(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0040303
(43) 공개일자 2022년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0123307
(22) 출원일자 2020년09월23일
심사청구일자 2020년09월23일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77 더샵엑스포 902동 2503호
성민지
경기도 부천시 소향로 135 중동 포도마을아파트 827동 302호
김형준
인천광역시 연수구 송도문화로84번길 84, 106동 602호
(74) 대리인
차준용

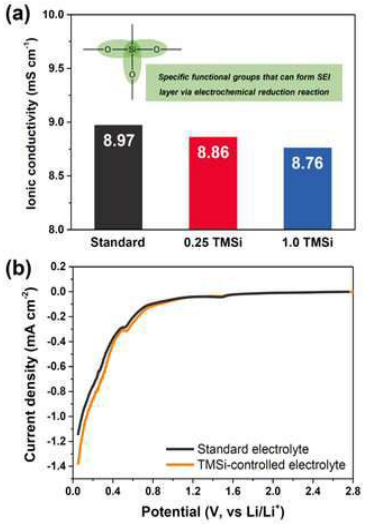
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **트리메톡시메틸실란을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 개선하기 위해 분자 구조의 일부로 실릴 에테르 작용기를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며, 상기 전해질층은 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345315677
과제번호 2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 기초과학연구소
기 여 율 0.2/1
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
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 계면 안정화 기술 개발
기 여 율 0.2/1
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415168545
과제번호 20010095
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 고내열성 섬유기반의 3차원 다공구조 난연소화 분리막 개발
기 여 율 0.2/1
과제수행기관명 코오롱머티리얼(주)
연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20011905
과제번호 K_G012001190501
부처명 산업자원통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 도심형 전기차용 초고율충전 고출력밀도 이차전지 소재 응용 및 셀 기술 개발
기 여 율 0.2/1
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415168740
과제번호 20011173
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 에너지 효율화를 위한 황 활용율 1000 mAhg 이상 고용량 고안전성 황함유 전지 소재 및 적용 기술 개발
기 여 율 0.2/1
과제수행기관명 와이파인텍
연구기간 2020.04.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극; 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층은 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극과 전해질층 사이에는 상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane)에서 유도된 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층이 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층은 Si-O-Si, Si-O 및 Si-C 기능기(Functional Group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제는 전해액 중량 대비 0.25 중량% 이상 1.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 음극은 그래파이트계 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

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 리튬 이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

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

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

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

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극은 망간계 스피넬 활물질(LMO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 망간계 스피넬 활물질(LMO)은 $LiMn_2O_4$인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane)을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 지난 수십 년간 리튬이온배터리(LIB)용 전극 재료로 탄소소재가 상당한 주목을 받았다. 많은 탄소 소재 중에서도 그래핀 구조를 가진 그래파이트(C6)는 기존 LIB의 주 음극재 역할을 해왔다. 특히 그래파이트 음극 물질에 대한 리튬화/탈리튬화의 전기화학적 산화환원전위는 기존 탄산염 기반 전해질의 안정성 한계보다 낮으며, 이는 그래파이트/전해질 중간상에서 일반적으로 발생하는 Li+의 인터칼레이션(intercalation) 반응이 양극 분극 동안 지속적인 전해질 분해에 의해 심각하게 방해될 수 있음을 시사한다. 이런 관점에서 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층은 그래파이트 음극재의 안정적 사이클링 성능을 달성하는 데 매우 중요한 역할을 한다.

[0003] 이온 도체로 정의될 수 있지만 전극 표면에 발달하는 전자 절연체로 정의될 수 있는 SEI 층은 셀에 기능성 첨가제를 사용함으로써 형성될 수 있다. 기능성 첨가제의 전기화학적 반응이 전극 표면에 SEI 층을 생성하면 그 결과 SEI 층은 전자전달 반응을 방해하지만 전기화학적 충전/방전 과정 중에 전극/전해질 중간상 사이의 Li+ 이전을 허용한다. 특히 전해질 분해는 전극/전해질 중간상에서의 전자전달 반응에 의해 촉발되며, 이는 SEI 층이 전극 표면에 단단히 형성되면 전해질 분해가 효과적으로 억제될 수 있음을 나타낸다. 이는 기능적 첨가제의 사용

이 기존 전해질에 비해 전기화학전위가 상당히 낮은 그래파이트 음극재의 장기 사이클링 성능을 달성하는 데 유리함을 강력히 시사한다.

[0004] 이런 관점에서 그래파이트 음극은 LIB에서 사용되는 주요 음극재이기 때문에 유용한 기능 첨가제를 찾기 위한 많은 시도가 있었다. 많은 잠재적 후보들 중에서, 비닐렌 탄산염(VC)은 그래파이트 음극의 표면에 매우 광범위하고 견고한 SEI 층을 형성하기 때문에 그래파이트 음극의 좋은 후보로 인식되어 왔다. 이러한 층은 그래파이트 음극의 사이클링 성능을 현저하게 향상시켜 주므로 VC는 이제 기존 전해질의 필수 구성요소가 되었다.

[0005] 표준 전해질로 사이클링된 셀은 100 사이클 이후 사이클링 보존 불량(84.3%)으로 어려움을 겪고 있다.

[0006] 따라서, 그래파이트 음극의 표면에 매우 광범위하고 견고한 SEI 층을 형성함으로써, 그래파이트 음극의 사이클링 성능을 현저하게 향상시켜 줄 수 있는 첨가제에 대한 연구는 더 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2019-0135776호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 명세서에서 실릴 에테르(Si-O)-기능화된 유기 첨가제인 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane)을 사용함으로써 전지에서 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 개선시키는 효율적인 방법이 제안된다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며, 상기 전해질층은 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0010] 상기 음극과 전해질층 사이에는 상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane)에서 유도된 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층은 Si-O-Si, Si-O 및 Si-C 기능기(Functional Group)를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제는 전해액 중량 대비 0.25 중량% 이상 1.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명자의 실험에 의하면, 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)가 0.25 중량% 첨가되었을 때 100 사이클 후에 89.5%의 보존율을 보였다. 그러나 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)가 1.00 중량% 이상을 첨가할 경우에는, 100 사이클 후 87.7%의 유지율을 보였지만, 상대적으로 큰 분극화가 셀에서 지속적으로 발생하여 상대적으로 낮은 이온전도도가 셀 내 Li+ 이동을 방해할 수 있음을 알 수 있었다.

[0014] 상기 음극은 그래파이트계 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 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.

[0016] 상기 용매는 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)가 1:2로 포함되는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0018] 상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 양극은 망간계 스피넬 활물질(LMO)을 포함하는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 상기 $LiMn_2O_4$이다.

[0020] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재, 수용성 고분자계 바인더 및 고무계 바인더를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 도전재는 아세틸렌 카본블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 그래핀, 흑연으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙이다.

[0022] 상기 수용성 고분자계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴레이트 및 이들의 유도체로부터 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스이다.

[0023] 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소계 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 부틸 아크릴레이트 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 아크릴로니트릴 고무, 아크릴계 고무 및 실란계 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무이다.

[0024] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 상기 분리막은 폴리에틸렌인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에서는 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 개선하기 위해 실릴 에테르 기능화된 전해질 첨가제 TMSi의 사용이 제안되었다.

[0026] 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)와 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과는 TMSi 첨가제의 화학적, 전기화학적 반응이 그래파이트 음극 표면에서 Si-O와 Si-C 기능기로 구성된 SEI 층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0027] 100 사이클링 이후 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 89.5%의 보존율을 보였으며 표준 전해질로 사이클링된 셀은 84.3%의 보존율을 보였다.

[0028] 사이클링된 그래파이트 음극의 추가 SEM 분석 결과 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면이 비교적 깨끗한 것으로 나타났으며, 표준 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면은 두꺼운 층으로 광범위하게 덮여 있어 전해질 성분의 지속적인 분해에 기인했음을 알 수 있었다.

[0029] 따라서 TMSi 첨가제에서 유래한 SEI 층은 셀에서 전기화학적 충전/방전 과정 중 전해질 분해를 효과적으로 억제하여 그래파이트 음극의 인터페이스 안정성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 (a) 표준 전해질(검은색), 0.25 TMSi 제어 전해질(빨간색), 1.0 TMSi 제어 전해질(파란색)의 TMSi와 이온 전도성의 분자 구조를 나타내며, (b) 표준 전해질(검은색) 및 TMSi 제어 전해질(주황색)의 LSV 결과를 나타내는 도면이다.

도 2는 (a) EC 및 TMSi 음이온의 SOMO(Singly Occupied Molecular Orbital), (b) 전해질 분해에 대한 가능한 매개체의 자유 에너지, 및 (c) EC 및 TMSi에 의한 전해질 분해의 타당한 반응 경로를 나타내는 도면이다.

도 3은 표준 전해질(검은색) 및 0.25 TMSi 제어 전해질(빨간색)로 순환되는 그래파이트 반전지의 (a) 초기 사이클에서의 전위 프로파일, (b) 사이클 성능 및 (c) 쿨롱 효율의 전기화학 성능 각각을 나타내는 도면이다.

도 4는 (a) 표준 전해질 및 (b) 0.25 TMSi 제어 전해질을 포함한 사이클링된 그래파이트의 SEM 영상과 사이클링된 그래파이트 전극을 위한 (c) C 1s 및 (d) Si 2p의 XPS 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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.

[0033] 본 발명의 일 실시형태에서는 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 향상시킬 수 있는 표면 개질제로서 대체 기능 첨가제인 트리메톡시메틸실란(TMSi)을 개시한다 (도 1(a)). VC 첨가제에 비해 TMSi 첨가제는 SEI 층 형성에

참여할 수 있는 반응 사이트가 훨씬 더 많다. TMSi의 전기화학적 감소는 Si-O 결합의 붕괴를 통해 Si와 음이온 산소(O) 매개체를 발생시킬 수 있으며, 이러한 매개체는 급진적인 종들이 반응성이 높기 때문에 계단식 화학 반응에 의해 SEI 층 형성에 참여할 수 있다. 또한 TMSi는 탄산염 기반 용제의 지원을 받아 SEI 층 형성에 참여한다. 일단 탄산염 기반 용제(즉, 에틸렌 탄산염, EC)가 셀 내 전기화학 감소에 의해 분해되면 친핵성(음이온) EC 매개체를 제공하고, 이후 셀 내 화학반응을 통해 친전자성 TMSi 첨가제와 반응한다. 이러한 이유로, TMSi 첨가제의 기초 화학물질을 이해하면 그래파이트 음극재에 대한 추가적인 기능 첨가제의 개발에 대한 유익한 단서를 제공할 수 있다. 본 발명에서는 첫 번째 주요 계산법을 사용하여 원자 수준 분석을 통해 TMSi 첨가제의 화학/전기화학 반응 경로를 설명하고 첨가제의 전기화학 작용을 평가한다.

[0034] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며, 상기 전해질층은 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제, 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0035] 상기 음극과 전해질층 사이에는 상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane)에서 유도된 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.

[0036] 상기 고체 전해질 중간상(Solid-Electrolyte Interphase, SEI) 층은 Si-O-Si, Si-O 및 Si-C 기능기(Functional Group)를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 트리메톡시메틸실란(TMSi, trimethoxymethylsilane) 첨가제는 전해액 중량 대비 0.25 중량% 이상 1.0 중량% 미만을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 도 1(a)는 TMSi 첨가제의 분자 구조에 대한 과제별 Si-O 화학적 물질에 의해 기능화된 TMSi 첨가제의 2D 구조를 보여준다. TMSi 제어 전해질은 TMSi의 양이 표준 전해질(표준 전해질: 8.97 mS cm^{-1}, 0.25 중량% TMSi: 8.86 mS cm^{-1}, 1.00 중량% TMSi: 8.76 mS cm^{-1})에서 증가함에 따라 이온전도도가 낮아지지만, 어떠한 상반된 효과 없이 기존의 LIB에 사용할 수 있다. 이미 언급한 바와 같이 Si-O 기능기는 그래파이트 음극 표면에서 SEI 개질제 역할을 할 수 있다. 따라서 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)에 의한 전기화학적 거동을 분석하여 TMSi가 전기화학적 환원 프로세스에 의해 SEI 층을 형성할 수 있는지 여부를 판단하였다(도 1(b)).

[0040] 결과는 TMSi 첨가제의 전기화학적 환원이 선행되기 전에 EC의 전기화학적 환원이 먼저 시작되는 것을 확인했다.

[0041] 양자화학 시뮬레이션에서는 EC와 TMSi에 대해 첨가제-Li+ 복합체의 환원 포텐셜이 각각 0.62V(vs. Li/Li+)와 0.47V(vs. Li/Li+)로 얻어진다고 예측했다(도 2).

[0042] EC 환원 포텐셜(0.48-0.61V)에 대한 이전의 높은 수준의 순이론적(ab initio) 계산 결과와의 합리적인 일치는 현재 시뮬레이션 프로토콜의 신뢰성을 뒷받침한다. EC 특징은 전자를 포획해 환원하는 경향이 높으며 EC 음이온이 주요 산물일 가능성이 높다.

[0043] 이러한 결과를 바탕으로 그래파이트 표면에 SEI 층 형성을 위한 반응 메커니즘을 개시한다(도 2).

[0044] 일단 EC가 셀 내에서 전기 화학적으로 감소되면, 그것은 경로 1 또는 경로 2를 통해 분해될 수 있다.

[0045] 이것은 두 경우 모두 음이온적 EC 매개체(각각 EC-1과 EC-2)를 제공하게 된다. 첫 번째 주요 계산 연구에서는 EC-2가 EC-1(EC-1의 경우 Δ= -10.7 kcal mol^{-1}, EC-2의 경우 -57.5 kcal mol^{-1})보다 더 안정적인 열역학 상태를 가지고 있다고 나타났는데, 이는 C(sp3)-O와 C(sp2)-O 결합의 파괴에 따른 상대적인 에너지 차이 때문이라고 볼 수 있다(도 2).

[0046] 그러나 이들 산물의 형성은 열역학적으로 허용될 수 있어 셀 내 전기화학적 감소에 의해 이들 산물이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 중간체는 산소 원자에서 음이온적 특성을 가지고 있으며, 이는 경질 핵친화체로 작용할 수 있다.

[0047] 즉, 1) O와 Si 원소 사이의 강한 결합 능력, 2) 메톡시드(OMe) 기능기의 양호한 이탈 기능기 능력 때문에 핵친화체 매개물 EC-1과 EC-2는 화학적 대체 반응에 의해 전자친화 TMSi 첨가제와 반응할 수 있다.

[0048] 메톡시드(OMe) 이탈기의 음전하가 Li+와 균형을 이룬다고 가정할 때, 두 경로를 통한 최종 산물의 형성은 열역학적으로 유리할 것으로 예측되었다(EC-1의 경우-48.3 kcal mol^{-1}, EC-2의 경우 -66.0 kcal mol^{-1}) (도 2).

[0049] 따라서, EC의 전기화학적 감소에 이어 TMSi 첨가제와의 화학반응이 일어나면, 셀의 초기 전기화학적 감소 과정 동안 그래파이트 음극 표면에 EC/TMSi 유도 SEI 층이 형성된다.

[0050] TMSi 제어 전해액의 전기화학 성능 평가는 도 3과 같다.

[0051] 초기 전위 곡선에서 표준 전해질로 사이클링했을 때 셀은 376.1 mA h g^{-1}의 방전 비용량과 356.7 mA h g^{-1}의 충전 비용량을 보였는데, 이는 초기 사이클에서 쿨롱 효율이 94.8%임을 나타낸다. 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 초기 사이클에서 397.3 mA h g^{-1}의 방전 비용량과 363.6 mA h g^{-1}의 충전 비용량을 보였다. 이는 표준 전해질로 사이클링하여 얻은 용량보다 더 큰 비용량 값이다.

[0052] 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 약 0.4V(Vs. Li/Li+)의 높은 전기 화학적 전위에서 전기화학 환원 전류를 입증했다는 점에 특징이 있다.

[0053] 이는 그래파이트 음극 표면에 EC/TMSi에서 유도된 SEI 층 외에 TMSi의 추가적인 전기화학적 환원도 SEI 층 형성에 참여했음을 나타냈다. 이는 TMSi의 전기화학적 환원이 양극 분극화 동안 SEI층을 형성하여 초기 사이클에서 방전 비용량을 증가시킨다는 것을 의미한다. 따라서, 쿨롱 효율은 표준 전해질로 사이클링한 셀보다 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질(91.5%)로 사이클링된 셀의 경우 더 낮았다.

[0054] 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 1.00 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀에서는 TMSi의 전기화학적 환원이 셀 내에서 가속화됨에 따라 초기 방전 비용량이 427.3mA h g^{-1}로 현저하게 증가함에 따라 유사한 행동이 관찰되었다. 따라서 쿨롱 효율은 81.8%로 낮아졌다. 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 다른 셀에서 볼 수 있는 것보다 낮은 충전 비용량을 보였다.

[0055] 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질의 비교적 낮은 이온전도도는 셀 내 Li+ 삽입/탈리 반응과 관련된 운동 거동에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

[0056] 사이클링 성능에서는 표준 전해질로 사이클링한 셀의 충전 비용량이 349.5mA h g^{-1}로 감소하여 100 사이클 후 84.3%의 보존율을 나타냈다. 이와는 대조적으로 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 100 사이클 후에 89.5%의 보존율을 보였으며, 이는 그래파이트 음극 표면에 성장된 TMSi 기반 SEI 층에 의한 원치 않는 표면 반응의 바람직한 억제를 나타낸다.

[0057] 즉, 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 89.5%의 사이클링 보존율을 보이는 반면, 표준 전해질로 사이클링된 셀은 100 사이클 이후 사이클링 보존 불량(84.3%)으로 어려움을 겪고 있다.

[0058] 한편, 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 1.00 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 100 사이클 후 87.7%의 유지율을 보였지만, 상대적으로 큰 분극화가 셀에서 지속적으로 발생하여 상대적으로 낮은 이온전도도가 셀 내 Li+ 이동을 방해할 수 있음을 시사했다.

[0059] 사이클링 성능을 평가한 후 SEM(도 4(a) 및 4(b))에 의해 사이클링된 그래파이트 음극을 회수하고 표면 형태를 분석하였다. 표준 전해질로 사이클링된 회수 그래파이트 음극은 표면이 두껍게 덮여있었는데, 이는 전해질 성분의 지속적인 분해에 기인한다.

[0060] 이와는 대조적으로 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 전해질로 제어되는 사이클링 그래파이트 음극은 100 사이클 이후에도 비교적 깨끗한 표면을 가지고 있었으며, 이는 그래파이트 음극 표면에서 효과적인 SEI 층이 개발됨에 따라 전해질 분해의 외관상 억제를 나타낸다.

[0061] 추가 XPS 결과는 TMSi 첨가제의 전기화학반응이 그래파이트 음극 표면에 SEI 층을 형성한다는 것을 시사한다(도 4(c)와 4(d)).

[0062] Si-O-Si(105.0 eV), Si-O(103.1 eV), Si-C(100.8 eV) 기능기(TMSi 첨가제의 분자 구조에서 유도)는 TMSi 함유 전해질로 제어되는 사이클된 그래파이트 음극에 분명히 존재한다.

[0063] 이는 TMSi에서 유도된 SEI 층이 셀 내 전기화학 충전/방전 과정 중 전해질 분해를 효과적으로 억제함을 나타낸

다. 따라서 TMSi 첨가제의 사용은 그래파이트 음극의 전기화학적 성능을 개선할 수 있는 유망한 방법임을 알 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시형태에서는 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 개선하기 위해 실릴 에테르 기능화된 전해질 첨가제 TMSi의 사용이 제안된다. 본 발명에서 LSV와 XPS 결과는 TMSi 첨가제의 화학적, 전기화학적 반응이 그래파이트 음극 표면에서 Si-O와 Si-C 기능기로 구성된 SEI 층을 형성할 수 있음을 보여준다.

[0066] 양자화학 시뮬레이션은 TMSi가 EC 전해질보다 감소할 가능성은 낮지만 EC 음이온 감소는 열역학적으로 실행 가능한 C-O 결합 파괴를 겪을 수 있다고 예측했다.

[0067] 음전하 산소 이온은 Si-O 결합을 형성할 수 있고 음이온 이탈기 MeO는 Li+에 의해 복합된다. 사이클링 성능 시험을 통해 TMSi 제어 전해질로 사이클링된 셀은 양극 분극화동안 TMSi 첨가제가 약 0.4V(Vs. Li/Li+)에서 SEI 층 형성에 참여했기 때문에 초기 사이클에서 방전 비용량이 상대적으로 더 높은 것으로 확인되었다.

[0068] 100 사이클이 지난 후 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 89.5%의 보존율을 보였으며 표준 전해질로 사이클링된 셀은 84.3%의 보존율을 보였다.

[0069] 사이클링된 그래파이트 음극의 추가 SEM 분석 결과 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면이 비교적 깨끗한 것으로 나타났으며, 표준 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면은 두꺼운 층으로 광범위하게 덮여 있어 전해질 성분의 지속적인 분해에 기인한 것으로 판단된다.

[0070] 따라서, TMSi 첨가제에서 유래한 SEI 층은 셀에서 전기화학적 충전/방전 과정 중 전해질 분해를 효과적으로 억제하여 그래파이트 음극의 인터페이스 안정성을 향상시키는 것을 알 수 있다.

[0072] **실험예 (실시예 및 비교예)**

[0073] 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)는 그래파이트 작동 전극과 Li 금속 계수기와 기준 전극으로 조립된 3개의 전극 셀에 의해 측정되었다.

[0074] 셀은 3.0V(vs. Li/Li+)에서 0.05V(vs. Li/Li+)까지 1mV s^{-1}의 비율로 스캔했다.

[0075] 셀의 사이클링 성능은 다음과 같이 준비된 그래파이트 음극으로 평가되었다.

[0076] 그래파이트, 스티렌 부타디엔 고무(Aldrich), 카르복시메틸 셀룰로오스(Aldrich), 탄소 전도제(Super P)의 혼합물을 96:1:1:1:1:2의 중량비로 물에 곱게 분산시킨 후 그 결과 발생하는 음극 슬러리를 Cu 전류 집열기에 코팅했다.

[0077] 상기 과정으로 형성된 그래파이트 음극은 진공 오븐에서 120℃에서 1시간 동안 건조되었다. 그래파이트 음극의 하중 밀도는 2.9 ± 0.3 mg cm^{-2}이었다. 이어 그래파이트 전극이 Li 금속 전극, 폴리(프로필렌)/폴리(에틸렌)/폴리(프로필렌) 분리막(셀가드), 전해질(동화 전해질)과 함께 2032 코인 셀을 조립하는 데 사용되었다.

[0078] 표준 전해액의 구성은 1.0M $LiPF_6$을 함유한 에틸렌 탄산염(EC):에틸메틸탄산염(EMC) (부피%)이었다. 그런 다음 TMSi(Aldrich)를 0.25 및 1.00 중량 %로 표준 전해액에 추가했다(각각 0.25 TMSi 제어 전해액과 1.00 TMSi 제어 전해액으로 약칭). 그런 다음, 셀은 0.005 V (vs. Li/Li+)로 방전되었고, 두 사이클(형성 단계) 동안 0.1 C의 비율로 1.5 V (vs. Li/Li+)로 충전되었다.

[0079] 사이클링이 완료된 후 사이클링된 그래파이트 음극은 아르곤 충전 글러브 박스에서 회수되어 디메틸 탄산염(DMC)으로 10초 이내에 빠르게 세척되었다. 사이클링된 그래파이트 음극의 표면 형태는 전자현미경 검사(FE-SEM, EDS-7800F, JEOL)에 의해 분석되었다. 사이클링된 그래파이트 음극의 화학적 구성은 X선 광전자 분광법(XPS, 써모 사이언티픽, K 알파)에 의해 특정되었다.

[0080] 화학 시뮬레이션은 TMSi 첨가제의 전기 화학적 특성을 추정하기 위해 수행되었다. 실리콘 원자에 결합한 3개의 메톡시 그룹은 회전할 수 있으며, 이것은 다수의 국소 미니마를 제공한다. 다양한 이형태체(Conformers)를 오픈바벨(OpenBabel) 3.0.1에서 구현된 Confab 모듈로 샘플링했다.

[0081] 각 구조에 대하여, 가스 내 B3PW91 하이브리드 기 및 6-311G(d,p)의 삼중제타 품질(triple-ζ quality)의 기본 세트를 채택한 밀도함수 이론(DFT) 계산을 이용하여 TMSi 첨가제의 평형 기하학을 결정하였다.

[0082] 이전의 연구는 다수의 인산염 첨가제 후보들에 대한 신뢰할 수 있는 산화환원전위 추정치를 얻기 위해 동일한 수준의 이론을 사용했다. 엔탈피 보정(H_{corr}) 및 엔트로피(S) 항과 같은 열역학적 기여는 기하학적 최적화에 사용된 것과 동일한 수준의 이론으로 기체 위상 최적화 기하학을 기반으로 계산되었다.

[0083] 전자 에너지(E)는 분극성 연속체 모델로 설명되는 용액 첨가 분자 주위에 용제 매체를 포함하고, EC (ε:89.2)와 EMC (ε:2.9) 1:2 용액의 중량 평균 값인 46.1의 유전 상수(ε)를 포함시킴으로써 정제되었다.

[0084] 용액의 Gibbs 자유 에너지(G_{soln})는 $E+H_{corr}$-TS로 어림되며, 여기서 T는 298.15K의 상온이다. Li/Li+ 기준 전극에 대한 산화환원전위는 다음과 같이 정의된다. $[G_{soln}(TMSi^{-})-G_{soln}(TMSi)]/F-1.37$, 여기서 F는 패러데이 상수 23.06kcal mol^{-1}이다. 산화 전위는 TMSi 양이온을 중성 TMSi로 감소시키기 위해 정의되며 $[G_{soln}(TMSi^{+})-G_{soln}(TMSi)]/F-1.37$로 주어진다. 모든 양자 화학 시뮬레이션은 Q-Chem 5.2로 수행되었다.

[0085] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 그래파이트 음극재의 사이클링 성능을 개선하기 위해 실릴 에테르 기능화된 전해질 첨가제 TMSi를 사용하였다.

[0086] 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)와 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과는 TMSi 첨가제의 화학적, 전기화학적 반응이 그래파이트 음극 표면에서 Si-O와 Si-C 기능기로 구성된 SEI 층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0087] 100 사이클링 이후 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 제어 전해질로 사이클링된 셀은 89.5%의 보존율을 보였으며 표준 전해질로 사이클링된 셀은 84.3%의 보존율을 보였다.

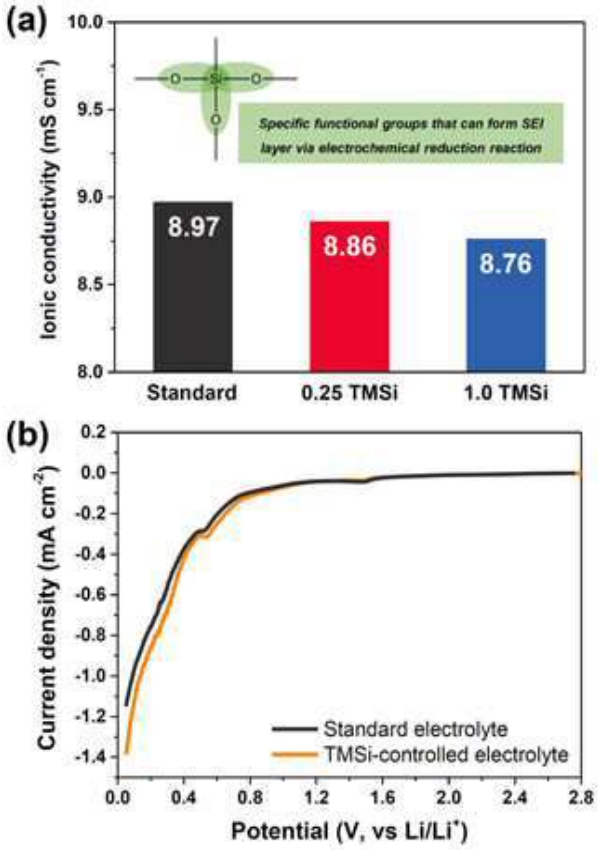
[0088] 사이클링된 그래파이트 음극의 추가 SEM 분석 결과 메톡시트리메틸실란(MTSi, methoxytrimethylsilane)이 0.25 중량% 첨가된 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면이 비교적 깨끗한 것으로 나타났으며, 표준 전해질로 사이클링된 그래파이트 음극의 표면은 두꺼운 층으로 광범위하게 덮여 있어 전해질 성분의 지속적인 분해에 기인했음을 알 수 있었다.

[0089] 따라서 TMSi 첨가제에서 유래한 SEI 층은 셀에서 전기화학적 충전/방전 과정 중 전해질 분해를 효과적으로 억제하여 그래파이트 음극의 인터페이스 안정성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

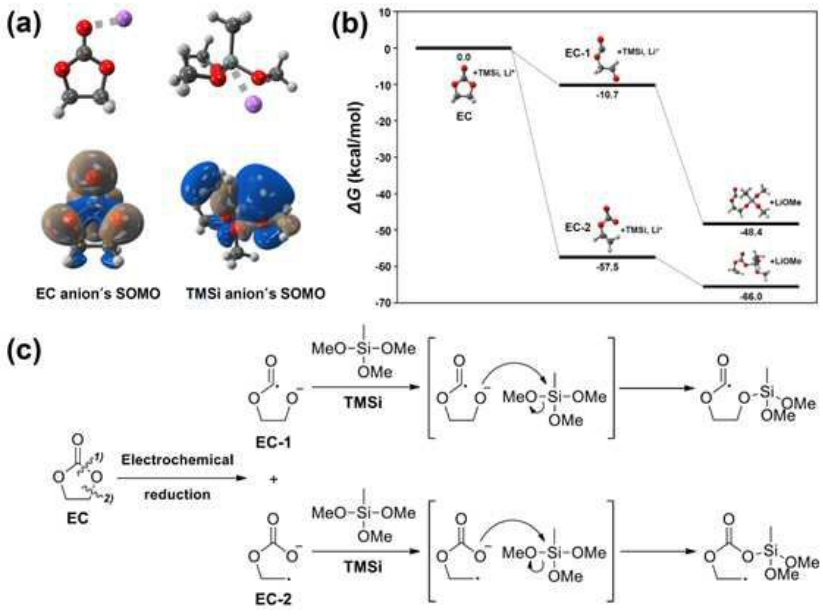
[0091] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

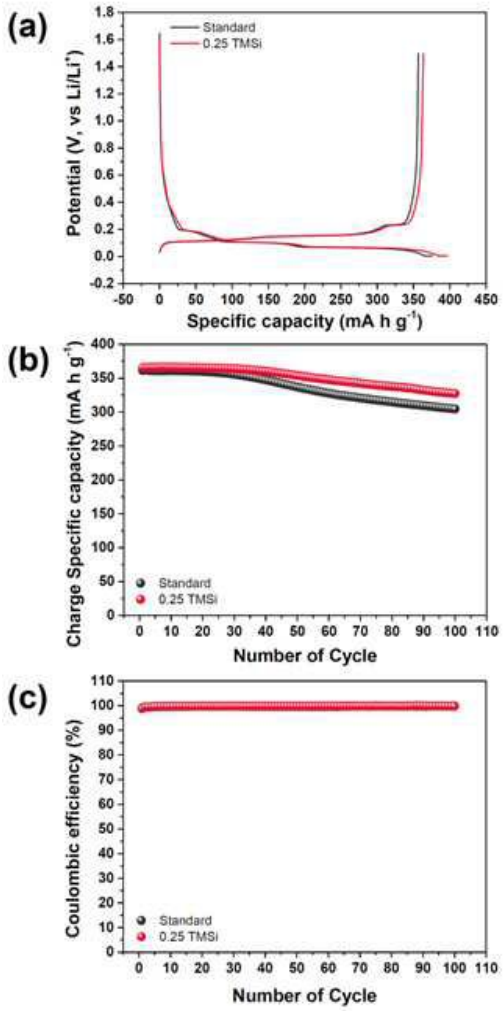
도면1


(a)
Ionic conductivity (mS cm^{-1})
Specific functional groups that can form SEI layer via electrochemical reduction reaction
8.97
8.86
8.76
Standard
0.25 TMSi
1.0 TMSi
(b)
Current density (mA cm^{-2})
Standard electrolyte
TMSi-controlled electrolyte
Potential (V, vs Li/Li$^+$)

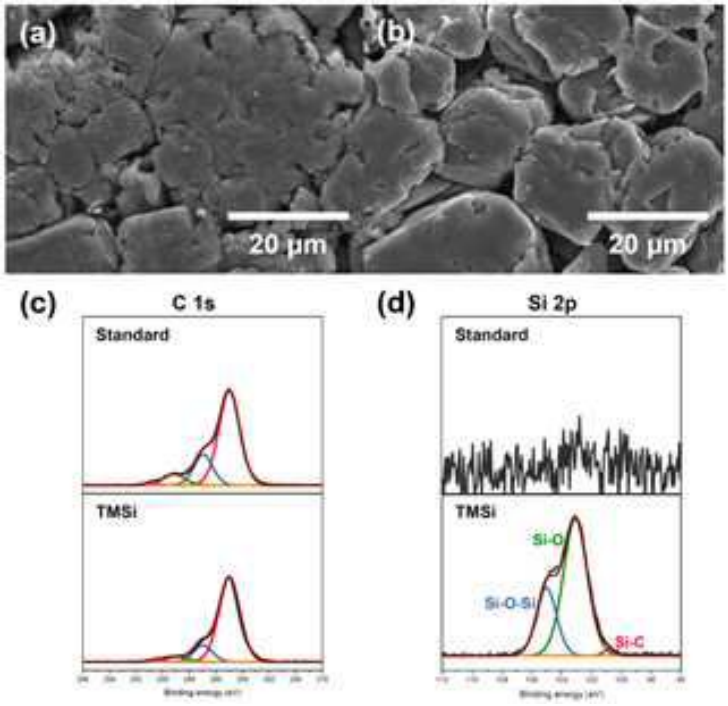
도면2


(a)
EC anion's SOMO
TMSi anion's SOMO
(b)
ΔG (kcal/mol)
EC
EC-1
EC-2
(c)
Electrochemical reduction
EC
EC-1
EC-2
TMSi

도면3


(a)
Standard
0.25 TMSi
Potential (V, vs Li/Li+)
Specific capacity (mA h g-1)
(b)
Charge Specific capacity (mA h g-1)
Standard
0.25 TMSi
Number of Cycle
(c)
Coulombic efficiency (%)
Standard
0.25 TMSi
Number of Cycle

도면4


(a)
(b)
20 μm
20 μm
(c)
C 1s
Standard
TMSi
(d)
Si 2p
Standard
TMSi
Si-O
Si-O-Si
Si-C