

Trifluoropropyltrimethoxysilane 전해질 첨가제를 이용한 리튬이온전지의 사이클 특성 향상

신원경 · 박세미 · 김동원*

한양대학교 화학공학과

(2014년 7월 3일 접수 : 2014년 7월 19일 채택)

Trifluoropropyltrimethoxysilane as an Electrolyte Additive to Enhance the Cycling Performances of Lithium-Ion Cells

Won-Kyung Shin, Se-Mi Park, and Dong-Won Kim*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received July 3, 2014 : Accepted July 19, 2014)

초 록

본 연구에서는 불소계 실란을 첨가제로 사용하여 전해액의 열화 반응을 억제함으로써 리튬이온전지의 사이클 특성을 향상시키고자 하였다. 첨가제로 사용된 trifluoropropyltrimethoxysilane은 리튬염과 카보네이트계 유기 용매로 이루어진 액체 전해질보다 전기화학적 산화, 환원 분해반응이 먼저 일어나 음극 및 양극 표면에서 안정적인 고체전해질계면 (solid electrolyte interphase, SEI) 막을 형성하며, 5 wt.%의 첨가제를 포함하는 경우 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. SEM 및 XPS 분석을 통해 전극 표면에 생성된 피막의 화학 성분을 분석하였으며, 이들 결과로부터 새로운 SEI 형성 첨가제로서 불소계 실란의 가능성을 확인하였다.

Abstract : In this study, we tried to improve the cycling performance of lithium-ion batteries by suppressing decomposition of the electrolyte solution containing fluorsilane-based additive. Trifluoropropyltrimethoxysilane was electrochemically oxidized and reduced prior to the decomposition of the liquid electrolyte composed of lithium salt and carbonate-based organic solvent. Thus, the stable solid electrolyte interphase (SEI) layer on both negative electrode and positive electrode was formed, and it was confirmed that the cycling performance of lithium-ion batteries assembled with electrolyte solution containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane was the mostly enhanced. The products formed on electrodes were analyzed by the SEM and XPS analysis, and it was demonstrated that trifluoropropyltrimethoxysilane can be one of the promising SEI-forming additives.

Keywords : Trifluoropropyltrimethoxysilane, Solid electrolyte interphase, SEI-forming additive, Liquid electrolyte, Lithium-ion battery

1. 서 론

리튬이차전지는 외부 전원을 이용해 전기 에너지를 충전하여 사용할 수 있는 전기화학 변환장치로서, 기

존에 사용되고 있던 니켈-카드뮴 전지나 니켈-수소 전지보다 더 높은 에너지 밀도, 긴 수명 특성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 최근 들어 스마트폰, 태블릿 PC, 전기 자동차, 중대형 에너지 저장장치의 수요가 증가함에 따라 리튬이차전지의 고용량, 고출력, 장수명의 특성 등이 요구되고 있으며 많은 에너지를 저장

*E-mail: dongwonkim@hanyang.ac.kr

할 수 있는 중대형 리튬이온전지 수요가 증가하고 있다. 리튬이차전지는 음극, 전해질, 분리막, 양극으로 구성되며, 그 중에서 전해질은 충전 시 양극에서 음극으로, 방전 시 음극에서 양극으로 리튬 이온을 운반하는 역할을 하는 이온 전도 매개체이다.¹⁾ 액체 전해질은 유기 용매에 리튬 염을 용해시킨 유기 용액이 사용되며, 일반적으로 카보네이트계 용매에 lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) 염을 용해시킨 전해질이 가장 널리 사용되고 있다. 리튬이차전지에서 우수한 사이클 특성을 얻기 위해서는 안정적인 solid electrolyte interphase (SEI) 막을 형성하는 것이 매우 중요하다. SEI 막은 전해질과 전극 물질이 접촉하는 계면에서 전해질의 산화 혹은 환원 분해에 의해 생성되는 얇은 층이다.^{2,3)} 전자 전도도가 거의 없는 부도체이나 리튬 이온 전도성이 높아 전극 표면에서 전해질의 추가적인 열화 반응을 방지하는 보호막으로 작용하므로 리튬이차전지의 성능에 큰 영향을 준다. 카보네이트계 용매들도 SEI 막을 형성하는 것으로 알려져 있지만, 이들보다 신속하게 분해하여 안정적으로 SEI 막을 형성할 수 있는 다양한 첨가제가 사용되고 있으며,⁴⁾ 그 대표적인 예로는 vinylene carbonate (VC),^{5,6)} fluoroethylene carbonate (FEC),^{7,8)} 등의 첨가제가 있다.

실란 화합물은 기본 구성 단위인 실리콘 원자에 네 개의 치환기가 결합된 분자들이다. 실리콘 원자와 결합하는 치환기는 비 반응성기, 무기 반응성기, 유기 반응성기 중 어떤 종류라도 다양한 조합이 가능하므로 목적에 맞는 설계 및 합성을 할 수 있는 장점이 있는 물질이다. 이와 같은 실란 화합물들은 커플링제, 점도 증진제, 수지 첨가제, 가교제, 분산제, 표면 개질제 등 다양한 산업 분야 전반에 활용되고 있다.⁹⁾ 리튬이차전지에도 실란 화합물은 SEI 막 형성 첨가제로 사용되었는데, 흑연 활물질 표면에 SEI 막을 형성해 propylene carbonate 전해액으로부터 발생하는 박리 현상을 방지하여 사이클 성능을 개선한 연구가 보고되었다.¹⁰⁻¹²⁾ 그 밖에도 실란 화합물로부터 생성되는 SEI 막을 이용하여 리튬 금속 전극표면의 덴드라이트 성장을 제어하는 연구와, 실리콘 전극 활물질의 부피 팽창을 억제하는 연구도 발표되었으며, 실란 화합물의 난연 특성을 이용하여 다기능 첨가제로써 적용한 연구도 보고되었다.¹³⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 음극뿐만 아니라 양극에서도 안정적인 SEI 막을 형성하여 리튬이차전지의 사이클 특성을 개선할 수 있는 불소계 실란이 첨가된 전해액을 탐색하였다. 첨가제 도입에 따라 액체 전해질 내에서 나타나는 우수한 전기화학적 특성을 선형주사전위와 충방전 사이클 테스트 및 교류 임피던스 분석을 통해 확인하였고, SEM 및 XPS 결과를 바탕으로 전극 표면에 형성되는 SEI 막을 분석하였다.

2. 실험

2.1 전해액 제조

첨가제로 사용한 불소계 실란 화합물은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 실리콘 원자를 중심으로 세 개의 불소 원소를 갖는 프로필렌 작용기 하나와 메톡시 작용기 세 개로 구성되어있는 Shinetsu사의 trifluoropropyltrimethoxysilane (C₆H₁₃F₃O₃Si, 이하 불소 실란, F-silane)으로, 4 Å molecular sieve를 통해 수분을 제거한 후 사용하였다. 불소 실란이 첨가된 전해액은 고순도 아르곤 가스가 채워진 glove box 내에서 기본 전해액인 솔브레인사의 1.15 M LiPF₆ in ethylene carbonate(EC)/diethyl carbonate(DEC) (3:7 by volume, battery grade)에 2.5~10.0 wt.% 함량의 불소 실란을 첨가하여 제조하였다.

2.2 측정 및 분석

제조된 전해액의 이온 전도도는 전도도 측정 장치 (Cond 3210, WTW GmbH)를 사용하여 측정하였다. 이온 전도도 측정에 사용된 전극 (TetraCon 325, WTW GmbH)은 1.413 mS cm⁻¹ 의 0.01 M KCl 전도도 표준 용액으로 교정한 후 사용하였다. 점도는 점도 측정 상수가 0.001 cm² s⁻² 인 Cannon-Fenske (Schott AVS 350) 점도 측정기를 이용하여 동점도를 측정 후, 여기에 용액의 밀도를 곱하여 계산하였다. 전해액의 전기화학적 안정성을 평가하기 위하여 선형 주사전위 (linear sweep voltammetry, LSV) 실험을 진행하였다. 작업 전극으로 스테인리스 전극을, 상대 전극 및 기준 전극으로 리튬 전극을 사용하였으며 이때 전위 주사 속도는 1.0 mV s⁻¹ 로 설정하였다. 충방전이 완료된 셀의 교류 임피던스는 300회 충방전 사이클 이

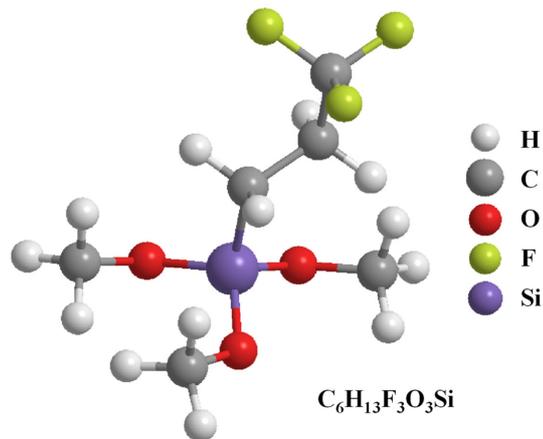


Fig. 1. Molecular structure of trifluoropropyltrimethoxysilane.

후 4.3 V의 충전된 상태에서 임피던스 분석기 (Zahner Elektrik IM6)를 이용하여 5 mHz~100 KHz 범위에서 측정하였다. 전극 표면에 생성되는 SEI 막을 분석하기 위하여 화성 (formation) 공정 후 4.3 V로 충전된 셀을 glove box 내에서 해체하고 양극과 음극을 얻었다. Dimethyl carbonate 용매를 이용하여 전극을 세척한 후, SEM (JEOL JSM-6330F) 및 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo VG Scientific ESCA 2000) 분석을 진행하였다.

2.3 셀 제조 및 평가

불소 실란 화합물이 첨가된 전해액을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하고, 이들의 전기화학적 성능을 평가하였다. 양극 활물질로는 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 사용하였으며, 이전 문헌에 보고된 방법에 의해 합성하였다.¹⁸⁾ 양극을 제조하기 위하여 n-methyl pyrrolidone (NMP) 용매에 활물질과 도전제인 Super-P, 바인더인 poly(vinylidene fluoride) (PVdF, Solef 6030, Solvay)를 각각 85 : 7.5 : 7.5 중량비로 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 위에 코팅하였다. 이후 110°C의 진공 오븐에서 12 시간 건조하고 압연 과정을 통해 양극 극판을 완성하였다. 음극의 경우 NMP 용매에 천연 흑연 활물질과 도전제인 SFG6, 바인더인 PVdF를 각각 87 : 7.5 : 7.5 중량 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이들을 구리 집전체 위에 코팅하고 80°C의 진공 오븐에서 12 시간 건조하였으며 압연 과정을 거쳐 음극 극판을 제조하였다. 위에서 제조한 음극, 양극 및 폴리 에틸렌 분리막 (ND 420, Asahi)을 이용하여 glove box에서 코인셀을 제조하였다. 제조된 셀은 충방전 테스트기(WBCS 3000, Wonatech)를 이용하여 0.1C rate 조건에서 2.6-4.3 V의 전압 범위 내에서 formation (화성) 싸이클을 2회 진행하였다. 이후 동일한 전압 범위 내에서 0.5C rate의 전류 밀도로 정전류/정전압 충전, 정전류 방전을 25°C에서 300회 반복하여 수명 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 기본 전해액 및 첨가제가 도입된 전해액의 점도 및 이온 전도도를 Table 1에 실었다. 본 연구에 사용된 기본 전해액의 이온 전도도는

상온에서 $7.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 나타낸다.^{19,20)} 불소 실란의 경우 카보네이트 용매보다 점도가 낮아 불소 실란의 함량이 증가할수록 전해액의 점도는 낮아짐을 알 수 있다. 따라서 2.5~5.0 wt.%의 불소 실란이 첨가된 전해액의 경우 기본 전해액보다 이온 전도도가 소폭 증가하게 된다. 그러나 그 이상의 함량으로 첨가되는 경우에는 이온 전도도가 다소 감소하는데, 이는 불소 실란의 함량이 증가함에 따라 전해액 내에서 이온의 농도가 감소하기 때문이다. 기본 전해액과 5 wt.%의 불소 실란이 첨가된 전해액의 산화 및 환원 거동을 분석하기 위한 LSV 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

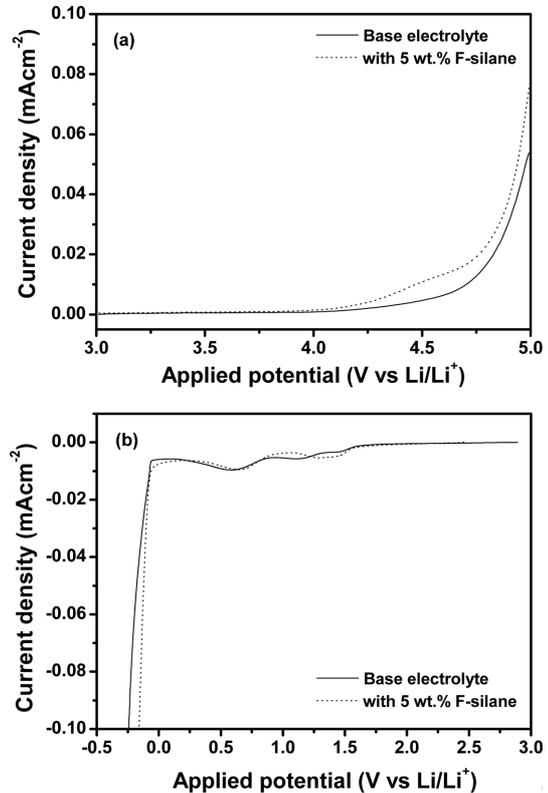


Fig. 2. Linear sweep voltammograms of the liquid electrolytes without and with 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane (scan rate : 1 mV s^{-1}): (a) anodic scan and (b) cathodic scan.

Table 1. Viscosities and ionic conductivities of liquid electrolytes containing different amount of fluorinated silane (F-silane)

Electrolyte	Viscosity (cP)	Ionic conductivity (mS cm^{-1})
Base electrolyte	4.78	7.0
Base electrolyte with 2.5 wt.% F-silane	4.64	7.2
Base electrolyte with 5.0 wt.% F-silane	4.59	7.1
Base electrolyte with 10.0 wt.% F-silane	4.40	6.6

불소 실란이 첨가됨에 따라 카보네이트계 용매를 바탕으로 한 기본 전해액에서 나타나지 않는 Li/Li^+ 대비 4.4 V 근처의 산화 분해와 1.5 V 근처의 환원 분해가 추가적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 산화 및 환원 반응은 다른 SEI 형성 첨가제인 VC 등과 같이, 리튬이차전지의 충방전 사이클 동안 전극 활물질 표면에서 SEI 막을 형성하는 전기화학적 분해 반응이 일어날 수 있음을 암시하는 결과이다.

기본 전해액과 5 wt.%의 불소 실란 첨가제가 도입된 전해액을 이용하여 흑연과 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 으로 구성되는 셀을 제조하여 2.6-4.3 V의 전압 범위 내에서 화성 사이클을 2회 진행하였다. 화성 사이클이 완료된 후 셀을 분해한 후, 전자현미경을 이용하여 음극 및 양극의 표면을 분석한 결과가 Fig. 3과 Fig. 4에 나타나있다. Fig. 3-(a)에서는 화성 이전의 판상형 천연 흑연 활물질 표면만 관찰되며, 화성 이후 Fig. 3-(b)와 같이 기본 전해액을 이용한 리튬이차전지의 음극 활물질 표면 위에 얇은 SEI 막이 형성됨을 알 수 있다. 한편, Fig. 3-(c)에는 5 wt.%의 불소 실란을 첨가한 전해액을 이용한 리튬이차전지의 음극 활물질로부터 얻은 전자현미경 사진이 실려 있는데, Fig. 3-(b)

의 사진과 비교해볼 때 상대적으로 두꺼운 SEI 막이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 화성 과정에서 불소 실란이 환원 분해되어 흑연 활물질 표면에 형성되기 때문인 것으로 유추할 수 있다. Fig. 4의 양극 활물질의 경우에도 유사한 결과를 나타낸다. 충방전 사이클 이전에는 Fig. 4-(a)에서 관찰되는 것처럼 미세한 1차 입자들이 모여 마이크로 단위의 2차 입자 형태를 형성한다. 기본 전해액을 사용한 Fig. 4-(b)의 경우, 화성 이후에 막의 생성 여부 판단하기 어려우나, 불소 실란을 첨가한 Fig. 4-(c)에서는 첨가제의 산화 분해에 따른 막이 형성됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 전술한 LSV 결과와 일치하는 것으로서, 기본 전해액에 첨가된 실란 첨가제가 환원 및 산화되면서 전극 활물질 표면에 막이 생성되었음을 의미한다.

전극에 형성된 피막의 화학 성분을 분석하기 위하여 화성 이후 음극과 양극의 XPS 분석을 진행하였으며, 그 결과가 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 실려있다. Fig. 5-(a)에 나타나 있는 것처럼, 기본 전해액을 적용한 리튬이차전지의 음극 표면에서 C 1s의 경우 284.5 eV에서 C sp^2 에 의한 큰 피크가 관찰되었는데, 이는 카보네이트 용매들이 환원 분해되어 생성되는 물질이다. 또

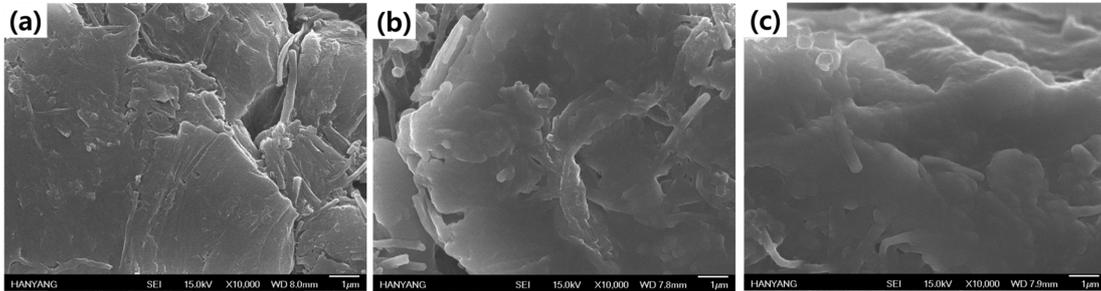


Fig. 3. SEM images of surface for graphite active materials before and after formation cycles in different electrolytes: (a) pristine graphite, and graphite cycled in (b) base electrolyte and (c) electrolyte containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane.

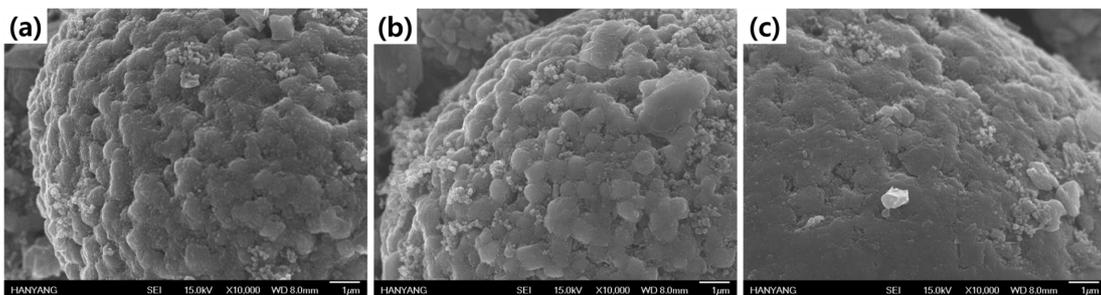


Fig. 4. SEM images of surface for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ active materials before and after formation cycles in different electrolytes: (a) pristine $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$, and $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ cycled in (b) base electrolyte and (c) electrolyte containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane.

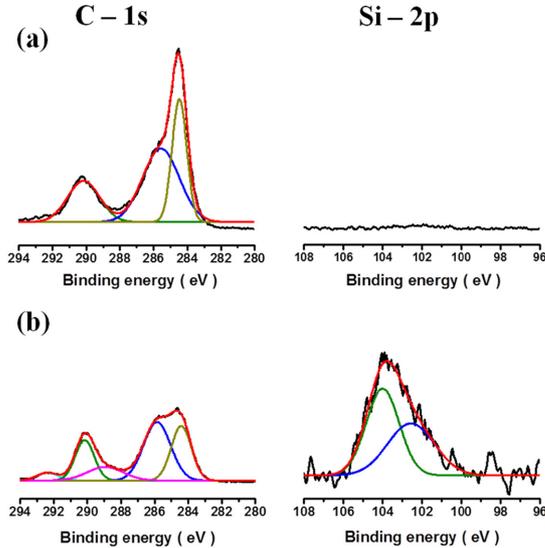


Fig. 5. XPS spectra of graphite electrode before and after formation cycles in different electrolytes: (a) base electrolyte and (b) electrolyte containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane.

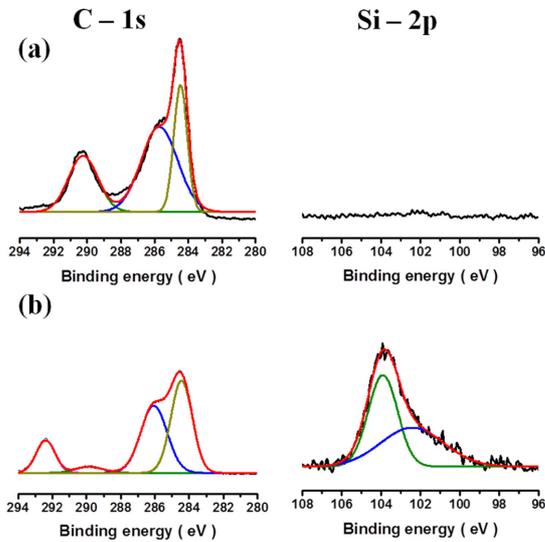


Fig. 6. XPS spectra of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ electrode before and after formation cycles in different electrolytes: (a) base electrolyte and (b) electrolyte containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane.

한 EC의 분해에 따른 리튬 카보네이트 (289.9 eV) 및 알킬 카보네이트 (285.9 eV)의 피크도 관찰할 수 있다.^{21,22)} 한편, 불소 실란이 5 wt.% 첨가된 전해액은 Fig. 5-(b)에서 관찰되는 것처럼 C sp^2 에 의한 피크가 크게 감소하였다. 반면 불소 실란에 존재하는 C-F 결

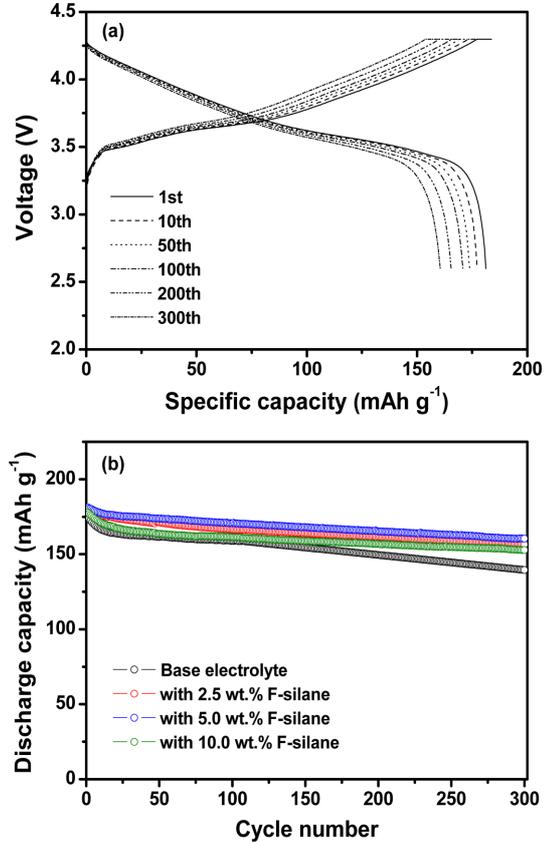


Fig. 7. (a) Charge and discharge curves of the lithium-ion cells assembled with electrolyte containing 5 wt.% trifluoropropyltrimethoxysilane and (b) discharge capacities as a function of the cycle number in the lithium-ion cells assembled with different electrolytes. Cycling was carried out between 2.6 and 4.3 V at 0.5 C rate and 25°C.

합이 C 1s의 292.4 eV에 나타나고 있으며, 불소 실란의 분해에 따른 Si-O-Si 결합과 O-Si-C 결합에 의한 피크가 Si 2p에서 각각 104.0 eV와 102.5 eV에서 나타남을 알 수 있다.²³⁾ 따라서 음극 표면에 생성된 SEI 막이 전술한 바와 같이 불소 실란의 환원 분해에 기인하는 것임을 확인하였다. Fig. 6에 나타나 있는 양극 표면에서의 XPS 결과 역시 음극 표면의 XPS 결과와 유사한 결과를 주었다. 특히 C 1s의 289.9 eV에서 나타나는 리튬 카보네이트계 분해 산물이 기본 전해액을 사용한 리튬이차전지의 양극 활물질에서는 많이 발생하지만, 불소 실란을 첨가한 전해액에서는 현저히 줄어들음을 알 수 있다. 이는 불소 실란에 의해 생성된 피막이 카보네이트 용매의 추가적인 분해 반응을 억제하기 때문이다. 따라서 XPS 결과로부터, 음극과 양극 모두에서 불소 실란 첨가제에 의한 SEI 막

이 형성되며, 이들이 전해액의 추가적인 열화 반응을 억제하여 리튬이차전지의 충방전 수명 성능을 향상시킬 것으로 기대되었다.

화성 사이클을 마친 셀을 0.5C rate의 조건으로 충방전하였다. Fig. 7-(a)는 5 wt.%의 불소 실란이 첨가된 전해액을 이용하여 제조된 리튬이차전지의 사이클에 따른 충방전 곡선을 나타내는 결과이다. 초기 방전 용량은 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 을 기준으로 181.3 mAh g^{-1} 을 나타내었으며, 300회 충/방전이 진행된 이후 방전용량은 160.4 mAh g^{-1} 으로 초기 용량 대비 88.5%의 유지율을 나타내었다. 기본 전해액 및 다양한 함량의 불소 실란을 포함하는 전해액을 이용한 리튬이차전지의 사이클에 따른 방전 용량의 변화를 Fig. 7-(b)에 나타내었다. 기본 전해액을 사용한 셀은 초기 방전용량이 174.9 mAh g^{-1} 이었으며, 300회 충방전이 진행된 후 방전용량 (139.5 mAh g^{-1})과 용량 유지율 (79.7%)은 모두 불소 실란이 첨가된 셀보다 낮은 결과를 나타내었다. 또한 모든 사이클에서 불소 실란이 첨가된 셀에서 기본 전해액에 비해 더 높은 쿨롱 효율을 보였다. 이와 같은 결과는 첨가제로 도입된 불소 실란이 화성 과정에서 음극과 양극 표면에서 분해하여 안정적인 SEI 막을 형성함으로써 전해액의 추가적인 열화 반응을 억제해 나타나는 결과라고 판단할 수 있다. 한편, 전해액에 첨가된 불소 실란의 함량이 2.5 wt.%인 경우에는 음극과 양극 활물질 표면에 안정적인 SEI 막을 형성할 만큼 충분하지 않기 때문에 불소 실란이 5 wt.% 첨가된 전해액에 미치지 못하는 179.6 mAh g^{-1} 의 초기 용량과 87.2%의 용량 유지율을 보였다. 또한, 과량(10 wt.%)의 불소 실란이 첨가되는 경우에는 초기 방전용량이 177.9 mAh g^{-1} 이었고, 300회 사이클에서 85.9%의 용량 유지율을 나타내어 사이클 특성이 오히려 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 우수한 수명 특성을 위해 요구되는 불소 실란 첨가제의 함량은 약 5 wt.%인 것으로 판단되었다.

불소 실란 첨가제 함량이 셀의 임피던스에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 화성 과정과 300회 충방전 사이클을 마친 셀의 교류 임피던스 스펙트럼을 얻어 Fig. 8에 나타내었다. 화성 과정을 마친 모든 셀은 초기 충전 과정 중에 전극 표면에 생성된 피막의 영향으로 고주파 영역에서 SEI 저항에 해당하는 반원이 관찰되었으며, 이들은 중주파 영역에서 나타나는 전하 이동반응(charge transfer reaction)에 해당하는 반원과 중첩되어 관찰되었다. 300회 충방전 사이클을 마친 셀의 교류 임피던스 스펙트럼의 경우에는, 2개의 반원이 분리되어 관찰되었으며, 화성 과정을 마친 경우보다 더 큰 SEI 저항(R_{SEI})과 전하이동저항(R_{ct})을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 8의 (a) 및 (b)를 통해 불소 실란이

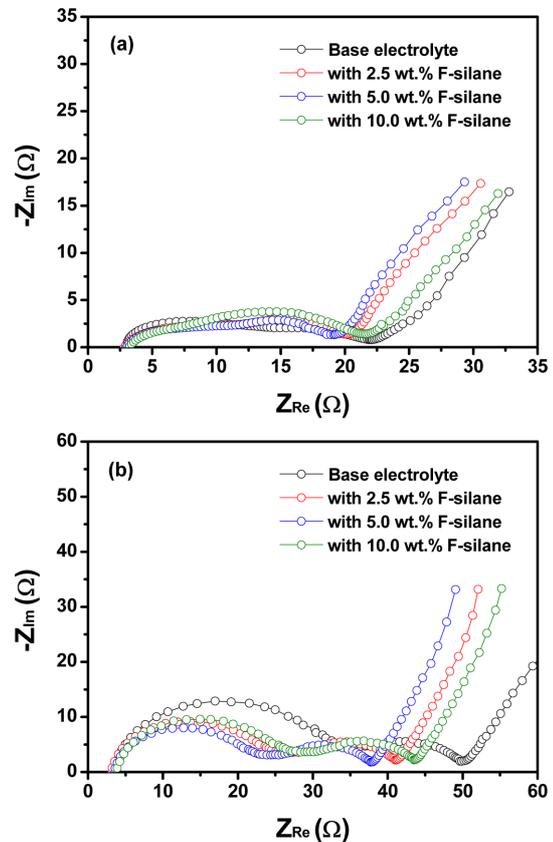


Fig. 8. AC impedance spectra of the lithium-ion cells assembled with different electrolytes, which were measured before and after 300 cycles. (a) before 300 cycles and (b) after 300 cycles.

전해액에 첨가됨에 따라 셀의 계면 저항이 감소함을 알 수 있는데, 이는 전술한 것처럼 전해액에 첨가된 불소 실란이 충방전 사이클 동안 분해하여 음극과 양극 표면에서 안정적인 SEI 막을 형성하여 전해액의 열화 반응을 억제하기 때문이다. 그러나 10 wt.%의 불소 실란이 첨가된 전해액을 이용하여 제조된 셀에서는 다시 계면 저항이 증가함을 알 수 있다. 이는 불소 실란의 함량이 너무 높은 경우, 전극 표면에 생성되는 SEI 막이 두꺼워짐에 따라 리튬 이온의 이동이 어려워져 나타나는 결과이다. 또한 300회 충방전 사이클 이전과 이후의 셀 내부저항을 비교하였을 때, 기본 전해액을 사용한 경우에는 셀의 내부 저항이 22.0Ω 에서 49.7Ω 으로 2.3배 증가하였지만, 5 wt.%의 불소 실란 첨가제가 도입된 경우에는 셀 내부 저항이 18.9Ω 에서 37.7Ω 으로 2.0배 증가하는데 그쳤다. 결과적으로 Fig. 8의 임피던스 결과로부터 5 wt.%의 불소 실란을 포함하는 전해액을 사용한 경우, 가장 낮은

SEI 저항과 전하이동저항을 나타냄을 알 수 있으며, 충방전이 진행됨에 따라 셀의 내부 저항의 증가율도 가장 낮은 것으로 분석되었다. 이를 통해 적절한 함량의 불소 실란을 첨가함으로써 안정적인 SEI 막을 형성하여 전해액의 열화반응을 억제하고, 싸이클 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 불소계 실란의 일종인 trifluoropropyltrimethoxysilane을 SEI 형성 첨가제로서 적용하였을 때 나타나는 리튬이차전지의 전기화학적 성능에 대하여 고찰하였다. 사용된 불소 실란은 카보네이트계 용매에 비해 전기화학적 환원 및 산화 분해 반응이 먼저 일어나 충방전 싸이클이 진행되면서 음극과 양극 모두에서 안정적인 SEI 막이 형성됨을 선형주사전위, SEM, XPS 분석을 통해 확인하였다. 교류 임피던스 결과를 바탕으로 5 wt.% 불소 실란을 포함하는 전해액 내에서 가장 낮은 셀 저항을 보이고 있음을 확인하였으며, 결과적으로 최적화된 5 wt.% 불소 실란을 포함하는 전해질을 사용한 셀에서 가장 높은 초기 용량과 용량 유지율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제 (No. 20124010203290)입니다.

참고문헌

1. K. Xu, 'Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries' *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
2. E. Peled, 'The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model' *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
3. K. Xu and A. von Cresce, 'Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries' *J. Mater. Chem.*, **21**, 9849 (2011).
4. S. S. Zhang, 'A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).
5. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, 'On the use of vinylene carbonate as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **47**, 1423 (2002).
6. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratcabal, and D. Gonbeau, 'The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A103 (2009).
7. I. A. Profatilova, S.-S. Kim, and N.-S. Choi, 'Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate' *Electrochim. Acta*, **54**, 4445 (2009).
8. L. Liao, P. Zuo, Y. Ma, Y. An, G. Yin, and Y. Gao, 'Effects of fluoroethylene carbonate on low temperature performance of mesocarbon microbeads anode' *Electrochim. Acta*, **74**, 260 (2012).
9. A. Norbert and W. Johann, "Organosilicon Chemistry VI", 770, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany (2008).
10. G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Koczyk, and M. Walkowiak, 'Vinyl tris-2-methoxyethoxy silane - A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes' *Electrochem. Commun.*, **8**, 523 (2006).
11. G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, and M. Walkowiak, 'Impact of ethyl tris-2-methoxyethoxy silane on the passivation of graphite electrode in Li-ion cells with PC-based electrolyte' *Electrochem. Commun.*, **8**, 1583 (2006).
12. Q. Xia, B. Wang, Y. P. Wu, H. J. Luo, S. Y. Zhao, and T. van Ree, 'Phenyl tris-2-methoxydiethoxy silane as an additive to PC-based electrolytes for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **180**, 602 (2008).
13. Y. M. Lee, J. E. Seo, Y.-G. Lee, S. H. Lee, K. Y. Cho, and J.-K. Park, 'Effects of Triacetoxymethylsilane as SEI Layer Additive on Electrochemical Performance of Lithium Metal Secondary Battery' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A216 (2007).
14. Y. G. Ryu, S. Lee, S. Mah, D. J. Lee, K. Kwon, S. Hwang, and S. Doo, 'Electrochemical Behaviors of Silicon Electrode in Lithium Salt Solution Containing Alkoxy Silane Additives' *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A583 (2008).
15. S. W. Song and S.-W. Baek, 'Silane-Derived SEI Stabilization on Thin-Film Electrodes of Nanocrystalline Si for Lithium Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A23 (2009).
16. L.L. Li, L.Li, B. Wang, L.L. Liu, Y.P. Wu, T. van Ree, and K.A. Thavhiwa, 'Methyl phenyl bis-methoxydiethoxysilane as bi-functional additive to propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries' *Electrochim. Acta*, **56**, 4858 (2011).
17. H. P. Zhang, Q. Xia, B. Wang, L. C. Yang, Y. P. Wu, D. L. Sun, C. L. Gan, H. J. Luo, A. W. Bebeda, and T. v. Ree, 'Vinyl-Tris-(methoxydiethoxy)silane as an effective and ecofriendly flame retardant for electrolytes in lithium ion batteries' *Electrochem. Commun.*, **11**, 526 (2009).
18. S. U. Woo, C. S. Yoon, K. Amine, I. Belharouak, and Y. K. Sun, 'Significant improvement of electrochemical performance of AlF₃-coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ cathode materials' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1005 (2007).

19. S. Y. Bae, E. G. Shim, and D. W. Kim, 'Effect of ionic liquid as a flame-retarding additive on the cycling performance and thermal stability of lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **244**, 266 (2013).
20. S. Y. Bae, W. K. Shin, and D. W. Kim, 'Protective organic additives for high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials' *Electrochim. Acta*, **125**, 497 (2014).
21. S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvere, H. Martinez, B. Carre, D. Lemordant, and D. Gonbeau, 'Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study' *Surf. Interface Anal.*, **37**, 773 (2005).
22. P. Verma, P. Maire, and P. Novák, 'A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **55**, 6332 (2010).
23. I. Milosev, Z. Jovanovic, J. B. Bajat, R. Jancic-Heinemann, and V. B. Miskovic-Stankovic, 'Surface Analysis and Electrochemical Behavior of Aluminum Pretreated by Vinyltriethoxysilane Films in Mild NaCl Solution' *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C303 (2012).