

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2018/190485 A1

2018 년 10 월 18 일 (18.10.2018) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013105

(22) 국제출원일: 2017 년 11 월 17 일 (17.11.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0047680 2017 년 4 월 13 일 (13.04.2017) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (INCHEON UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 22012 인천시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: 임태은 (YIM, Tae-eun); 21996 인천시 연수구 해돋이로84번길 29 304동 904호, Incheon (KR).

(74) 대리인: 차준용 (CHA, Joon Yong); 08393 서울시 구로구 디지털로32가길 16 파트너스타워2차 702-A호, 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.

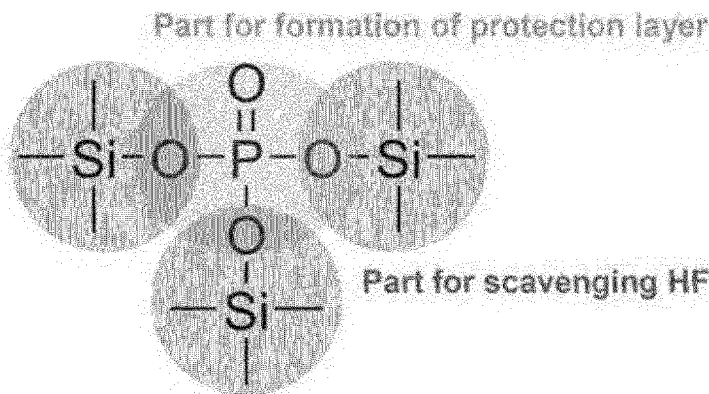
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: SILYL PHOSPHATE BASED ELECTROLYTE ADDITIVE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 및 이를 포함하는 리튬이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a silyl phosphate-based electrolyte additive, and a lithium secondary battery comprising the same. More particularly, the present invention relates to a silyl phosphate-based electrolyte additive for a lithium secondary battery which can improve the interface stability of a high-Ni-based NCM cathode material and greatly improve high-temperature lifetime characteristics by using a TMSPO material having a silicon functional group introduced at a phosphate functional group end as an electrolyte additive, an electrolyte solution comprising the same, and an initializing condition of a battery for optimizing utilization of a lithium secondary battery and TMSPO.

(57) 요약서: 본 발명은 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 포스페이트 작용기 말단에 실리콘 작용기가 도입된 TMSPO 물질을 전해액 첨가제로 사용함으로써, High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 증대시켜 고온 수명 특성을 크게 개선할 수 있는 리튬이차전지용 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 리튬이차전지와 TMSPO의 활용을 최적화하기 위한 전지의 초기 화성 조건에 관한 것이다.



WO 2018/190485 A1

명세서

발명의 명칭: 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 및 이를 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 포스페이트 작용기 말단에 실리콘 작용기가 도입된 TMSPO 물질을 전해액 첨가제로 사용함으로써, High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 증대시켜 고온 수명 특성을 크게 개선할 수 있는 리튬이차전지용 실릴포스페이트계 전해액 첨가제, 이를 포함하는 전해액 및 리튬이차전지와 TMSPO의 활용을 최적화하기 위한 전지의 초기 화성 조건에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬이차전지는 안정적인 수명 및 출력 특성으로 인하여 휴대폰 및 노트북 등 소형 모바일 기기의 주요 전력 공급원으로 이용되어 왔다. 또한 최근 들어 리튬이차전지는 전기 자동차(Electric vehicles; EVs) 및 에너지 저장 시스템(Energy storage systems; ESSs) 등 중대형 장치의 에너지 공급원으로 많은 각광을 받고 있다. 이러한 EV 또는 ESS 등의 중대형 장치에 리튬이차전지를 적용하기 위해서는 현재 수준 대비 전지의 에너지 밀도에 대한 개선이 필수적이며, 이에 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다.
- [3]
- [4] 리튬이차전지의 에너지 밀도는 이를 구성하는 전극 소재의 성능과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 리튬이차전지의 에너지 밀도는 전극 소재에 따른 가역 용량 및 양극/음극 간 작동 전압에 비례하므로, 전지의 에너지 밀도를 증가시키기 위해서는 고용량 및 고전압 구현이 가능한 전극 소재를 전지에 적용하는 것이 필수적이다.
- [5] 이러한 측면에서, 단위 중량 당 약 150 mAh 수준의 용량 구현이 가능한 기준 LiCoO_2 (LCO) 양극 소재의 코발트(Co) 일부를 니켈(Ni)과 망간(Mn)으로 치환한 삼성분계 층상구조 산화물($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; NCM)은 높은 가역 용량을 토대로 전지의 에너지 밀도를 개선시킬 수 있는 신규 양극 소재로 많은 관심을 받고 있다.
- [6] 그 중에서도, Ni의 함량이 60% 이상인 이른바 High-Ni계 NCM 양극 소재는 Ni의 함량 증가에 따라 기존 LCO 소재 대비 가역 용량을 크게 증가시킬 수 있어 이에 대한 많은 연구가 진행 중이다.
- [7]
- [8] 그러나, High-Ni계 NCM 양극 소재는 고온 충/방전 시 계면에서의 불안정한 거동으로 인하여 지속적인 전해액 분해 반응이 나타남과 동시에, 전이금속들의

용출에 따라 수명 특성이 빠르게 감소하는 문제점을 지니고 있다.

- [9] 따라서, High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 향상시키는 방안은 고온에서의 수명 특성을 개선하는데 있어 필수적이다.

[10]

- [11] 이에, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있는 고용량 High-Ni계 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 양극 소재의 고온에서의 불안정한 계면 안정성 문제를 해결하여 그 수명 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 기술의 개발이 절실한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 향상시켜 그 고온 수명 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제 및 이를 이용한 고성능 리튬이차전지를 제공함을 기술적 과제로 한다.

- [13] 또한, 본 발명은 CEI 형성에 관여하는 중요 인자인 TMSPO의 활용을 극대화하기 위한 최적의 초기 화성 조건을 제공함을 또 다른 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 트리스(트리메틸실릴)포스페이트(Tris(trimethylsilyl) phosphate; TMSPO)를 포함하며, 하이-니켈(High-Ni)계 양극 활물질을 사용하는 리튬이차전지의 전해액에 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액 첨가제를 제공한다.

[15]

- [16] 고용량 High-Ni계 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 양극 소재는 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있지만, 특히 고온에서 불안정한 양극/전해액 간 계면 특성을 나타내어 수명 특성(내지 사이클 성능)이 빠르게 감소하는 단점을 지니고 있다.

- [17] 본 발명에서는 두 가지 독립적인 작용기가 도입된 기능성 유기 분자, 즉 포스페이트(Phosphate) 작용기 말단에 실리콘(Si) 작용기(실릴기)가 도입된 TMSPO를 전해액 첨가제로 사용하여, High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성 및 고온 수명 특성을 개선하고자 하였다(도 1).

[18]

- [19] 상기 TMSPO의 포스페이트 작용기는 전지의 초기 화성(Formation)을 위한 충전 시 전기화학적 반응을 통하여 High-Ni계 NCM 양극 계면에 CEI(Cathode electrolyte interphase, 양극 전해액 인터페이스; SEI라고도 함) 층을 형성할 수 있는데, 이때 형성된 CEI는 추가적인 전해액의 전기화학적 반응을 억제/제어하여 High-Ni계 NCM 전극의 계면 안정성을 향상시킨다.

- [20] 동시에, 상기 TMSPO의 말단에 도입된 실릴 작용기는 High-Ni계 NCM 양극에 포함된 전이금속의 용출을 가속화시키는 불소계(F) 물질을 화학적 반응을 통하여 제거할 수 있는바, 이를 통해 High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면은 한층 더 안정화된다.
- [21]
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 하이-니켈계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 삼성분계 층상 구조 산화물, 예를 들어 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)일 수 있다.
- [23] [화학식 1]
- [24] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [25] (상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0.05 \leq z \leq 0.2$ 이다).
- [26]
- [27] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 전해액 첨가제(TMSPO)를 포함하는 리튬이차전지용 전해액이 제공된다.
- [28] 상기 전해액 첨가제(TMSPO)는 0.1~10 중량%, 예를 들어 2 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [29] 본 발명의 리튬이차전지용 전해액에서, 기준 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 용매에 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)가 용해된 것을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [30] 일 구체예에서, 본 발명의 리튬이차전지용 전해액은 EC와 EMC가 3:7의 부피 비율로 혼합된 용매에 LiPF_6 를 1 M의 농도로 녹인 기준 전해액에, TMSPO를 전해액 전체 중량 기준 2 중량%의 함량으로 첨가함으로써 제조될 수 있다.
- [31]
- [32] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기와 같이 TMSPO가 첨가된 전해액을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.
- [33] 특히, 본 발명에서는 초기 화성(Formation) 조건이 TMSPO 기반의 CEI를 형성하는데 있어 매우 중요한 인자임을 확인하였는바, 구체적으로 본 발명자는 보다 효과적인 CEI 도입을 위하여 초기 화성 온도 변화에 따른 High-Ni계 NCM 양극 소재의 고온 수명 특성을 비교 분석하여 TMSPO 전해액 첨가제를 보다 효율적으로 활용하기 위한 방안에 대해 연구하였다.
- [34] 그 결과, TMSPO가 첨가된 전해액을 이용하여 제작된 셀을 상온($20 \pm 10^\circ\text{C}$, 예컨대 25°C)에서 초기 화성한 경우, 고온에서 초기 화성한 경우 대비 더욱 우수한 소자 성능을 나타냄을 확인하였다.
- [35]
- [36] 본 발명에 따른 TMSPO 전해액 첨가제를 이용한 리튬이차전지는 50회 충/방전 후 약 17.5%의 용량 개선 효과를 나타내었는바, 이는 TMSPO로부터 도입된 전극 표면의 CEI가 (심지어 고온에서도) 전해액의 분해에 따른 부반응을 효과적으로 억제함에 따른 결과이다.

[37] 일 구체예로, 본 발명의 리튬이차전지는 상온에서 50회 충/방전 후 99% 이상의 용량 유지율을 나타냄과 더불어, 60°C의 고온에서 50회 충/방전한 후에도 80% 이상(예컨대, 82%)에 이르는 높은 용량 유지율을 보였다.

[38]

[39] 본 발명에 있어서, 상대전극을 구성하는 음극 활물질; 전극의 제조에 사용되는 도전제, 바인더 및 집전체; 기준 전해액; 분리막; 등의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 채택하여 사용할 수 있다.

발명의 효과

[40] 본 발명에 따르면 TMSPO라는 기능성 유기 분자를 리튬이차전지용 전해액 첨가제로 사용함으로써 고용량 High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 향상시켜 고온 수명 특성을 크게 개선할 수 있다.

[41] 또한, 전지의 초기 화성 조건을 최적화함으로써 TMSPO에 따른 성능 증대를 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 본 발명에 사용되는 TMSPO의 분자 구조 및 각 부분의 기능을 개략적으로 보여주는 도면이다.

[43] 도 2는 25°C로 포메이션한 경우 25°C에서의, (a) 1 사이클(실선) 및 50 사이클(점선) 포텐셜 프로파일; (b) 사이클 성능;을 보여주는 그래프이다(* 흑색: 기준 전해액, 청색: TMSPO로 조절된 전해액).

[44] 도 3은 25°C로 포메이션한 경우 60°C에서의, (a) 1 사이클(실선) 및 50 사이클(점선) 포텐셜 프로파일; (b) 사이클 성능;을 보여주는 그래프이다(* 흑색: 기준 전해액, 청색: TMSPO로 조절된 전해액).

[45] 도 4는 사이클 후 전극에 대한, (a) TMSPO를 사용하지 않은 경우의 SEM 분석 결과; (b) TMSPO를 사용한 경우의 SEM 분석 결과; (c) TMSPO를 사용한 경우의 EDS 분석 결과;를 보여주는 이미지이다.

[46] 도 5는 사이클 후 전극에 대한, FT-IR 분석 결과를 보여주는 그래프이다(* 흑색: 기준 전해액, 청색: TMSPO로 조절된 전해액).

[47] 도 6은 60°C로 포메이션한 경우 60°C에서의, (a) 1 사이클(실선) 및 50 사이클(점선) 포텐셜 프로파일; (b) 사이클 성능;을 보여주는 그래프이다(* 흑색: 기준 전해액, 청색: TMSPO로 조절된 전해액).

발명의 실시를 위한 형태

[48] 이하, 실시예 및 실험예를 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.

[49]

[50] 실시예

[51] (1) 전극의 제조

- [52] TMSPO의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 아래와 같이 High-Ni계 NCM 전극을 제조하였다.
- [53] Ni 함량 80% 조성의 NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 에코프로), PVDF 바인더(Poly(vinylidene fluoride), KF1100), 카본 블랙(Super P) 도전제를 각각 92:4:4의 무게 비율로 혼합하고, 이를 *N*-메틸피롤리돈(NMP) 용매 하에서 6시간 이상 교반을 통한 분산을 진행하여 전극 제조를 위한 NCM811 슬러리를 확보하였다.
- [54] 제조된 NCM811 슬러리를 알루미늄 집전체에 코팅한 다음, 80°C에서 2시간, 이후 120°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 잔류 용매 및 수분을 제거하였다.
- [55]
- [56] (2) 코인 셀의 제조
- [57] TMSPO의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 아래와 같이 2032 타입의 코인 셀을 제조하였다.
- [58] 기준전극으로는 12 mm의 직경을 갖는 NCM811 전극, 상대전극으로는 16 mm의 직경을 갖는 리튬 포일, 분리막으로는 18 mm의 직경을 갖는 폴리에틸렌(PE, Asahi)을 사용하였다.
- [59] 전해액으로는 TMSPO에 따른 전지 성능 평가를 진행하기 위하여, 아래와 같이 두 가지 전해액을 제조하였다.
- [60] 에틸렌카보네이트(EC, PanaxEtec)와 에틸메틸카보네이트(EMC, PanaxEtec)가 3:7의 부피비율로 혼합된 용매에 1 M의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6 , PanaxEtec)를 녹인 용액을 기준 전해액으로 사용하였으며, 여기에 2 중량%의 TMSPO를 녹인 용액을 TMSPO가 포함된 전해액으로 사용하였다.
- [61] 모든 코인 셀의 조립 과정은 아르곤 비활성 기체로 채워진 글러브박스 내에서 진행하였다.
- [62]
- [63] 실험 조건
- [64] 코인 셀 제조 후 전지 평가는 다음과 같은 방법으로 진행하였다.
- [65] 코인 셀은 조립 후 12시간 안정화 과정(Aging)을 거친 다음, 충방전기(Toyo3100)에서 평가를 진행하였다.
- [66] 먼저, 0.1 C에 해당하는 전류를 인가하여 3회 충/방전을 진행하는 화성 평가를 진행한 다음, 1.0 C에 해당하는 전류를 50회 인가하여 수명 특성에 대한 평가를 진행하였다.
- [67] 전압 범위는 3.0~4.3 V(vs. Li/Li⁺)로 하였으며, 실험 조건 별 화성 또는 수명 특성 평가를 상온 또는 고온에서 각각 진행하였다.
- [68]
- [69] 코인 셀 평가 후 NCM811 전극 표면 분석을 진행하고자 충/방전이 진행된 코인 셀을 비활성 분위기의 글러브박스에서 해체하여 NCM811 전극을 회수하였다.

- [70] 회수된 NCM811 전극에 대해 주사전자현미경(SEM, JEOL)을 통하여 표면 상태를 분석하였고, 또한 적외선 분광분석기(FT-IR, Bruker) 분석을 진행하여 표면에 형성된 CEI의 화학적 조성을 분석하였다.
- [71] 모든 분석은 수분이 제어된 드라이룸 및 상온에서 진행하였다.
- [72]
- [73] 실험예
- [74] (1) 상온 수명 특성 평가
- [75] 먼저, TMSPO에 대한 상온 수명 특성 평가를 진행하였다(도 2).
- [76] 수명 특성의 첫 싸이클에서는 TMSPO의 유무에 관계없이 포텐셜 프로파일이 거의 동일하였으나, TMSPO가 포함된 전지에서 과전압이 다소 낮게 나타나는 경향을 확인하였다.
- [77] 이는 TMSPO 첨가제가 NCM811 전극에 CEI를 형성하여 계면의 안정성을 향상시켜 주는 것이라 예측되는데, 실제 50회 충/방전 후 포텐셜 프로파일에서는 TMSPO가 포함된 전지가 TMSPO가 없는 전지 대비 과전압 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.
- [78] 50회 충/방전 후 TMSPO가 포함된 전지는 초기 용량에 가까운 용량 유지율을 나타낸 반면, TMSPO가 포함되지 않은 전지는 약 93.8%의 용량 유지율을 나타내었다.
- [79]
- [80] (2) 고온 수명 특성 평가
- [81] TMSPO의 계면 안정화 효과를 확인하기 위하여, 같은 실험을 고온에서 진행하였다(도 3).
- [82] 화성 조건은 상온 수명 특성과 동일한 조건(상온 화성)으로 하되, 수명 특성 시 평가 온도를 60°C로 올려 진행하였다.
- [83] 첫 회 충/방전 후 포텐셜 프로파일은 상온 평가 결과와 유사한 거동을 나타내었지만, 상대적으로 과전압의 차이는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [84] 50회 충/방전 후 포텐셜 프로파일에서는 그 차이가 더욱 두드러짐을 확인할 수 있었는데, TMSPO가 포함된 전지는 초기 포텐셜 프로파일의 모습을 유지하면서 성능 감소가 나타난 반면, TMSPO가 포함되지 않은 전지는 상당히 빠르게 성능 감소가 나타나는 것을 확인하였다.
- [85] 이러한 결과는 고온 수명 특성 결과와도 일치하는데, TMSPO로 제어된 전지는 50회 충/방전 후 초기 용량 대비 약 82.0%의 가역 용량을 나타낸 반면, TMSPO가 포함되지 않은 전지는 초기 용량 대비 약 64.6%의 가역 용량만 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.
- [86]
- [87] (3) SEM, EDS 및 FT-IR 분석
- [88] TMSPO의 효과를 분석하고자 상온 화성 후 고온 수명 특성 평가를 진행한 전지로부터 NCM811 전극을 회수하고, 이에 대한 SEM 및 FT-IR 분석을

진행하였다(도 4).

- [89] 먼저, TMSPO가 포함되지 않은 전해액으로 평가를 진행하였던 NCM811 전극에서는 표면에 상당한 부산물들이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 불안정한 NCM811 전극 표면에서 지속적으로 전해액의 부반응이 일어났다는 것을 시사하며, 이에 전지의 성능이 빠르게 감소함과 일치하는 결과이다.
- [90] 반면, TMSPO가 포함된 전해액으로 평가를 진행하였던 NCM811 전극에서는 상대적으로 깨끗한 표면이 관찰되었다.

[91]

- [92] 추가적인 EDS 분석 결과 NCM811 전극 표면에는 탄소, 산소, 인 및 실리콘 등의 화학적 성분이 검출되었는데, 이러한 화학적 성분은 TMSPO를 구성하는 원소와 동일한 것으로 TMSPO의 CEI 형성 반응을 시사하는 결과라 해석할 수 있다.

[93]

- [94] 이에 대한 FT-IR 분석 결과 역시 TMSPO의 CEI 형성 반응을 뒷받침해주고 있다(도 5).

- [95] 먼저, TMSPO로 제어되지 않은 NCM811 전극에서는 EC, EMC 및 LiPF₆의 분해로부터 형성되는 일반적인 CEI 성분들이 검출되었다.

- [96] 반면, TMSPO가 포함된 전해액으로 평가가 진행된 NCM811 전극에서는 카보네이트계 CEI 성분 이외에 포스페이트에 해당하는 화학적 작용기들이 검출되었다.

- [97] 이러한 분석 결과는 TMSPO가 전지 내부에서 NCM811 표면에 CEI를 형성하는 것을 의미하며, 형성된 CEI는 NCM811 전극의 계면 안정성을 향상시킴으로써 전반적인 수명 특성을 개선시키는데 효과가 있다는 것을 의미한다.

[98]

- [99] (4) TMSPO의 최적화된 CEI 형성 조건 평가

- [100] 마지막으로, TMSPO의 CEI 형성 조건 최적화를 위하여, TMSPO가 포함된 전지를 고온에서 화성을 진행하고 이에 대한 고온 수명 특성을 비교하였다(도 6).

- [101] 고온 화성 후의 전지 특성 결과는 상온 화성 후의 결과와 매우 상이하였는데, 50회 충/방전이 진행된 포텐셜 프로파일에서는 TMSPO로 제어된 전지에서 오히려 과전압이 크게 나타나는 경향을 확인할 수 있었다.

- [102] 고온 수명 특성 역시 상온과는 매우 다른 결과를 나타내었는데, TMSPO가 포함되지 않은 전지에서는 상온 화성 후 고온 평가 시의 용량 유지율과 비슷한 약 64.2%의 용량을 50회 충/방전 후 나타낸 반면, TMSPO가 포함된 전지에서는 56.0%의 가역 용량이 발현되는 것을 확인하였다.

- [103] 즉, TMSPO가 포함되지 않은 전지에서는 화성 조건과 관계없이 약 64% 내외의 가역 용량을 유지하고 있는 반면, TMSPO가 포함된 전지에서는 약 26%에 달하는 추가적인 용량 퇴화 거동이 관찰되었다.

- [104] 이는 화성 온도 조건에 따라 TMSPO 첨가제를 포함하는 전지의 수명 특성이 크게 변화할 수 있다는 것을 의미한다.

- [105] 이러한 차이를 야기하는 원인으로는 상온에서의 반응은 고온보다는 비교적 천천히 진행되므로 CEI의 형성 속도는 느리더라도 넓은 범위에 걸쳐 고온 CEI를 형성할 수 있는 반면, 고온에서는 CEI의 형성 속도가 매우 빠르기 때문에 상대적으로 국부적인 CEI가 형성되어 수명 특성 평가 시 고온에서 전해액의 부반응을 효과적으로 제어하지 못하기 때문으로 추정된다.
- [106] 따라서, TMSPO를 보다 효율적으로 활용하기 위해서는 낮은 온도에서의 화성 과정을 통하여 안정적인 CEI를 형성하는 것이 필수적이라 여겨진다.
- [107]
- [108] 결과 검토
- [109] 본 발명에서는 High-Ni계 NCM 양극 소재의 고온 수명 특성을 향상시키기 위하여, TMSPO 물질을 첨가제로 선정하고 이에 대한 전기화학적 특성 평가를 진행하였다.
- [110] TMSPO 첨가제는 초기 화성 조건을 통하여 NCM811 전극 소재의 표면에 전해액 부반응 제어가 가능한 CEI를 형성하여 계면의 안정성을 향상시켜주었고, 이는 고온에서의 수명 특성을 개선하는데 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다.
- [111] 또한, 이때 전지 성능의 최적화를 위해서는 초기 화성 온도 조건이 매우 중요한 것을 확인하였는데, 전극 표면에 안정적인 CEI를 형성하기 위해서는 고온보다는 저온에서 화성을 진행하는 것이 효과적인 것을 확인할 수 있었다.
- [112] 본 발명의 이러한 연구 결과는 향후 첨가제 소재를 개발하는 것뿐만 아니라 계면 특성을 최적화하는데 있어서도 크게 기여할 수 있을 것이라 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] 트리스(트리메틸실릴)포스페이트(Tris(trimethylsilyl) phosphate; TMSPO)를 포함하며,
하이-니켈(High-Ni)계 양극 활물질을 사용하는 리튬이차전지의 전해액에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 전해액 첨가제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 하이-니켈계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 삼성분계 층상 구조 산화물인 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액 첨가제:
[화학식 1]
$$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$$

(상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0.05 \leq z \leq 0.2$ 이다).
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 삼성분계 층상 구조 산화물은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)인 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액 첨가제.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 TMSPO의 포스페이트 작용기는 전지의 초기 화성(Formation) 시 하이-니켈계 양극 표면에 전해액 부반응을 억제하는 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층을 형성하는 것임을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액 첨가제.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 TMSPO의 실릴 작용기는 하이-니켈계 양극에 포함된 전이금속의 용출을 가속화시키는 불소계 물질을 제거하는 것임을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액 첨가제.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전해액 첨가제를 포함하는,
리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 전해액 첨가제를 0.1~10 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 용매에 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 녹인 용액을 기준 전해액으로 사용하는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 기준 전해액은 EC와 EMC가 3:7의 부피 비율로 혼합된 용매에 LiPF_6

를 1 M의 농도로 녹인 것이며,
TMSPO가 전해액 전체 중량 기준 2 중량%의 함량으로 첨가된 것임을
특징으로 하는,
리튬이차전지용 전해액.

[청구항 10] 제6항에 따른 전해액을 포함하는,
리튬이차전지.

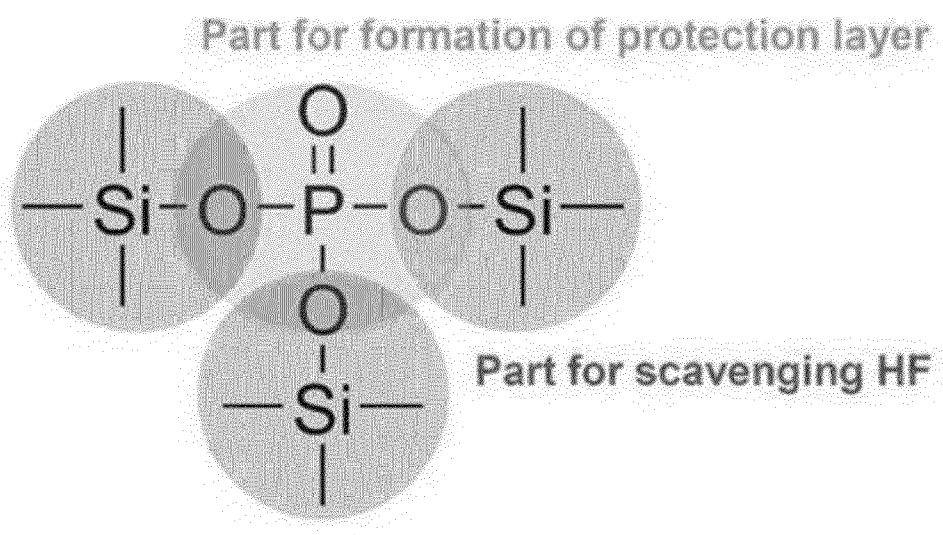
[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 리튬이차전지의 초기 화성(Formation)은 상온 조건에서 이루어진
것임을 특징으로 하는,
리튬이차전지.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 상온에서 50회 충/방전 후 99% 이상의 용량
유지율을 나타내는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 60°C에서 50회 충/방전 후 80% 이상의 용량
유지율을 나타내는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지.

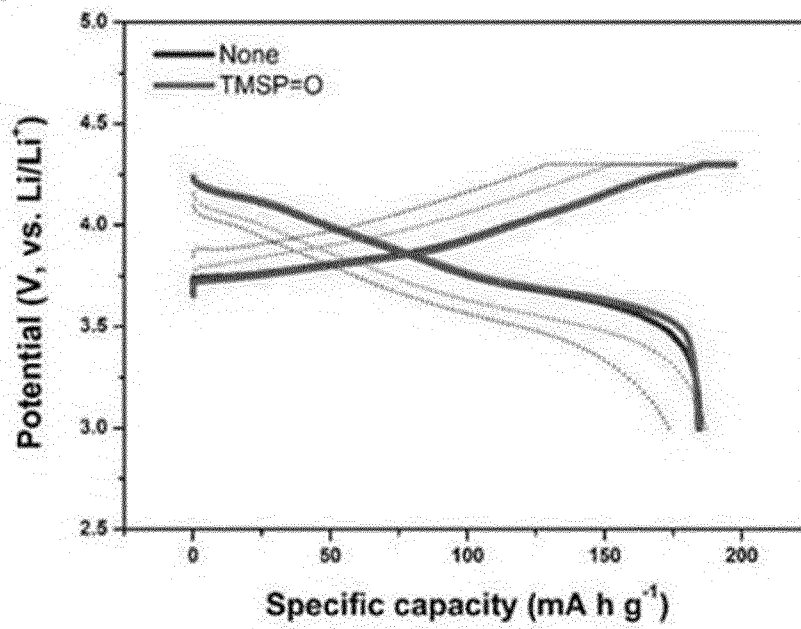
[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 60°C에서 50회 충/방전 후 초기 용량 대비 82%의
가역 용량을 나타내는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지.

[도1]

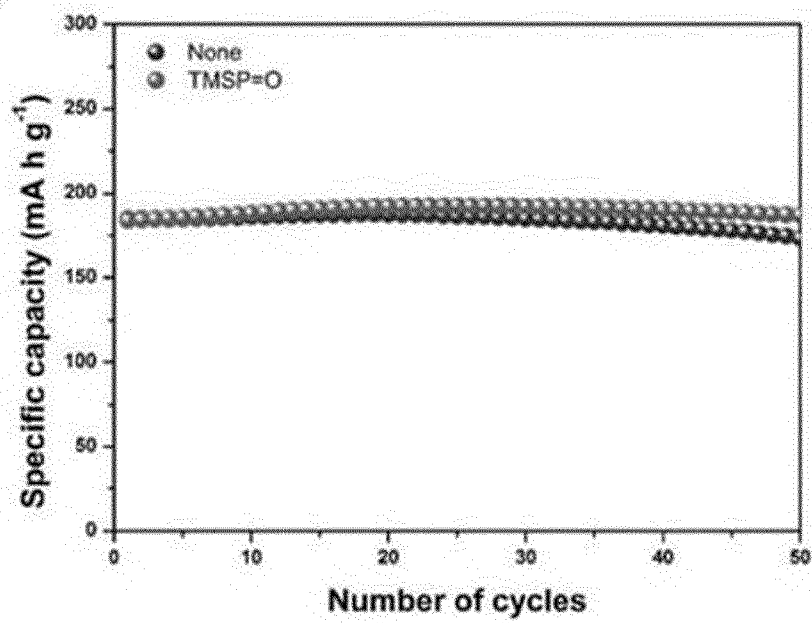


[도2]

(a)

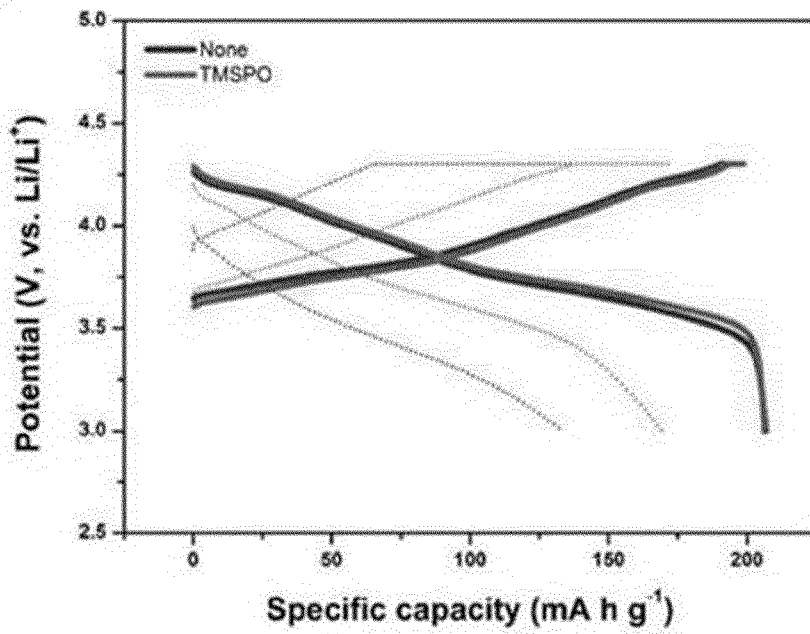


(b)

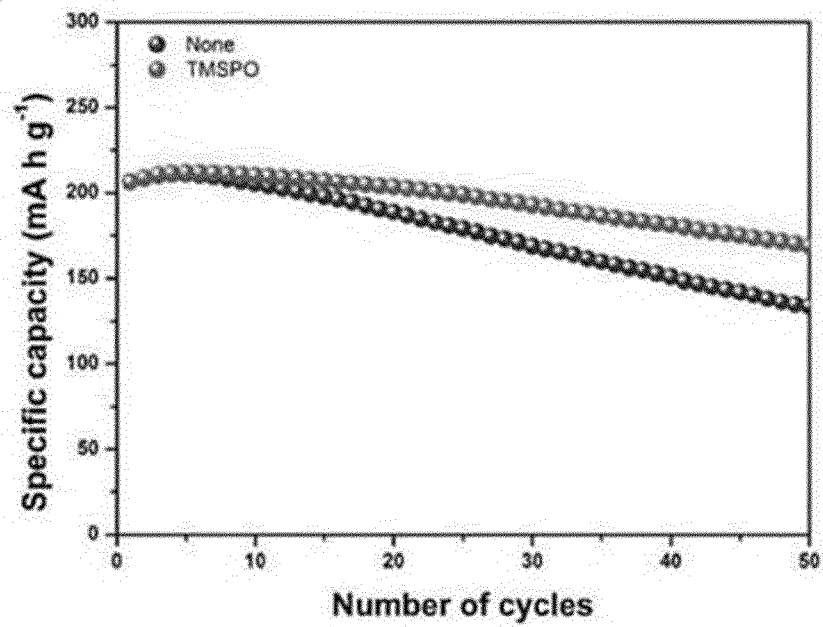


[도3]

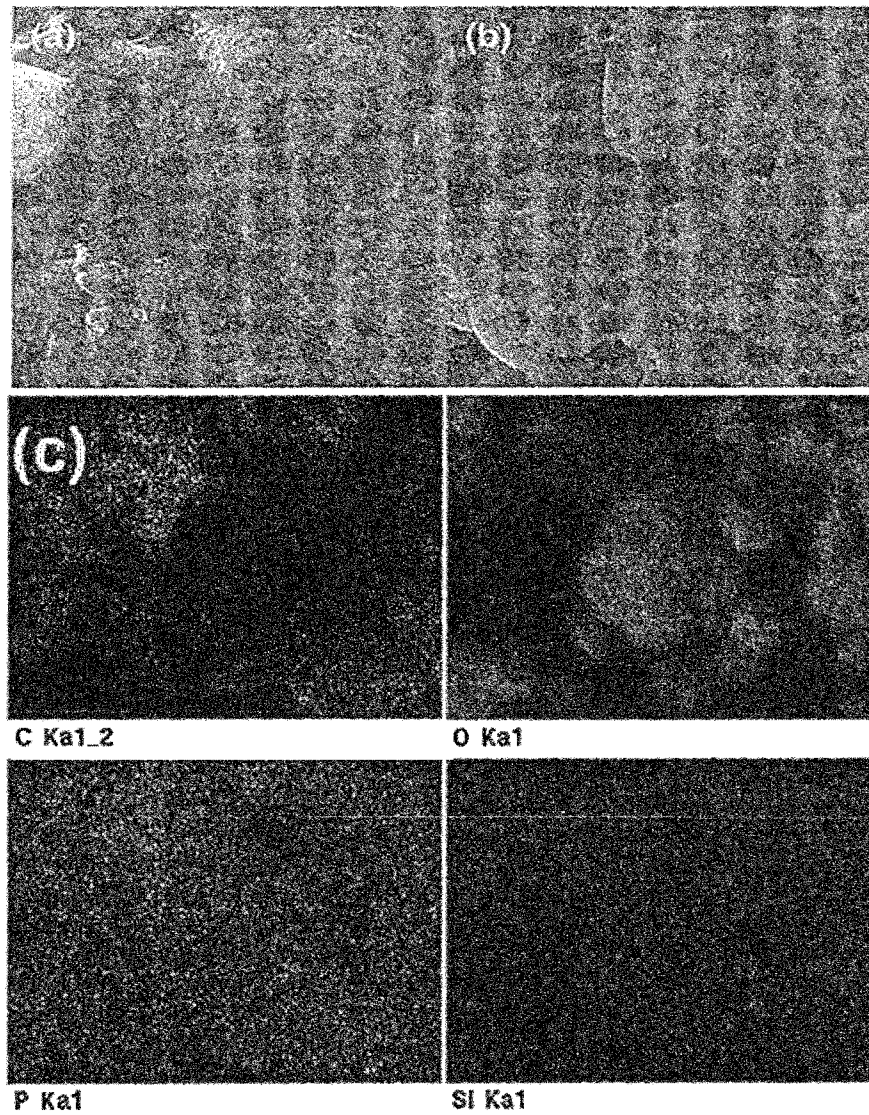
(a)



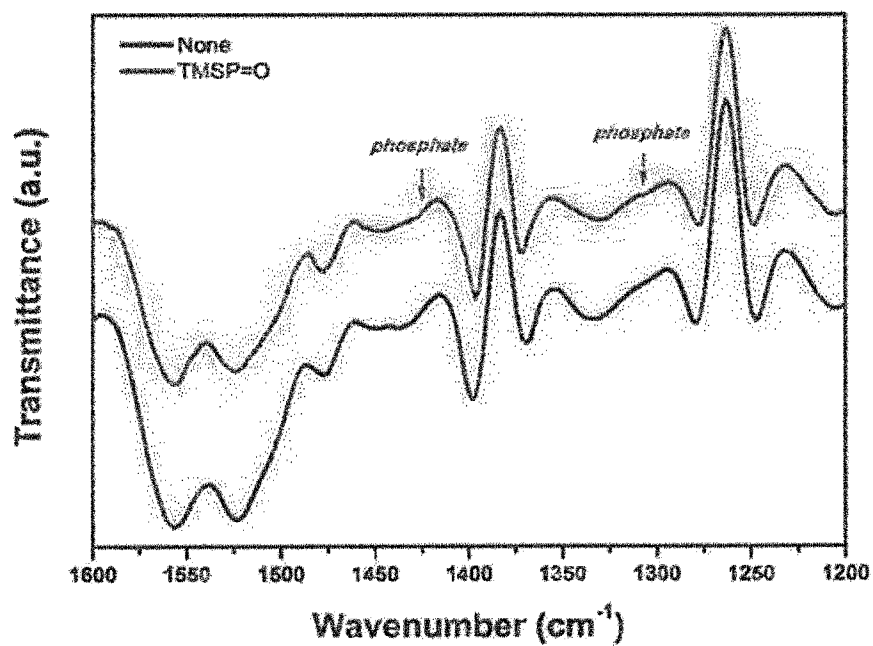
(b)



[도4]

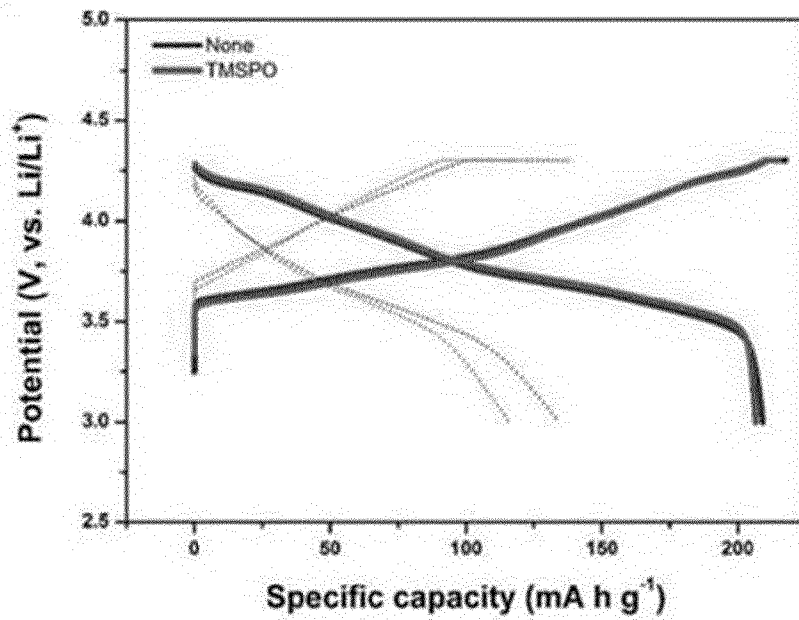


[도5]

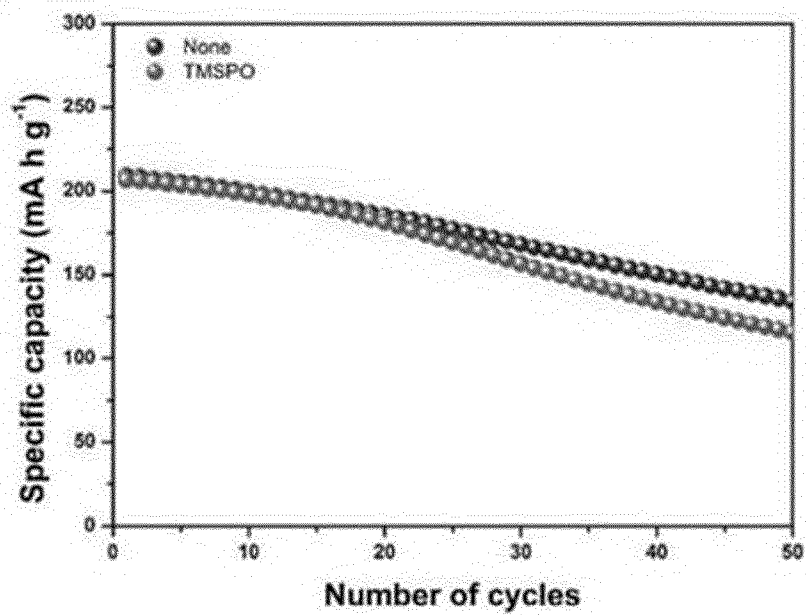


[도6]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013105

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 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)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 10/052; H01M 2/02; H01M 10/42; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 10/0569; H01M 4/04

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: tris(trimethylsilyl)phosphate, lithium secondary battery, electrolyte, additive, silyl phosphate, high-nickel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAN, Guochun et al., "Tris(trimethylsilyl)phosphate: A Film-forming Additive for High Voltage Cathode Material in Lithium-ion Batteries", Journal of Power Sources, Volume 248, pages 1306-1311, 18 October 2013 See pages 1306-1307.	1,4-14
Y		2-3
Y	DO, Su Jung et al., "Thermal and Electrochemical Characterization of Ni-rich Cathode Active Materials for Lithium Ion Batteries", 2015 Korean Battery Society Spring Conference, 2015 See page 25.	2-3
A	KR 10-2016-0097046 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 August 2016 See paragraphs [26]-[168], and figure 1.	1-14
A	KR 10-2016-0036812 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2016 See paragraphs [16]-[39].	1-14
A	KR 10-2015-0014185 A (LG CHEM, LTD.) 06 February 2015 See paragraphs [53]-[70].	1-14



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

14 JUNE 2018 (14.06.2018)

Date of mailing of the international search report

14 JUNE 2018 (14.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/013105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0097046 A	17/08/2016	US 2016-0233544 A1	11/08/2016
KR 10-2016-0036812 A	05/04/2016	CN 107078346 A	18/08/2017
		JP 2017-529671 A	05/10/2017
		KR 10-1797271 B1	13/11/2017
		US 2017-0309961 A1	26/10/2017
		WO 2016-048106 A1	31/03/2016
KR 10-2015-0014185 A	06/02/2015	NONE	

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 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0567; H01M 10/052; H01M 2/02; H01M 10/42; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 10/0569; H01M 4/04

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: 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 리튬이차전지, 전해액, 첨가제, 실릴포스페이트, 하이-니켈

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	GUOCHUN YAN 등., `Tris(trimethylsilyl)phosphate: A film-forming additive for high voltage cathode material in lithium-ion batteries`, Journal of Power Sources, Volume 248, 페이지 1306-1311, 2013.10.18 페이지 1306-1307 참조.	1,4-14
Y		2-3
Y	SU JUNG DO 등., `Thermal and Electrochemical Characterization of Ni-rich Cathode Active Materials for Lithium Ion Batteries`, 2015 한국전지학회 춘계학술대회, 2015 페이지 25 참조.	2-3
A	KR 10-2016-0097046 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.08.17 단락 26-168, 및 도면 1 참조.	1-14
A	KR 10-2016-0036812 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.05 단락 16-39 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0014185 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.06 단락 53-70 참조.	1-14

☐ 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

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

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 06월 14일 (14.06.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 06월 14일 (14.06.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



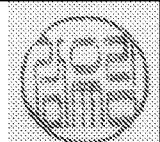
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/013105

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0097046 A	2016/08/17	US 2016-0233544 A1	2016/08/11
KR 10-2016-0036812 A	2016/04/05	CN 107078346 A	2017/08/18
		JP 2017-529671 A	2017/10/05
		KR 10-1797271 B1	2017/11/13
		US 2017-0309961 A1	2017/10/26
		WO 2016-048106 A1	2016/03/31
KR 10-2015-0014185 A	2015/02/06	없음	