

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 4월 30일 (30.04.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/085664 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/012596

(22) 국제출원일:

2019년 9월 27일 (27.09.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0128488 2018년 10월 25일 (25.10.2018) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (INU RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 22012 인천시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: 임태은 (YIM, Tae Eun); 22001 인천시 연수구 컨벤시아대로42번길 77 902동 2503호, Incheon (KR). 장설희 (JANG, Seol Heui); 33008 충청남도 논산시 연무읍

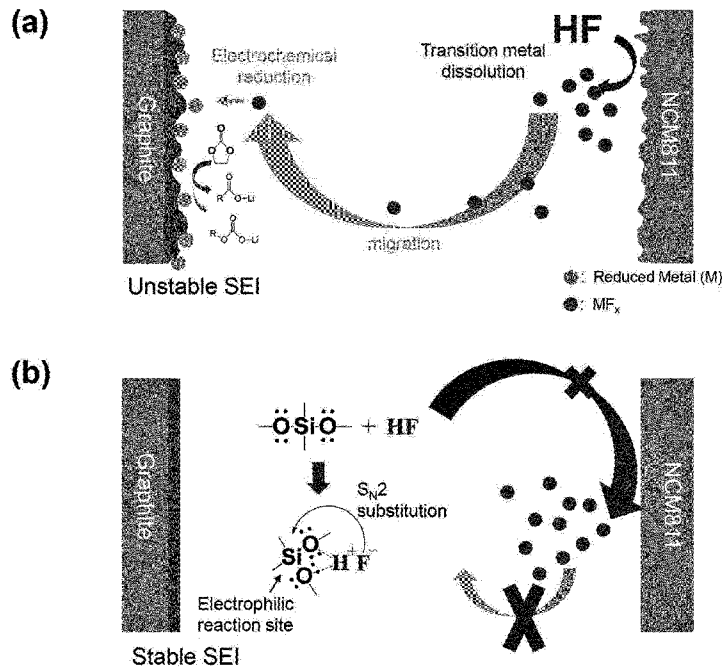
득안대로 671 12동 503호, Chungcheongnam-do (KR). 정광은 (JUNG, Kwang Eun); 14550 경기도 부천시 옥산로 75 1018동 901호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 차준용 (CHA, Joon Yong); 08390 서울시 구로구 디지털로26길 111 제이엔케이디지털타워 1809호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION COMPRISING DIMETHOXYDIMETHYLSILANE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 디메톡시디메틸실란을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액



(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte solution for a lithium secondary battery, the electrolyte solution comprising dimethoxydimethylsilane (DODSi), a solvent, and a lithium salt. In the electrolyte solution for a lithium secondary battery of the present invention, the DODSi included in the electrolyte solution does not lower the electrochemical stability of an existing carbonate-based electrolyte, and as Si-O groups are converted to Si-F residues via a chemical scavenging reaction, F⁻ species are eliminated, thereby improving the surface stability of NCM811 cathode and graphite anode.

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane, DODSi), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액에 관한 것으로, 본 발명의 리튬이차전지용 전해액은 전해액에 포함된 DODSi 가 기존 탄산염 기반 전해질의 전기 화학적 안정성을 저해하지 않으며, Si-O 작용기가 화학적 소거 반응을 통해 Si-F 잔기로 전환됨으로써 F⁻종을 제거하여 NCM811 양극 및 흑연 음극의 표면 안정성을 향상시킨다.

명세서

발명의 명칭: 디메톡시디메틸실란을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액

기술분야

- [1] 본 발명은 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane, DODSi), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬이온 배터리(LIB)는 우수한 속도 성능과 함께 안정된 사이클링 수명을 기반으로 하는 가장 신뢰할만한 파워 툴(power tool)로 상당한 주목을 받았다. 최근 LIB는 환경 친화적인 에너지 원에 대한 요구가 커짐에 따라 전기 자동차(EV) 및 에너지 저장 시스템(ESS)과 같은 소형 기기에서 대형 기기로 적용 영역을 확대하려고 한다. 따라서 LIB의 높은 에너지 밀도를 달성하는 것이 중요해진다. 새로운 배터리 적용은 EV의 구동 범위 및 셀의 에너지 밀도와 관련이 있는 ESS의 작동 시간과 같은 추가 요구 사항을 필요로 하기 때문이다.
- [3] 높은 작동 전압으로 높은 특정 용량을 제공할 수 있는 첨단 전극 재료가 요구된다. 이 점에서 층상 니켈-코발트-망간 산화물($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM)은 LIB의 본질적인 전기 화학적 특성 때문에 좋은 양극 중 하나로 간주된다. NCM 양극 재료는 기존의 층상 산화 코발트(LiCoO_2 , LCO)와 구조가 동일하지만, NCM의 적층 구조에서 Ni 조성을 변화시킴으로써 실현 가능한 특정 용량을 제어할 수 있다. Ni^{3+} 에 대한 전기 화학 포텐셜이 Co^{3+} 보다 낮기 때문에, NCM 양극 재료는 NCM 양극 재료에서 Ni 조성을 증가시키는 것과 동일한 충전 전압에서보다 특정한 용량을 제공할 수 있다. 따라서 Ni-rich NCM 양극 재료(Ni>60%)는 일반적인 충전 전압 4.3V에서 기존의 양극 재료보다 훨씬 더 높은 비용량($= 180\text{mAh}^{-1}$)을 제공할 수 있어 큰 주목을 받았다.
- [4]
- [5] *LIB의 에너지 밀도를 향상시키는 간단한 방법 중 하나는 일반적인 충전 전압보다 Ni-rich NCM 양극의 충전 전압을 높이는 것이다. 그러나 이 경우 Ni-rich NCM 양극의 표면 안정성이 좋지 않기 때문에 셀의 급속한 페이딩(fading)이 불가피하다. 예를 들어, 표면 격자 구조는 고전압 작동에서 비가역적 구조 변환에 의해 트리거된다. 또한, 전해질의 전기 화학적 분해는 Ni-rich NCM 양극 재료의 표면에서 심각하게 가속되며, 이는 전극/전해질 계면에서의 저항을 심각하게 증가시킨다. 셀에서 용매 성분의 전기 화학적 분해는 플루오르화물 중(F)과 LiPF_6 의 반응을 촉진하는 폴리카보네이트와 같은 친핵성 부가물을 방출한다. 또한, $\text{LiPF}_6(\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5)$ 의 평형 부가물은 대기 환경하에서 분해되어 전해액에 F 종을 생성할 수 있다고 보고되었다. 생성된 F종은 표면에서의 화학 반응에 의해 Ni-rich NCM 양극 물질의 전기

화학적 성능에 심각한 영향을 미친다. 구체적으로, 친핵성 F는 Ni 풍부 양극 물질에서 친전자성 전이 금속 성분(TM)과 쉽게 결합하여 전해질에서 실질적인 용해도를 갖는 MF_x 종을 형성한다(도 1a). 전기 화학적 활성 부위의 비가역적인 손실로 인해, 양극의 성능이 저하된다. 또한, 용해된 TM은 흑연 음극의 표면을 상당히 불안정하게 만든다. 전형적인 흑연 음극은 이온 전도체 및 전자 절연체 모두로서 작용하는 SEI(solid electrolyte interphase) 층에 의해 덮인다. 전해질 분해와 관련된 전극과 전해질 사이의 전자 이동을 방지하기 때문에 균일한 SEI 층은 흑연 음극의 사이클링 성능을 향상시킨다. 일단 용해된 TM이 흑연의 표면으로 이동하면, 이들은 전기 화학적으로 환원되어 균일한 SEI 층을 방해하고 셀의 급속한 용량 저하를 초래할 수 있다. 그러므로 F 종을 제거하는 것은 Ni-rich NCM 양극 및 흑연 음극 모두의 표면 안정성을 향상시키기 때문에 셀에서의 높은 전기 화학적 성능을 위해 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명자는 고전압에서 작동시 셀에서 F를 효과적으로 제거하는 기능성 첨가제인 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane, DODSi)을 제안하였다(도 1b). DODSi는 실릴 에테르(Si-O) 화학 부분의 과제-특이적(task-specific) 기능성 그룹을 포함한다. O 원소는 비결합 전자를 쉽게 제공할 수 있고 Si 원소는 F종과 높은 결합 친화력을 갖기 때문에 양전하를 띠는 화학 종을 포획하는데 효과적이다. 결과적으로, Si-O 작용기는 화학 반응에 의해 셀에서 F 종을 효과적으로 제거하는 것으로 예상된다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane, DODSi), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액을 제공한다.
- [8] 상기 디메톡시디메틸실란은 전해액 중량대비 0.1 ~ 10 중량%를 함유하는 것이 바람직하다.
- [9] 상기 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이며, 보다 구체적으로 상기 카보네이트는 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 선택되는 적어도 하나이다. 바람직하게는 상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함된 것을 특징으로 한다.
- [10] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$,

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이며, 상기 리튬염은 0.01 내지 2M의 농도인 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.01M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2M을 초과하는 경우는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되고 고온성능도 저하되는 문제점이 있다.

[11] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.

[12] 상기 양극은 하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질을 포함하고;

[13] [화학식1]

[14] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$)

[15] 상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[16] 본 발명의 리튬이차전지용 전해액은 DODSi가 기존 탄산염 기반 전해질의 전기 화학적 안정성을 저해하지 않으며, Si-O 작용기가 화학적 소거 반응을 통해 Si-F 잔기로 전환됨으로써 F 종을 제거하여 NCM811 양극 및 흑연 음극의 표면 안정성을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 (a) HF와 (b) DODSi가 음극과 양극의 표면 안정성에 미치는 영향을 나타낸 도면이다.

[18] 도 2는 (a) bare DODSi 및 (b) DODSi와 TBAF의 화학 반응 후의 용액에 대한 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[19] 도 3은 표준 전해질(검은색) 및 DODSi 제어 전해질(빨간색)에 대한 LSV 결과를 나타낸 도면이다.

[20] 도 4는 표준 전해액(검은색)과 DODSi 제어 전해질로 사이클링된 셀의 전기 화학적 성능을 나타낸 도면이다; (a) 1 사이클에서의 전위 프로파일 및 (b) 셀의 사이클 수명(표준 전해질: 검은색, 0.25% DODSi: 빨간색, 0.5% DODSi: 파란색, 1.0% DODSi: 짙은 녹색 및 2.0% DODSi: 녹색).

[21] 도 5는 (a) 원래의 NCM811 전극과 (b) 표준 전해질로 사이클링된 NCM811 전극 및 (c) 0.5 % DODSi 제어 전해질의 SEM 이미지이다.

[22] 도 6은 (a) 1 사이클 및 (b) 25사이클 이후 NCM811 전극(charged to 4.5 V, vs. Li/Li^+)의 EIS 분석을 나타낸 그래프이다(검은색: 표준 전해질, 빨간색: DODSi-0.5 wt% 전해질).

[23] 도 7은 사이클링된 전극에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다; (a) C1s, (b) P2p, (c) F1s, (d) Si2p.

[24] 도 8은 (a) NCM811/흑연으로 조립된 풀 셀의 3.0-4.4 V 사이에서 전기 화학적 성능 및 (b) 표준 전해질(검은색) 및 DODSi 제어 전해질(빨간색)에 대해

ICP-MS로 측정된 정량 분석결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 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.

[26]

[27] 실시예

- [28] (1) 디메톡시디메틸실란과 F 사이의 화학 반응을 검증

- [29] DODSi와 F 사이의 화학 반응을 검증하기 위해 ex-situ 실험을 수행하였다.

DODSi(0.01 mol, Aldrich)와 CDCl_3 (Aldrich)의 혼합물을 100mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 테트라부틸암모늄 플루오라이드(tetrabutylammonium fluoride, TBAF, 0.01 mol, Aldrich)를 F의 화학 당량으로 첨가하였다. 생성된 용액을 주변 온도에서 24시간 동안 교반한 후, ^1H 및 ^{19}F 핵 자기 공명(^1H NMR, Bruker) 방법으로 분석하여 DODSi의 화학 구조의 변화를 관찰 하였다.

[30]

- [31] (2) 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry)

- [32] DODSi의 선형주사전위법(LSV, Linear sweep voltammetry) 측정을 위해, 유리 카본(작용 전극), 백금 와이어(카운터 전극) 및 Ag/Ag^+ (기준 전극)로 조립된 3전극 전지를 제조하였다. 각 전해질의 애노딕 안정성(anodic stability)을 측정하기 위해 셀의 전위를 10mVs^{-1} 의 스캔 속도로 5.0V (vs. Ag/Ag^+)까지 증가시켰다.

[33]

- [34] (3) NCM811 양극의 제조

- [35] NCM811 양극은 다음과 같이 제조하였다. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), PVDF 바인더 및 탄소 도전제를 90:5:5의 중량비율로 혼합한 다음 이를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 약 3시간 이상 분산이 충분히 이루어질 때까지 교반하였으며 교반 후 슬러리를 알루미늄 집전체 위에 코팅하여 NCM811 양극을 확보하였다. 코팅된 NCM811 양극은 120°C 오븐에서 하루 동안, 그리고 80°C 진공 오븐 3시간 동안 건조했다. 제조된 전극의 밀도는 약 9.6 mg/cm^2 로 확인되었다.

[36]

- [37] (4) 전기 화학적 성능 평가

- [38] 전기 화학적 성능 평가를 위해, 2032 코인 셀은 NCM811 전극을 양극으로, Li 금속을 음극으로, 폴리에틸렌을 분리막(Separator)으로 사용하여 준비되었으며, 전해질은 DODSi가 포함되어거나 포함되지 않은 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)=1:2 wt%에 1M LiPF_6 를 포함시켜 제조하였다. 상기 셀 전기화학적 충/방전기에서 평가되었으며 3.0V 에서 4.3V (vs. Li/Li^+)의 작동

전압을 가지며, 처음 2 사이클은 낮은 current rate(0.1C)에서, 그 후에는 높은 current rate(1.0C)로 진행되었다. 전기 화학적 사이클이 완료된 후, 셀을 분해하고 글로브 박스 내에서 사이클링된 NCM811 양극을 회수하였다. 사이클링된 NCM811 양극을 DMC로 두 번 세척하고, 그 표면을 주사 전자 현미경(FE-SEM / EDS-7800F, JEOL)으로 분석하였다. 사이클링된 NCM811 표면의 화학 조성은 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)로 측정하였다. 니켈의 용해도를 위한 정량적 분석은 inductively coupled plasma-mass spectroscopy(ICP-MS)를 통해 음극을 분석함으로써 수행되었다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 10 mV의 진폭으로 AC 신호를 인가하여 1M 내지 10 MHz의 주파수에서 전기화학 분석장치(electrochemical workstation)(ZIVE MP1, WonAtech)로 측정되었다.

[39]

[40] 실험예[41] (1) 디메톡시디메틸실란과 F⁻ 사이의 화학 반응

[42] DODSi에 의한 F⁻종의 화학적 제거는 ex-situ ¹H NMR 연구에 의해 확인되었다(도 2). TBAF와 반응하기 전에, DODSi에 대한 ¹H 피크가 -0.09(-CH₃) 및 3.33ppm(-OCH₃)에서 관찰되었다. 반응 후, -CH₃의 피크는 -0.31 PPM($\Delta\delta$ = -0.22)로 이동시키고, -OCH₃의 피크는 2.98 PPM($\Delta\delta$ = -0.35)로 이동하였다. 이는 ¹H의 화학적 환경에서 분명한 변화를 나타낸다. 두 가지 화학적 변화 모두 upfield(높은 ppm에서 낮은 ppm으로)로 바뀌었다. 이는 ¹H 주변의 화학적 환경이 전자가 풍부해진 것을 의미한다. 따라서, 본 발명자는 다음과 같은 가설을 설정하였다. 카운터 생성물로 테트라부틸암모늄(TBA) 메톡시드(-OMe)와 함께 (2.96 ppm은 TAB 피크와 조합됨) 전자-풍부 F⁻ 치환된 실란(¹H 피크가 -0.31ppm)을 제공하도록 친핵성 F⁻는 S_N2 치환에 의해 친전자성 Si원자에서 -OCH₃를 대체한다. DODSi는 플루오린(Fluorine) 원자가 없기 때문에 ¹⁹F 피크가 관찰되지 않았다. 반응 후, -141.3ppm에서 Si-F 결합의 형성을 나타내는 ¹⁹F 피크가 관찰되었다. 따라서, NMR 분석은 DODSi가 화학 반응에 의해 셀에서 F⁻종을 효과적으로 제거함을 의미한다.

[43]

[44] (2) 디메톡시디메틸실란의 전기 화학적 거동

[45] DODSi의 전기 화학적 거동을 밝히기 위해 DODSi 첨가에 따른 전해질의 LSV를 측정 하였다(도 3). 전해질은 최대 5.0V(vs.Li/Li⁺)까지 전기 화학적으로 안정적이었으며, 이는 DODSi의 전기 화학적 분해가 무시할 만하다는 것을 나타낸다. 즉, 전해질의 전기 화학적 안정성은 주로 DODSi가 아니라 용매의 전기 화학적 분해에 의해 영향을 받는다. 이것은 기능성 첨가제의 전기 화학적 반응에 의해 형성될 수 있는 NCM811 양극 표면의 인공 양극-전해질 계면(CEI) 층을 형성하기 어려울 것이라는 이전의 결과와 잘 조화를 이룬다.

[46] 기능성 첨가제로서 DODSi의 사용은 하이 컷-오프 포텐셜(High cut-off potential)

4.5V(vs. Li/Li⁺)에서 셀의 전기 화학 성능을 향상시키는데 효과적이었다(도 4). DODSi로 사이클링된 셀은 개선된 분극 거동을 나타내었다: DODSi(1.0 wt%까지)와 함께 사이클링된 셀은 표준 전해질만 사용한 셀에 비해 비교적 적은 히스테리시스(hysteresis)가 관찰되었다. 그러나 2.0 wt%의 DODSi와 함께 사이클링된 셀은 전해질에서 과량의 DODSi의 사용으로 인하여 초기 사이클에서 더 큰 분극을 나타냈다. 전해질에 2.0 wt%의 DODSi를 첨가하면 전해질의 전체 이온 전도도가 8.39mScm⁻¹(표준 전해질 : 9.87mScm⁻¹)로 감소하여 셀 내의 Li⁺ 이동을 방해하였다. 사이클링 거동에서 표준 전해액만으로 사이클링된 셀은 용량 보존율이 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 사이클링이 끝났을 때 41.9%의 비용량(specific capacity)만 남아 있었다. DODSi로 제어된 셀은 비교적 개선된 사이클 유지율을 나타내었다: 100 사이클 후에 60.8%(DODSi 0.25 wt%), 60.3%(DODSi 0.5 wt%) 및 57.5%(DODSi 1.0 wt%)가 관찰되었다. 이것은 DODSi의 사용이 높은 전위에서 NCM811 양극의 전기 화학적 성능을 높이는데 효과적임을 나타낸다. 현저하게, 2.0 wt%의 DODSi로 사이클링된 셀은 사이클링 성능의 급격한 감소를 나타내었으며, 100 사이클 후에 특정 용량의 30.9%만이 남아 있었으며, 이것은 표준 전해질로 사이클링된 셀보다 유지율이 훨씬 낮았다. 이 모순된 결과는 전해질의 물리적 특성 때문일 수 있다. DODSi의 농도가 0.5 wt%까지 증가할 때 전해질의 이온 전도도가 잘 유지되지만(0.25 wt%에 대해 9.15mScm⁻¹, 0.5 wt%에 대해 8.57mScm⁻¹), 1.0 wt%(8.41mScm⁻¹) 및 2 wt%의 DODSi는 전해질의 이온 전도도를 감소시켜 셀에서 Li⁺ 이동을 방해한다. 셀에서 DODSi의 농도가 증가하면, TM의 용해는 F종의 강화된 소거로 인해 현저하게 억제되어야 한다. 그러나 과량의 DODSi는 전해질의 이온 전도도를 낮추어 양극과 음극 사이의 Li⁺ 이동을 방해할 수 있다. 이러한 결과는 전해질 내의 DODSi 농도가 물리 화학적 특성과 전기 화학적 특성 사이의 균형을 이루기 위해 0.5 wt%를 초과하지 않는 것이 효과적이다.

[47]

[48] (3) SEM 분석

[49] 사이클링된 NCM811 양극을 SEM으로 분석하였다(도 5). DODSi 없이 사이클링된 NCM811 양극의 표면은 높은 전위 사이클링 환경에서 발생하는 전해질 분해에 기인하는 두꺼운 층으로 덮여있는 것을 볼 수 있다. 사이클링된 전극에 대한 EDS 분석은 이러한 설명을 뒷받침한다: DODSi(5.9 wt%)로 사이클링된 것보다 DODSi(12.5 wt%)가 없는 사이클링된 NCM811 양극에서 훨씬 높은 F 농도가 관찰된다. F 종의 고농도는 전해질 분해의 증거 중 하나로 간주될 수 있으며 양극 물질의 표면 안정성이 좋지 않음을 나타낸다. 반면에, DODSi와 함께 사이클링된 NCM811 양극의 표면은 입계 계면(intergranular interface)을 확인하기에 비교적 깨끗했다.

[50]

[51] (4) EIS 결과

[52] EIS 결과는 이러한 설명을 뒷받침하였다(도 6). 1 사이클에서 DODSi와 함께 사이클링된 셀의 전체 저항은 전해질의 DODSi 없이 사이클링된 셀에 비해 약간 증가했다(표준 전해질의 경우 $R_{SEI} : 10.4\Omega$ 및 $R_{CT} : 13.4\Omega$, 표준 전해질의 경우 $R_{SEI} : 13.7\Omega$ 및 $R_{CT} : 17.5\Omega$). 그러나, DODSi와 함께 사이클링된 셀은 사이클링 후 내부 저항이 적었다: R_{SEI} 는 초기 수준(12.5Ω)에서 여전히 유지되었고, R_{CT} 는 DODSi 없이 사이클링된 것(393.0Ω)보다 현저히 낮았다(194.0Ω). 이것은 DODSi의 사용이 NCM811 전극의 표면 안정성을 효과적으로 향상시켜 셀의 향상된 전기 화학적 거동을 유도 함을 나타냅니다.

[53]

[54] (5) XPS 분석

[55] 셀에서 DODSi의 역할을 명확히 하기 위해 사이클링된 NCM811 양극의 표면 상태를 XPS로 분석했다(도 7). C1s 스펙트럼에서, 사이클링된 NCM811 양극은 지방족 -C-C- (285.0 eV) 및 -C-F (291.2 eV)와 관련하여 높은 강도를 나타내었다. 이는 NCM811 양극 표면에 존재하는 탄소 도체 및 PVDF 바인더에 기인한다. 전해질 분해가 셀에서 가속화되면 NCM811 양극 표면에 지속적으로 축적되는 분해된 부가물(adduct)이 상기 두 피크를 낮추게 된다. 이와 관련하여, DODSi를 전해질에 첨가하면 NCM811 양극의 표면 안정성이 향상된다는 것을 알 수 있다. P2P와 F1s XPS 스펙트럼은 또한 이러한 설명을 뒷받침한다: DODSi와 함께 사이클링된 셀은 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (P2p에서 135.3 eV), Li_xPF_y (P2p에서 137.9 eV , F1s에서 688.3 eV) 및 LiF (F1s에서 686.5 eV)의 낮은 피크 강도를 보였다. 이는 전해질 분해로부터 분해된 부가물로 간주될 수 있다. 이 결과는 DODSi가 셀에서 F 종을 효과적으로 제거하여 NCM811 양극의 향상된 표면 안정성을 허용하기 때문에 기능성 첨가제로 DODSi를 사용하면 NCM811 양극의 표면 안정성이 향상됨을 나타낸다.

[56]

[57] (6) 풀셀(full cell)에서 DODSi의 효과

[58] 이러한 결과를 얻은 결과, 흑연/NCM811 풀셀(full cell)에서 DODSi의 효과를 평가했다(도 8). NCM811 양극에서 전이 금속 성분(TM)을 제거하면 NCM811 양극의 직접적인 퇴색뿐만 아니라 흑색 음극의 표면 안정성이 현저하게 감소한다. 용해된 TM은 전이 금속 성분이 음극 표면에서 용이하게 환원됨에 따라 효과적인 고체 전해질이 음극 표면 상에 SEI(solid electrolyte interphase) 층을 형성하는 것을 방해하기 때문이다. 실제로, DODSi 없이 사이클링된 셀은 사이클링 보존의 심각한 퇴색을 나타내었으며, 초기 용량에 비해 100 사이클 후에 용량의 55.9 %만이 남아 있었다. 그렇지 않은 경우, DODSi와 함께 사이클링된 셀은 향상된 용량을 나타내었으며, 100 사이클에서 용량의 65.7 %가 발견되었다. ICP-MS 분석에서, DODSi와 함께 사이클링된 흑연에서 상당히 적은 양의 TM이 발견되었으며(Ni의 경우 454.3 ppm , Co의 경우 128.0 ppm 및 Mn의 경우 83.6 ppm), DODSi 없이 사이클링된 흑연에서는 상당한 양의 TM이

발견되었다(984.6 Ni는 ppm, Co는 183.4ppm, Mn은 80.0ppm). 이는 DODSi가 전해액에 포함되면 전해질의 전기 화학 분해로 인한 F 종을 효과적으로 제거하여 고전압 사이클링 환경에서 NCM811 양극 및 흑연 음극의 향상된 표면 안정성을 유도한다는 것을 의미한다.

[59]

[60] 결론

[61]

본 발명자는 고전압 사이클에서 발생하는 친핵성 F성분을 제거함으로써 NCM811 양극의 전기 화학적 성능을 향상시키기 위한 기능성 첨가제로서 DODSi를 제안하였다. 일반적으로 시도된 양극 첨가제와 달리 DODSi는 최대 5.0V(vs. Li/Li⁺)의 넓은 전기 화학적 창(electrochemical window)을 가지며 DODSi가 기존 탄산염 기반 전해질의 전기 화학적 안정성을 저해하지 않음을 나타낸다. 사이클 성능에서 DODSi의 사용은 높은 잠재력에서 작동하는 셀의 사이클링 유지력을 향상시키는데 효과적이다: 0.25wt% DODSi로 사이클링된 셀은 표준 전해질(41.9 %)만 사용한 사이클과 비교하여 60.8 %의 유지율을 나타낸다. 흥미롭게도 DODSi 농도가 증가함에 따라 전체 전해질의 이온 전도도가 감소하기 때문에, 과량의 DODSi 사용(2.0 wt%)은 셀의 사이클링 작용에 효과적이지 않으며, 이는 물리 화학적 특성과 전기 화학적 특성 사이의 균형을 유지하는 것이 중요하다는 것을 의미한다. SEM, EIS 및 XPS를 비롯한 추가 분석 결과 DODSi와 함께 사이클링된 NCM811의 표면 상태는 DODSi가 NCM811 표면의 추가적인 원하지 않는 반응을 억제하여 효과적으로 셀의 F 종을 제거하므로 표준 전해질에서의 표면 상태보다 상대적으로 깨끗하다는 것을 알 수 있다. 실제로, DODSi의 사용은 흑연/NCM811 풀 셀에서의 TM 용해도를 현저히 감소시키므로, 흑연 음극의 표면 안정성이 개선되고 사이클 유지가 향상된다. Ex-situ ¹H 및 ¹⁹F NMR 연구는 DODSi의 분자 구조에서 Si-O 작용기가 화학적 소거 반응을 통해 Si-F 잔기로 전환됨을 보여 주며, DODSi가 셀 내에 잔류하는 F 종을 효과적으로 제거한다는 것을 나타낸다. 이 결과에 따르면 기능성 첨가제로 DODSi를 사용하는 것은, F 제거하는 DODSi 역할에 의해 NCM811 양극 및 흑연 음극의 표면 안정성을 향상시키는 효과적이고 효율적인 방법이라고 결론 내릴 수 있다.

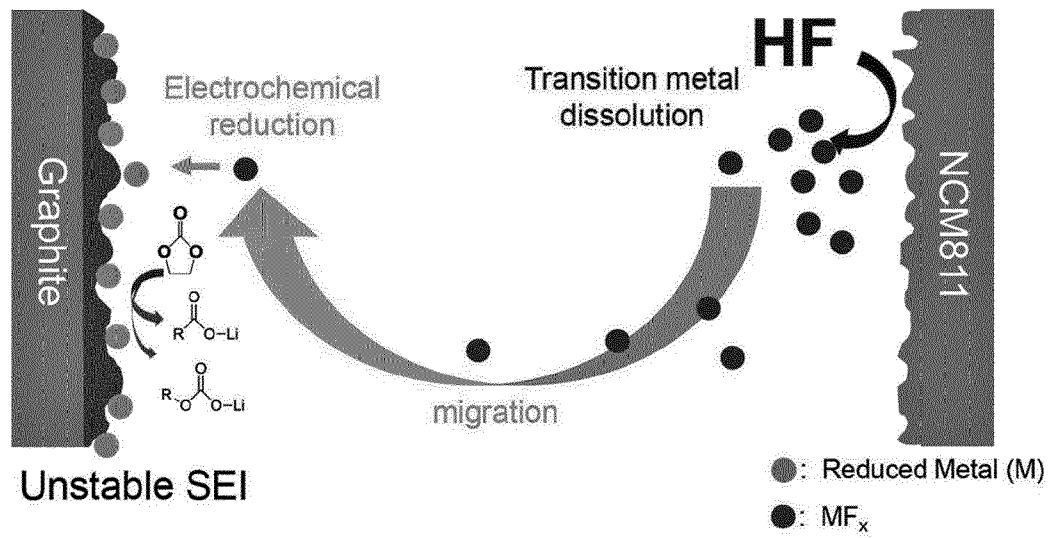
청구범위

- [청구항 1] 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane, DODSi), 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 디메톡시디메틸실란은 전해액 중량대비 0.1 ~ 10 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 3] 제1항에 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 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 5] 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 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
디메톡시디메틸실란은 F-을 제거하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 8] 양극; 음극; 및
상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질 층을 포함하며,
상기 전해질 층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 양극은 하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지;
[화학식 1]
 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬

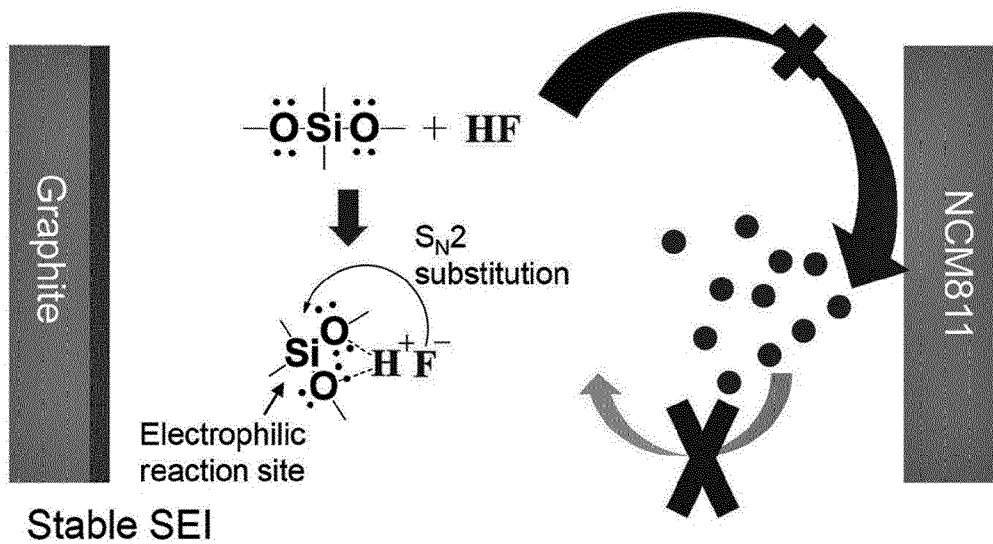
이차전지.

[도1]

(a)

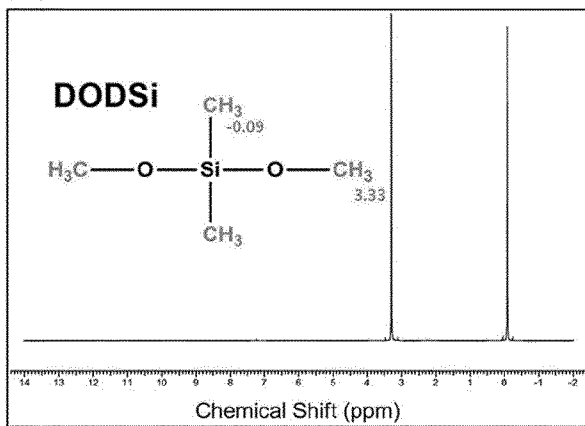


(b)

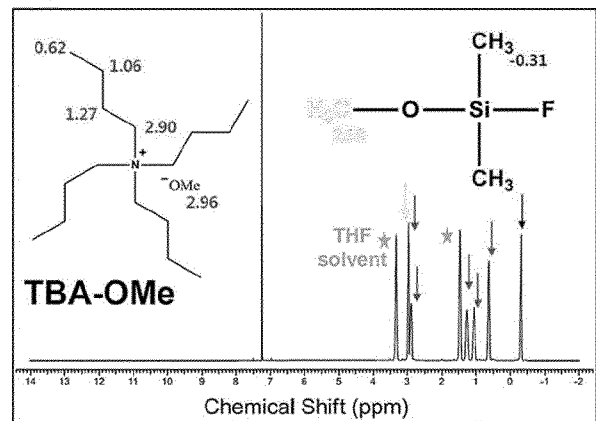


[도2]

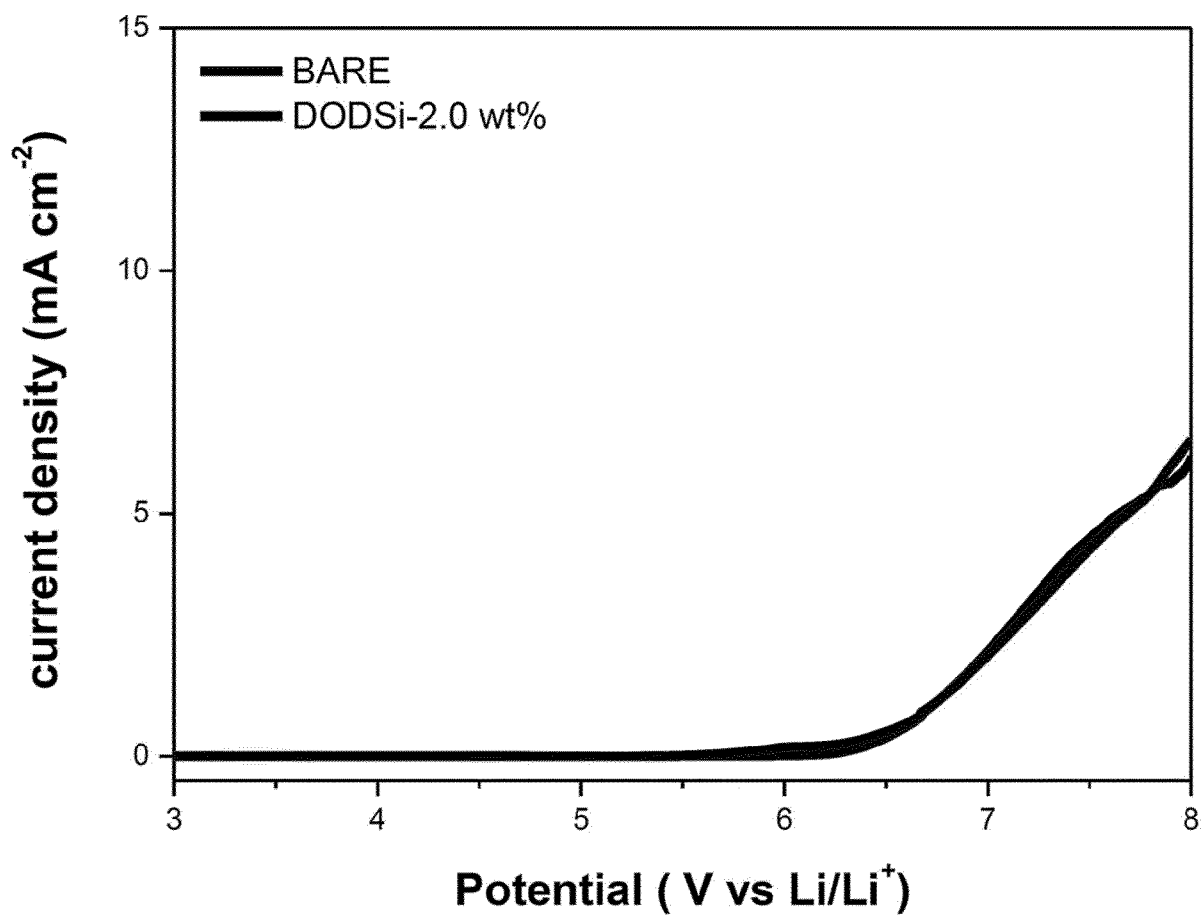
(a)



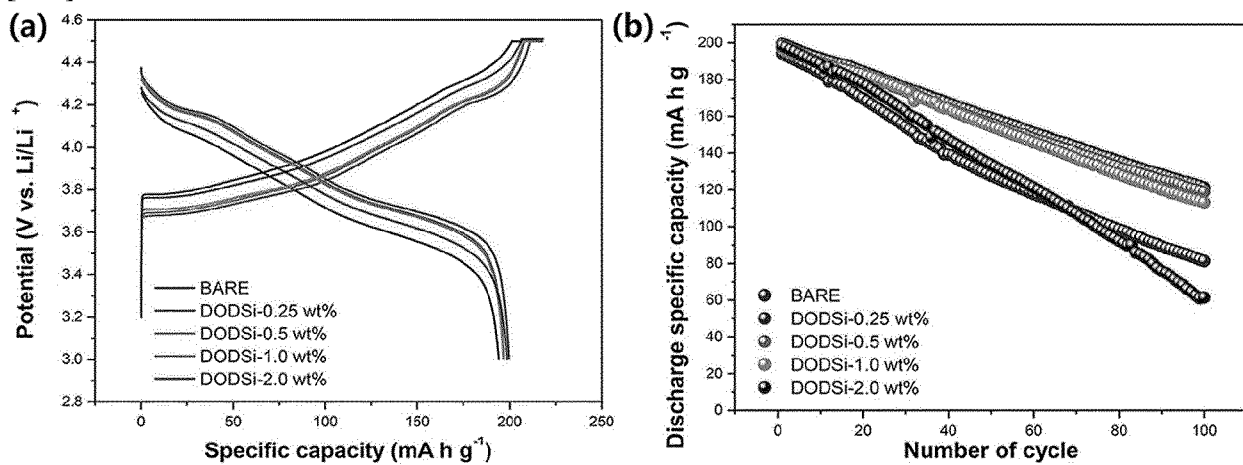
(b)



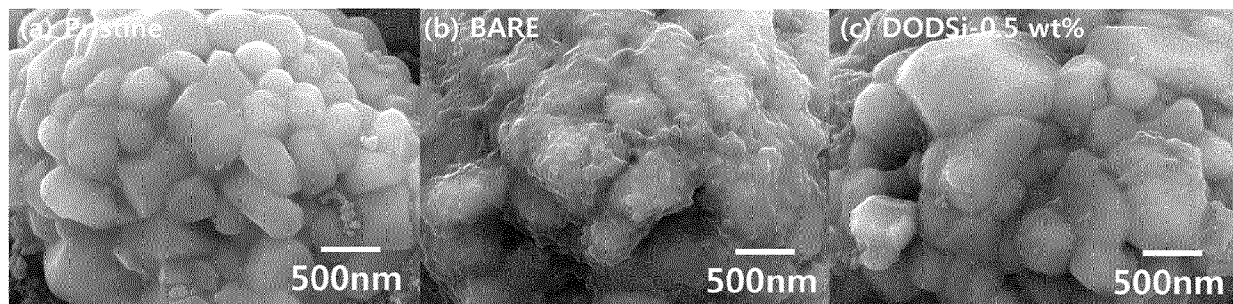
[도3]



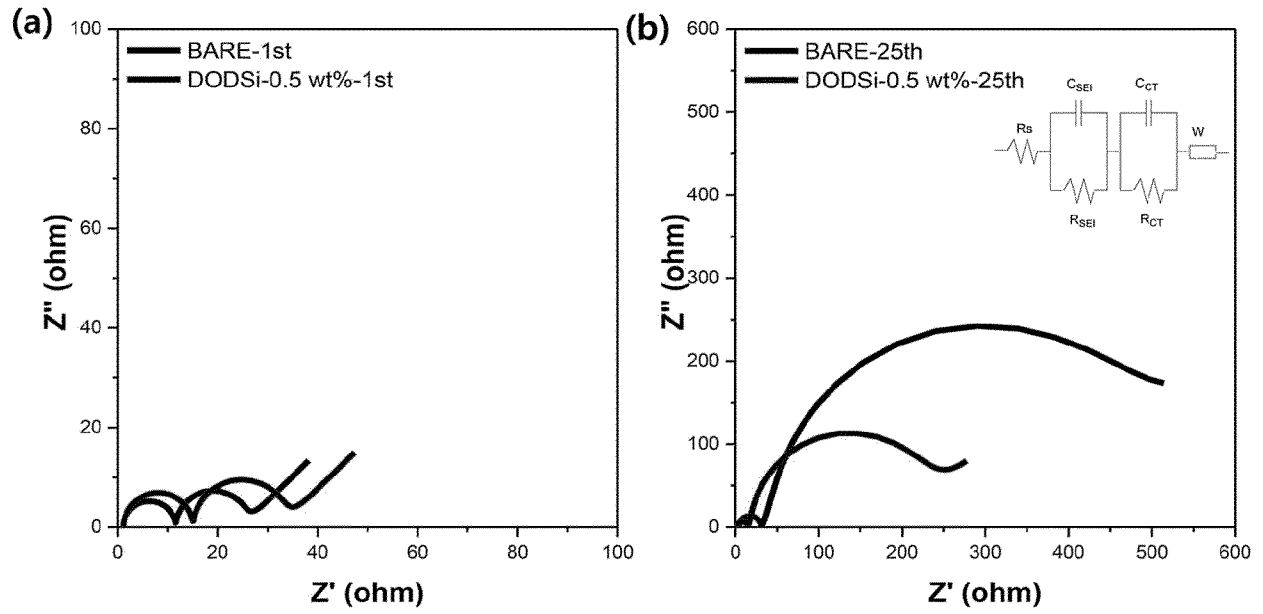
[도4]



[도5]

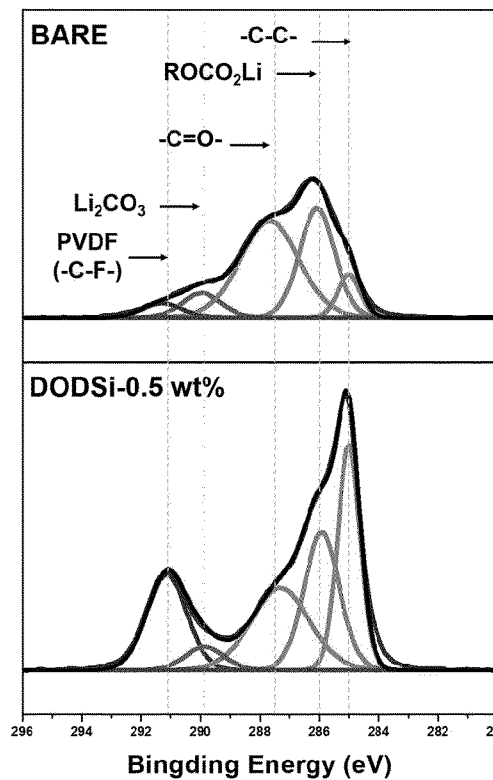


[도6]

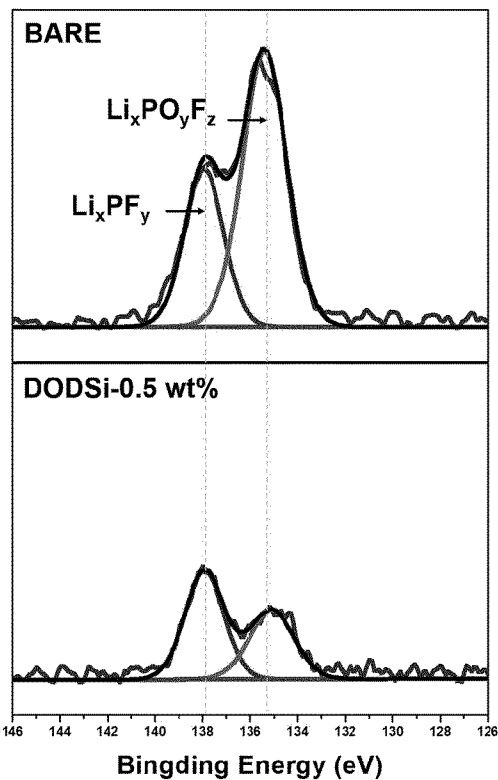


[도7]

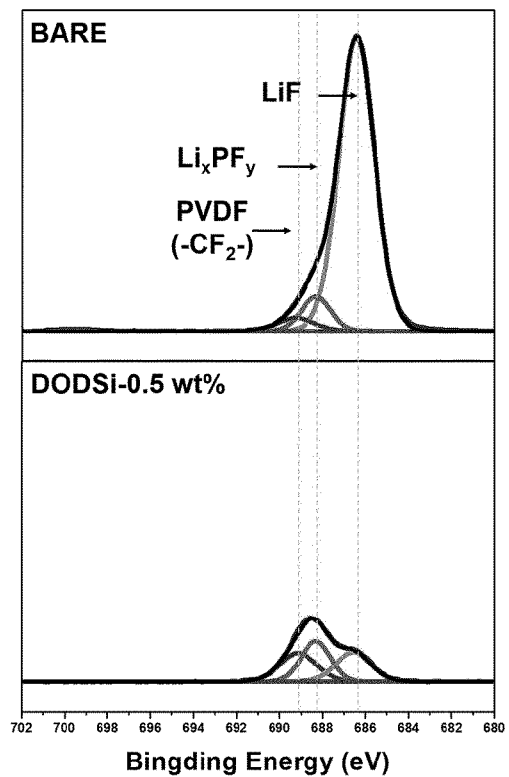
(a)



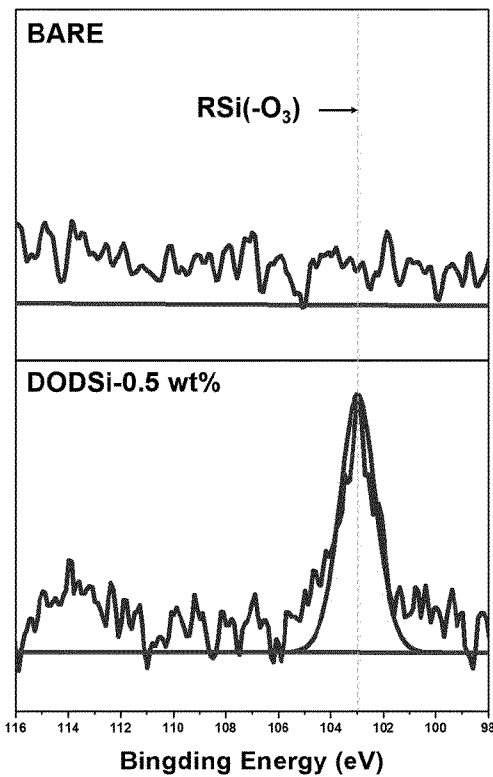
(b)



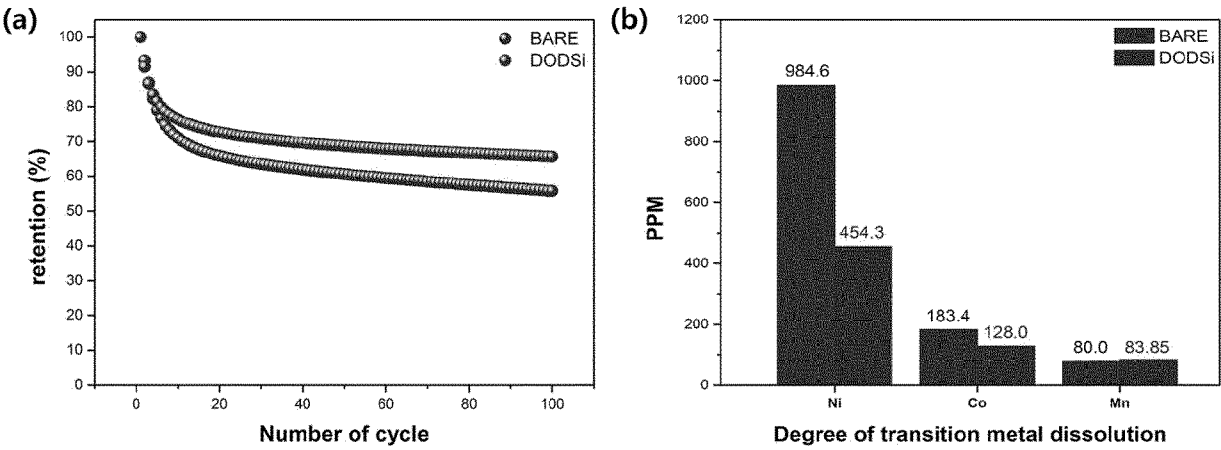
(c)



(d)



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/66; H01M 6/16; H01M 618; H01M 10/42;
H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrolyte, dimethoxydimethylsilane, solvent, lithium salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JANG, S. H. et al. Effect of Silyl Ether-functionalized Dimethoxydimethylsilane on Electrochemical Performance of a Ni-rich NCM Cathode. ChemPhysChem. 2017, vol. 18, no. 23, pages 3402-3406 See abstract; page 3402, left column, 1. Introduction; page 3402, right column, bottom; page 3403, 2. Results and Discussion; page 3405, Experimental Section; page 3406, left column, lines 1-8; figures 3, 7.	1-10
X	JANG, S. H. et al. Silyl-group functionalized organic additive for high voltage Ni-rich cathode material. Current Applied Physics. 2018 (Electronic publication date: 18 July 2018), vol. 18, no. 11, pages 1345-1351 See abstract; page 1345, left column, 1. Introduction; page 1345, right column; page 1346, left column and right column, lines 13-36; figure 3.	1-10
X	KR 10-2016-0040708 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 14 April 2016 See claims 1, 5, 7, 10; paragraphs [0563], [0583], [0585].	1-6,8-10
X	US 6416906 B1 (SMITH, W. N. et al.) 09 July 2002 See column 4, lines 25-45; claims 1-10.	1-6,8
X	JP 2014-531733 A (ONED MATERIAL LLC.) 27 November 2014 See claims 136, 139; paragraphs [0143], [0177].	1-6,8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 JANUARY 2020 (07.01.2020)

Date of mailing of the international search report

08 JANUARY 2020 (08.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-321311 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 03 December 1996 See claim 1; paragraphs [0007], [0011].	1-6,8
A	US 2009-0286157 A1 (CHEN, Z. et al.) 19 November 2009 See the entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0040708 A	14/04/2016	CN 105745779 A	06/07/2016
		EP 3038201 A1	29/06/2016
		EP 3038201 A4	23/11/2016
		EP 3038201 B1	30/10/2019
		US 2016-0248121 A1	25/08/2016
		WO 2015-098471 A1	02/07/2015
US 6416906 B1	09/07/2002	None	
JP 2014-531733 A	27/11/2014	EP 2764565 A1	13/08/2014
		EP 2764565 A4	06/05/2015
		JP 2018-181857 A	15/11/2018
		JP 6385822 B2	05/09/2018
		KR 10-2014-0099864 A	13/08/2014
		US 10355266 B2	16/07/2019
		US 2014-0248543 A1	04/09/2014
		US 2018-0062153 A1	01/03/2018
		US 9812699 B2	07/11/2017
		WO 2013-052456 A1	11/04/2013
JP 08-321311 A	03/12/1996	None	
US 2009-0286157 A1	19/11/2009	US 2012-0148731 A1	14/06/2012
		US 2012-0276450 A1	01/11/2012
		US 2015-0287987 A1	08/10/2015
		US 8187746 B2	29/05/2012
		US 8292974 B2	23/10/2012
		US 9065115 B2	23/06/2015
		US 9825287 B2	21/11/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/40; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/66; H01M 6/16; H01M 618; H01M 10/42; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해액(electrolyte), 디메톡시디메틸실란(dimethoxydimethylsilane), 용매(solvent), 리튬염(lithium salt)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JANG, S. H. 등, "Effect of Silyl Ether-functionalized Dimethoxydimethylsilane on Electrochemical Performance of a Ni-rich NCM Cathode", ChemPhysChem, 2017, 제18권, 제23호, 페이지 3402-3406 초록; 페이지 3402, 왼쪽 컬럼, 1. Introduction; 페이지 3402, 오른쪽 컬럼, 하단부; 페이지 3403, 2. Results and Discussion; 페이지 3405, Experimental Section; 페이지 3406, 왼쪽 컬럼, 라인 1-8; 도면 3, 7	1-10
X	JANG, S. H. 등, "Silyl-group functionalized organic additive for high voltage Ni-rich cathode material", Current Applied Physics, 2018(전자공개일자: 2018.07.18), 제18권, 제11호, 페이지 1345-1351 초록; 페이지 1345, 왼쪽 컬럼, 1. Introduction; 페이지 1345, 오른쪽 컬럼; 페이지 1346, 왼쪽 컬럼 및 오른쪽 컬럼, 라인 13-36; 도면 3	1-10
X	KR 10-2016-0040708 A (아사히 가세이 가부시키가이샤) 2016.04.14 청구항 1, 5, 7, 10; 단락 [0563], [0583], [0585]	1-6, 8-10
X	US 6416906 B1 (SMITH, W. N. 등) 2002.07.09 컬럼 4, 라인 25-45; 청구항 1-10	1-6, 8
X	JP 2014-531733 A (ONED MATERIAL LLC) 2014.11.27 청구항 136, 139; 단락 [0143], [0177]	1-6, 8

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 07일 (07.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 08일 (08.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



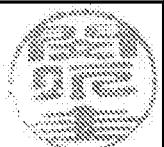
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 08-321311 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 1996.12.03 청구항 1; 단락 [0007], [0011]	1-6, 8
A	US 2009-0286157 A1 (CHEN, Z. 등) 2009.11.19 전체 문헌	1-10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0040708 A	2016/04/14	CN 105745779 A EP 3038201 A1 EP 3038201 A4 EP 3038201 B1 US 2016-0248121 A1 WO 2015-098471 A1	2016/07/06 2016/06/29 2016/11/23 2019/10/30 2016/08/25 2015/07/02
US 6416906 B1	2002/07/09	없음	
JP 2014-531733 A	2014/11/27	EP 2764565 A1 EP 2764565 A4 JP 2018-181857 A JP 6385822 B2 KR 10-2014-0099864 A US 10355266 B2 US 2014-0248543 A1 US 2018-0062153 A1 US 9812699 B2 WO 2013-052456 A1	2014/08/13 2015/05/06 2018/11/15 2018/09/05 2014/08/13 2019/07/16 2014/09/04 2018/03/01 2017/11/07 2013/04/11
JP 08-321311 A	1996/12/03	없음	
US 2009-0286157 A1	2009/11/19	US 2012-0148731 A1 US 2012-0276450 A1 US 2015-0287987 A1 US 8187746 B2 US 8292974 B2 US 9065115 B2 US 9825287 B2	2012/06/14 2012/11/01 2015/10/08 2012/05/29 2012/10/23 2015/06/23 2017/11/21