화학적 피로증가로 인해 사이클링이 증가함에 따라 일반적으로 증가하므로 전해질 샘플을 비교할 때 그다지 중요하지 않다. R_{SEI} 의 경향은 반복 사이클링을 거침에 따라 나타나는 계면저항을 보여주기 때문에 더 중요하다. 결과적으로 Li-SiSB 첨가제가 있는 전해질의 경우 전기 화학적 안정성뿐만 아니라 낮은 R_{SEI} 및 R_w , R_s 값 및 높은 이온 전도도를 나타냄을 알 수 있다.

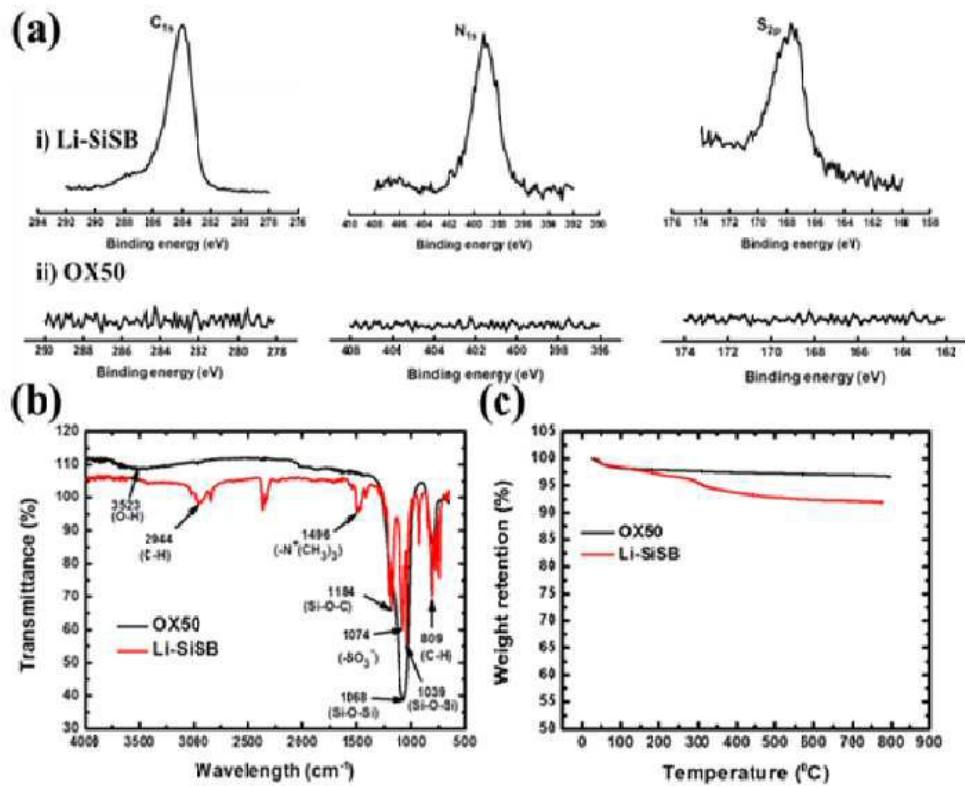
[0059] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

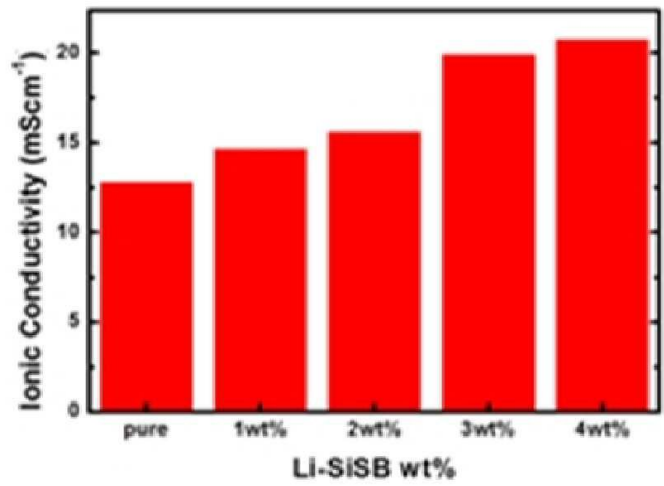
도면1



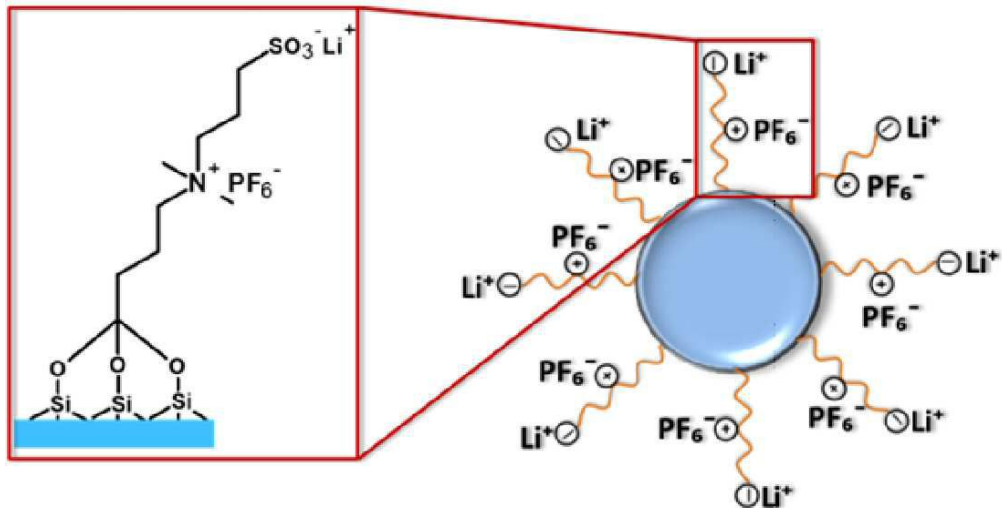
도면2



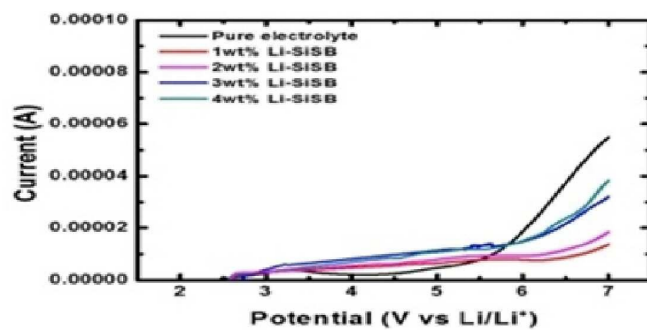
도면3



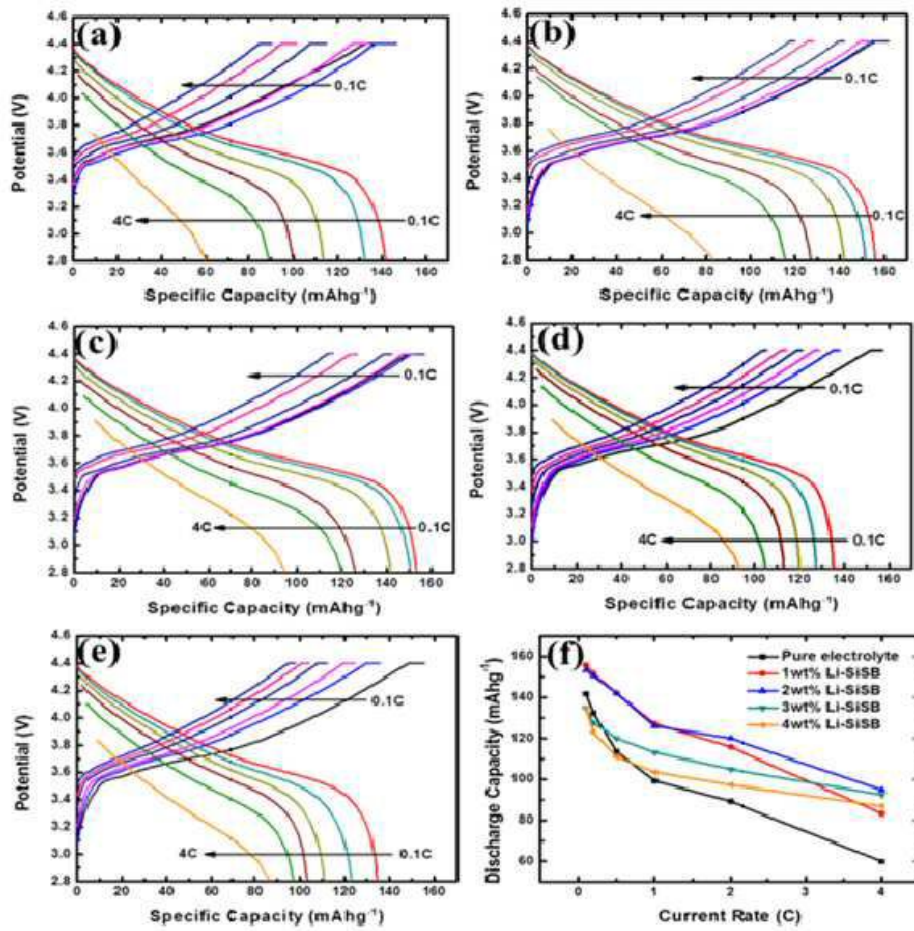
도면4



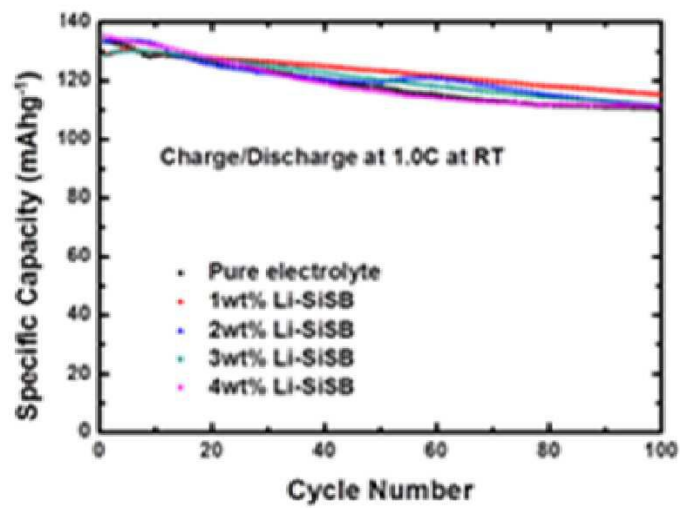
도면5



도면6



도면7



도면8

