

## 리튬 이차 전지용 실리콘 나노입자 음극의 고온 열안정성에 대한 Lithium bis(oxalato)borate첨가제의 효과

김민정<sup>1</sup> · 최남순<sup>2</sup> · 김성수<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 에너지과학기술대학원

<sup>2</sup>울산과학기술대학교(UNIST), 에너지 및 화학공학부

(2013년 12월 30일 접수 : 2014년 2월 28일 채택)

## Effect of Lithium Bis(Oxalato)Borate Additive on Thermal Stability of Si Nanoparticle-based Anode

Min-Jeong Kim<sup>1</sup>, Nam-Soon Choi<sup>2</sup>, and Sung-Soo Kim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University Yuseong-gu,  
Daehak-ro, Daejeon 305-764, Republic of Korea

<sup>2</sup>School of Green Energy, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)  
701-11, 100 Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan, Republic of Korea, 689-798

(Received December 30, 2013 : Accepted February 28, 2014)

### 초 록

리튬2차전지용 음극활물질로 연구되고 있는 실리콘은 흑연에 비하여 높은 이론용량 (4200 mAh/g for  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )을 가지기 때문에 고용량 음극소재로 각광받고 있다. 이러한 실리콘 음극은 반복적인 충방전에 의해 활물질 입자의 심각한 부피변화와 균열에 의한 새로운 표면이 전해액에 계속적으로 노출되는 문제로 인하여 두껍고 불안정한 피막생성을 유도한다. 불안정한 구조의 피막은 실리콘 음극의 전기화학적 성능뿐만 아니라 고온 열안정성을 저해할 수 있기 때문에 본 연구에서는 실리콘의 열안정성 향상을 위해 전해액 첨가제를 도입하여 피막구조를 변경하고자 한다. 전해액 첨가제인 lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)가 실리콘 음극표면에 피막을 효과적으로 형성하였으며, 만충전 상태의 실리콘 음극의 60°C 저장시 용량유지 특성을 개선하였으며 고온에서의 열안정성 크게 향상시켰다.

**Abstract :** Silicon (Si) has been investigated as promising negative-electrode (anode) materials because its theoretical specific capacity of 4200 mAh/g for  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  is far higher than that of carbonaceous anodes in current commercial products. However, in practice, the application of Si to Li-ion batteries is still quite challenging because Si suffers from severe volume expansion and contraction and lead to a continuous solid electrolyte interphase (SEI)-filming process by cracking of Si. This process consumes the limited  $\text{Li}^+$  source, builds up thick and unstable SEI layer on the Si active materials, and will eventually disable the cell. Since unstable SEI reduces electrochemical performance and thermal stability of the Si anode, the surface chemistry of the anode should be modified by using a functional additive. It is found that lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) as an additive effectively protected the Si anode surface, improved capacity retention when stored at 60°C, and alleviated exothermic thermal reactions of fully lithiated Si anode.

**Keywords :** Silicon, Solid electrolyte interphase, Electrolyte, Additive, Thermal reactions

\*E-mail: kimss@cnu.ac.kr

## 1. 서 론

이동성 IT 제품의 보급확대와 더불어 전기자동차 (electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차 (hybrid electric vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차 (plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)와 같은 대용량 전원공급을 요구하는 리튬 2차 전지의 수요가 늘어남에 따라 전지의 고에너지밀도화가 요구되고 있다. 일반적으로 전지의 발열량은 전지 체적에 비례하기 때문에 전지가 대형일수록 전지의 안전성(Safety) 확보는 더욱 중요한 요소로 부각되고 있다.<sup>1,4)</sup> 비정상적인 조건하에서 전지 내부의 온도가 상승하게 되면 전지 소재들의 화학반응으로 인하여 열분해반응이 일어나고, 이로 인하여 전지내부온도가 계속적으로 상승하여 결국 전지의 열폭주 (Thermal runaway) 현상을 초래하게 된다. 그러므로 전지의 안전성을 확보하기 위해서는 각 소재들의 발열반응 메커니즘을 이해하고 이를 해결하기 위한 방안들에 대한 연구가 필요하다.<sup>4)</sup>

상용 리튬 2차 전지의 음극소재인 흑연은 이론용량이 372 mAh/g으로 전지의 에너지밀도를 증가시키는데 한계가 있다. 최근 고용량 음극활물질로 각광받고 있는 실리콘은 4200 mAh/g (for  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )의 높은 이론용량과 비교적 낮은 환원전위 (0~0.4 V s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )를 가지는 반면에 다음과 같은 문제점들이 지적되고 있다. 1) 반복적인 충전 및 방전반응에 의한 실리콘의 심각한 부피변화는 활물질의 균열현상 (cracking)을 유도하게 되고 이로 인하여 전극 내 도전 네트워크를 파괴하여 전극저항을 증가시키고, 2) 실리콘 활성 표면의 노출에 의한 지속적인 전해액의 추가분해반응에 의해 많은 양의 리튬이 소모되며, 3) 실리콘과 전해액 계면에 두꺼운 피막이 형성된다. 이로 인하여 사이클에 따라 실리콘 음극의 가용용량이 급격하게 저하되는 문제가 있다.<sup>5,6)</sup> 또한, 흑연음극과는 달리 많은 양의 에너지를 저장하기 때문에 오용조건 하에서 실리콘 음극이 발열반응을 일으킬 경우, 발열량이 클 가능성이 있기 때문에 실리콘 음극의 열 안정성에 대한 연구가 필요하다.

전지 소재들의 열분해 반응 메커니즘을 살펴보면 음극표면에 형성된 Solid electrolyte interphase (SEI)층과 전해액간의 열분해 반응, 전해질 자체의 열분해 반응, 양극에서의 전해질과의 열분해반응 및 리튬을 함유한 충전상태의 음극과 전해액/유기물(바인더 등)과의 열분해 반응이 있다.<sup>2,4,7)</sup> 첫 충전과정에서 전해액 환원반응에 의해 음극표면에 형성되는 SEI는 열분해 반응들 중에서 가장 먼저 일어나는 열분해 반응과 관련되기 때문에 오용조건 하에서 셀의 초기 온도상승의 주요 요인이라고 볼 수 있다. 이러한 SEI의 구조

를 제어함으로써 고용량 실리콘 음극의 열안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다. 열적으로 안정한 SEI는 실리콘 음극과 전해액간의 직접적인 접촉을 막아주어 고온에서 실리콘 음극 내에 저장된 리튬이온이 전해액과의 분해반응에 의해 탈리되는 현상 (자가방전, delithiation)을 억제하고 또한 전지내부 온도상승에 따른 SEI와 전해액간의 열분해 반응을 최소화할 수 있을 것이다. 최근 실리콘 음극에 EC/DEC = 3/7 1.3 M  $\text{LiPF}_6$ 의 전해액에 vinylene carbonate (VC)와 fluoroethylene carbonate (FEC)를 첨가제로 도입하여 안정한 SEI를 생성시키면 실리콘 음극의 열안정성이 향상된다고 보고되었다.<sup>5,8)</sup>

본 논문에서는 실리콘 음극표면의 SEI구조를 개선하기 위하여 lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)을 전해액 첨가제로 사용하였다. LiBOB 첨가제에 의한 SEI의 열안정성과 만충전 상태의 실리콘 음극의 고온 저장 특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 전극 및 전해액의 제조

음극활물질인 실리콘 나노입자 (100 nm, Aldrich)와 도전제인 Super P (11 nm)를 건믹싱 (dry mix)하여 활물질 주변에 전기전도도를 부여할 수 있는 도전제를 골고루 분포시킨다. 이 혼합물에 물에 용해시킨 폴리아크릴산 (polyacrylic acid, PAA, Mw = 100,000, Aldrich)과 소듐 카르복실메틸 셀룰로오스 (sodium carboxymethyl cellulose, Na-CMC, Aldrich) 바인더 용액을 첨가하여 균일하게 ball milling한다.<sup>9)</sup> 전극 슬러리의 구성성분인 실리콘 : 도전제 : 바인더의 조성비는 60:20:20 wt% 였다. 균일하게 혼합된 슬러리를

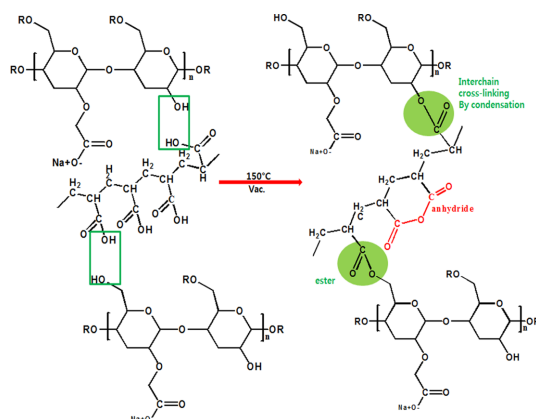


Fig. 1. Chemical structure of the binder used for Si anodes.

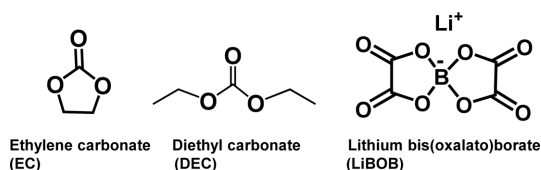


Fig. 2. Chemical structure of organic solvents and an additive used in this work.

구리집전체 위에 부어 doctor blade로 캐스팅하여 두께 20  $\mu\text{m}$ 인 전극을 얻을 수 있었다. 슬러리가 코팅된 전극판을 80°C의 강제대류오븐에서 물 용매를 건조시킨다. 그 후, vacuum oven에서 150°C, 2시간동안 바인더를 PAA의 -OH기와 Na-CMC의 -COOH간의 축중합(condensation)반응을 진행시킨다. 이러한 열처리공정을 열에 의해 가교화된 열경화형 바인더가 실리콘 음극 내에 형성 된다. (Fig. 1) 사용된 기준 전해액은 ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate(DEC) (30/70, v/v)/1.3 M LiPF<sub>6</sub>였으며, 음극피막을 형성하기 위한 첨가제로 1wt% lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)를 사용하였다. (Fig. 2)

## 2.2. 코인셀의 제조 및 전기화학적 특성 평가

제작된 전극은 14 pi 크기의 디스크 타입으로 뚫은 후, 2016 코인하프셀의 bottom에 welding한 후, 전극의 수분제거를 위해 vacuum oven에서 110°C, 1시간동안 진공건조시킨다. 코인하프셀은 수분이 1ppm이하로 제어되는 글로브 박스 안에서 제작되었다. 제조된 코인하프셀의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 WonATech WBCS 3000에서 충전 및 방전실험을 실시하였다. 충전(실리콘 음극에 리튬을 삽입하는 과정)은 정전류 조건하에서 C/20의 속도로 0.005 V까지 진행하였으며, 방전(실리콘 음극에서 리튬을 탈리시키는 과정)은 정전류 조건하에서 C/20의 속도로 2.0V까지 진행하였다.

## 2.3. 고온저장 특성평가

만충전 상태 (Fully lithiated state, State of Charge, SOC 100)의 실리콘 음극의 자가방전 특성을 평가하기 위하여 충전상태의 코인셀을 고온(60°C)에서 10일 동안 저장하는 실험을 수행하였다. 저장기간 동안 코인셀의 개방회로전압 (Open Circuit Voltage, OCV)을 측정하여 만충전상태의 실리콘으로부터 리튬이 탈리되는 정도 (자가방전)를 평가하였다. 또한 10일 동안 60°C에서 저장된 코인셀의 용량유지율 (Capacity retention)을 평가하였다.

## 2.4. 열 특성 평가

만충전상태의 실리콘 음극과 전해액 사이의 열반응

성을 평가하기 위하여 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry, DSC, Mettler-Toledo, Geneva, Switzerland)를 사용하였다. 코인셀을 해체하여 실리콘 음극을 얻은 후, 잔류 전해액을 제거하기 위하여 dimethyl carbonate (DMC)용매로 세척하였다. 세척된 전극을 건조한 후, 만충전상태의 실리콘 음극물질질을 구리집전체로부터 얻어내어 hermetic high-pressure stainless steel pan (TA, USA)에 옮겨 담은 후, 실리콘 음극물질의 40wt%에 해당하는 전해액을 넣는다. gold coated seal로 pan을 덮은 후, 최종적으로 커버를 덮어 실링한다. 열분석은 질소 분위기 하에 heating rate 10°C/min로 30~400°C 온도 범위에서 실시하였다.

## 2.5. Attenuated total reflectance Fouriertransform infrared (ATR-FTIR) 분석

ATR-FTIR spectroscopy를 이용하여 실리콘 음극표면의 피막구조를 분석하고자 하였다. 코인셀 해체는 글로브 박스에서 진행하였으며, 해체된 셀로부터 얻어낸 실리콘 음극으로부터 잔류 전해액을 제거하기 위하여 DMC용매로 세척하였다. 이렇게 세척된 전극을 건조한 후, 질소분위기 하에서 실리콘 음극표면에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 얻었다.

## 2.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석

코인셀 해체는 글로브 박스에서 진행하였으며, 해체된 셀로부터 얻어낸 실리콘 음극으로부터 잔류 전해액을 제거하기 위하여 DMC용매로 세척하였다. 이렇게 세척된 전극을 건조한 후, 폴리에틸렌이 코팅된 알루미늄 파우치에 실링하여 XPS 분석기기로 이동시켜 실리콘 음극표면이 공기에 노출되는 것을 최소화하여 측정하였다. 실리콘 활물질 표면의 화학구조 변화를 관찰하고자 XPS (MultiLab 2000, Thermo Fisher, UK)분석을 실시하였다. X-ray source로는 Al K $\alpha$ ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )를 사용하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 실리콘 음극의 고온저장 특성

만충전 상태의 실리콘 음극의 고온저장특성을 평가하기 위하여 만충전된 코인셀을 60°C에서 10일간 저장하며 개방회로전압 (Open circuit voltage, OCV)을 측정하였다. 개방회로전압이란 외부부하 혹은 외부회로가 접속되어 있지 않은 어떤 장치의 두 단자 사이의 전위차이다. 고온에서 만충전 상태의 코인셀을 저장하면 자가방전 (self-discharge)에 의해 실리콘 음극의 OCV가 증가되는 현상이 나타나게 된다. 이는 만충전된 실리콘 음극으로부터 리튬이온이 탈리되어

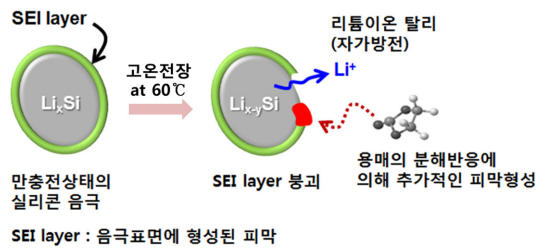


Fig. 3. Schematic illustration for SEI break-down and delithiation of  $\text{Li}_x\text{Si}$  when stored at  $60^\circ\text{C}$ .

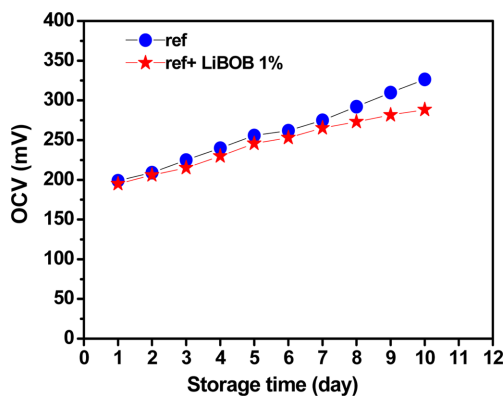


Fig. 4. OCV change of fully lithiated Si anodes at  $60^\circ\text{C}$ .

지기 때문이다. 이러한 자가방전은 전류나 전압이 가해지지 않은 상태에서 실리콘 음극표면에서 전해질의 화학적 분해반응에 의해 실리콘 음극내의 리튬이온과 전자를 소모하기 때문이다.<sup>2)</sup> 만충전 상태의 실리콘 음극표면에서의 전해질의 화학적 분해반응에 대한 메커니즘은 Fig. 3에 나타내었다. 만충전 상태의 실리콘 음극의 자가방전 특성을 평가하기 위하여  $60^\circ\text{C}$  고온저장 기간에 따라 OCV변화를 측정된 결과, Fig. 4와 같았다. 기준전해액을 사용한 만충전 상태의 실리콘 음극의 경우,  $60^\circ\text{C}$  10일 저장이후, OCV가 199 mV에서 326 mV로 127 mV 전압이 상승하였으나, LiBOB 첨가제를 도입한 전해액을 사용한 경우에는 실리콘 음극의 OCV가 195 mV에서 288 mV로 93 mV의 낮은 전압상승을 보였다. 이는  $60^\circ\text{C}$  저장 동안 실리콘 음극활물질 내에 삽입되어 있던 리튬이 Fig. 3에서와 같이 전해액과의 화학적 부반응에 의해 탈리되어 가역적인 용량감소를 초래하는 문제를 LiBOB 첨가제에 의해 형성된 피막이 효과적으로 억제하고 있다는 것을 의미한다. LiBOB에 의한 피막형성여부는 첫 사이클에서의  $dQ/dV$  그래프로부터 확인할 수 있었다. (Fig. 5) 기준전해액의 경우, 약 0.8 V에서 전해액의 환원분해반응에 의한 피크가 나타났으나 LiBOB 첨가제

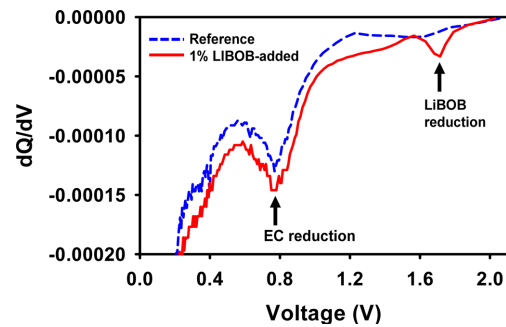


Fig. 5.  $dQ/dV$  graph of Si anodes at precycle.

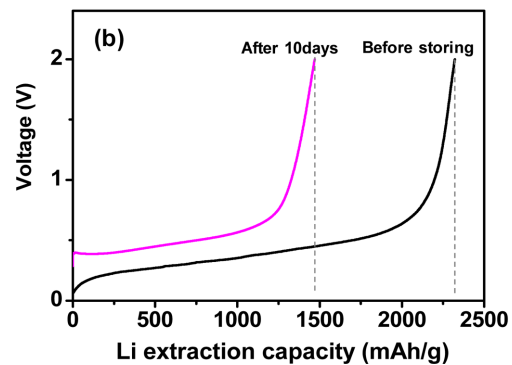
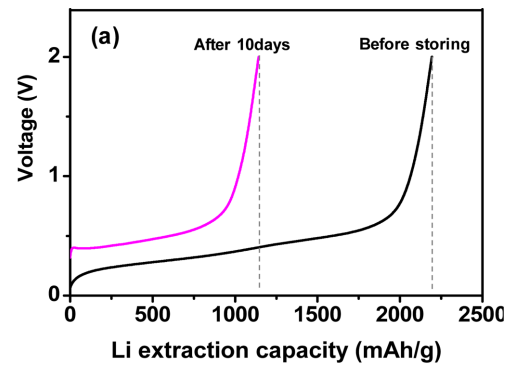


Fig. 6. Li extraction capacity of fully lithiated Si anodes before and after storing at  $60^\circ\text{C}$ . (a) reference electrolyte, (b) 1% LiBOB-added electrolyte.

를 도입한 전해액의 경우에는 1.7 V의 높은 전위에서 LiBOB의 환원분해반응에 의한 피크가 관찰되었다. 이는 LiBOB이 기준전해액 성분들 (EC, DEC,  $\text{LiPF}_6$ )보다 먼저 환원분해하여 실리콘 음극활물질 표면에 SEI층을 생성시킴을 의미한다.

Fig. 6은  $60^\circ\text{C}$  10일 저장 전과 후의 LiBOB 첨가제 도입에 의한 만충전 상태인 실리콘 음극의 방전용

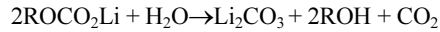
량을 비교한 그래프이다. 기준 전해액의 경우, 60°C 저장전의 실리콘의 방전용량은 2200 mAh/g ( $\text{Li}_{2.2}\text{Si}$ )이었으며 60°C에서 10일 저장한 후에는 1126 mAh/g ( $\text{Li}_{1.1}\text{Si}$ )으로 용량유지율이 51%였다. 방전용량의 감소는 실리콘 음극활물질 내에 삽입되어 있던 리튬이 Fig. 3과 같이 자가방전 (피막붕괴→전해액과의 추가적인 분해반응에 의한 가역용량인 리튬소모)에 의해 탈리되었기 때문이다. 이에 비하여 LiBOB 1% 첨가된 전해액의 경우, 고온저장 10일 후 방전 용량은 1474 mAh/g ( $\text{Li}_{1.47}\text{Si}$ )으로 기준 전해액보다 63.5%의 높은 방전용량 유지특성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 LiBOB 첨가제에 의하여 형성된 SEI가 리튬을 포함한 활성 실리콘 음극활물질을 60°C 저장동안에 효과적으로 보호하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. 실리콘 음극표면에 형성되는 SEI구조

Fig. 7은 기준전해액과 LiBOB이 포함된 전해액을 사용한 실리콘 음극 표면의 첫 사이클링 후의 ATR분석결과이다. Fig. 7(b)는 기준전해액을 사용한 경우, 실리콘 음극 표면에 형성된 SEI의 화학구조를 보여주고 있다. 기준전해액의 경우, EC의 환원반응에 의해 형성된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1512, 1560, 1418, 871  $\text{cm}^{-1}$ )와 Lithium alkyl carbonate ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) (1608, 1650, 1676  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>3,14</sup> 관련 피크가 주로 관찰되었다.  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 은 EC에 의한 전기화학적 환원 반응에 의한 단일 전자 반응에 의해 실리콘 음극표면에 형성 되어지고, 안정적인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 아래의 2가지 반응에 의해 형성되어질 수 있다.<sup>10,11</sup>

(1) 리튬이온과 함께 EC의 전기화학적 환원 반응:  
 $\text{EC} + 2\text{e}^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$

(2) 수분과  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 와의 화학적인 반응:



그 외에 Si-O-Si 결합 (1100~1000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{LiPF}_6$  염의 분해산물인 P-F, P-OH, P-O-C 결합(766, 819, 928, 986  $\text{cm}^{-1}$ ), alkyl phosphate (788  $\text{cm}^{-1}$ )가 실리콘 음극 표면 SEI의 구성성분으로 관찰되었다.<sup>5)</sup> 1% LiBOB을 첨가한 전해액의 경우, EC의 환원분해반응에 의한 분해물인  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 카보네이트 성분 대신에  $\text{BOB}^-$  음이온의 환원분해물로 형성된 lithium oxalate (1661, 1330, 787  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>6)</sup>와 B-O-C 결합과 O-C-C 결합으로 구성되어있는 화합물(1204  $\text{cm}^{-1}$ )등이 SEI의 주요성분으로 관찰되었다.<sup>12)</sup> (Fig. 7(c))

Fig. 8은 실리콘 음극표면의 피막구조를 분석한 C1s와 B1s XPS 결과를 보여주고 있다. 기준전해액에서 사이클링된 실리콘 음극과는 달리 LiBOB첨가제를 사용한 경우, semicarbonate와 관련되는 강한 피크가 289 eV<sup>9,13)</sup>에서 보였다. 이는 LiBOB 첨가제가 실리콘 음극표면에서 첫 충전반응시 환원분해하여 Fig. 8(b)의 inset에서 보여주는 것과 같이 oxalate 그룹을 포함하는 화합물이 SEI의 주성분으로 생성된다는 것을 의미한다. B1s XPS 스펙트럼은 LiBOB 첨가제에 의해 실리콘 음극표면에 B-O계 화합물이 형성되는 것을 보여주고 있다. 이로부터 LiBOB에 의한 SEI layer는 oxalate와 전자부족원소인 B를 포함하는 구조임을 예측할 수 있다.

### 3.3. 실리콘 음극의 열안정성 평가

Fig. 9는 전해액을 포함하는 만충전된(state of charge(SOC)=100%) 실리콘의 열특성을 보여주는 DSC 그래프이다. 보고된 문헌에 따르면 첫 번째 발열

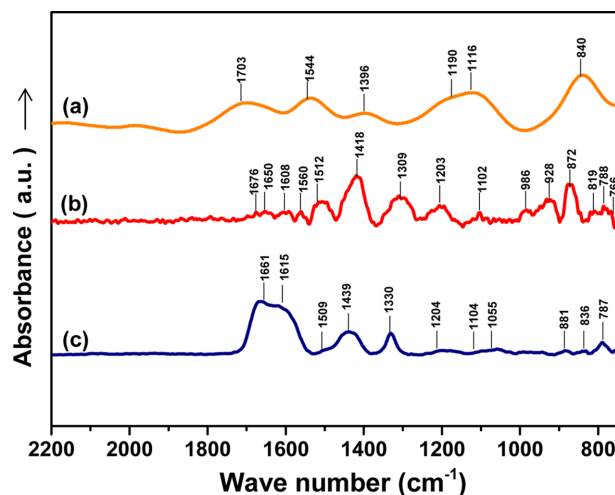


Fig. 7. ATR-FTIR spectra of Si anodes surface (a) before cycling and after cycled in (b) reference electrolyte, (c) 1% LiBOB-added electrolyte.

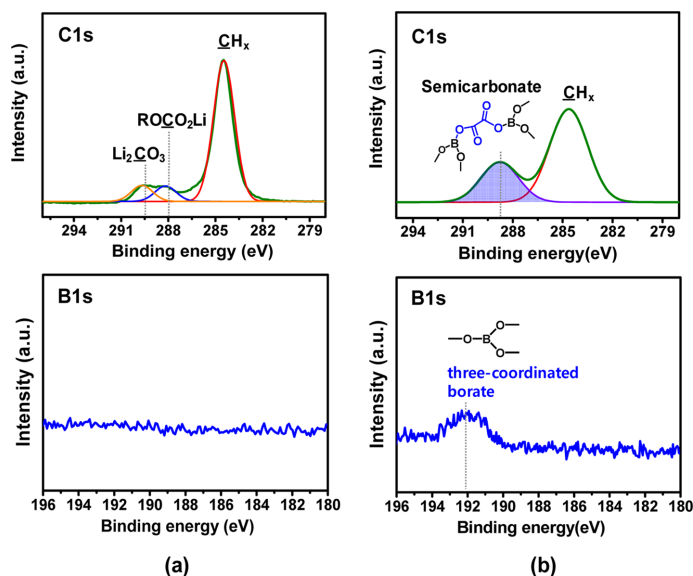


Fig. 8. C1s and B1s XPS spectra of Si anodes cycled in (a) reference electrolyte, (b) 1% LiBOB-added electrolyte.

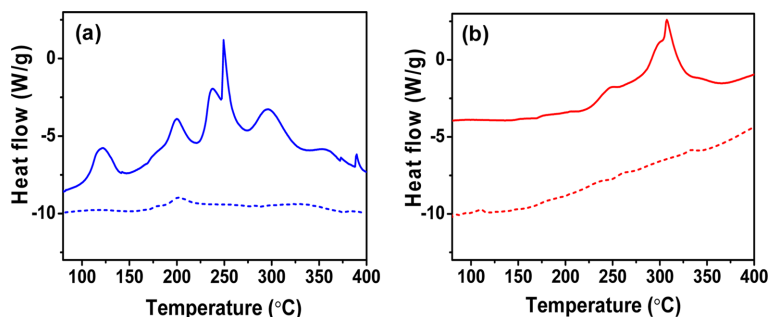
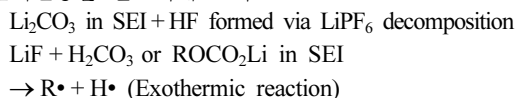


Fig. 9. DSC heating curves of fully lithiated Si anodes in presence of the electrolyte. (a) reference electrolyte, (b) 1% LiBOB-added electrolyte. Dashed line: in absence of the electrolyte, solid line: in presence of the electrolyte.

피크는 음극 표면에 형성된 SEI와 전해액간의 발열분해 반응에 의한 것이라고 볼 수 있다.<sup>5,14,15</sup> 좀 더 자세하게 살펴보면 SEI layer의 주요 구성성분 중의 하나인 리튬카보네이트 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )가 아래와 같이 HF 공격에 의해  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 를 생성하게 되고 생성된  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 이 높은 온도에서 화학결합이 끊어지면서 외부로 열을 방출하기 때문으로 생각됩니다. 이러한 발열반응시 생성된 활성라디칼들( $\text{R}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ )은 주변은 유기물 (유기용매 등)을 공격하여 지속적인 발열연쇄반응을 일으키게 된다.



기존전해액을 사용한 실리콘음극은 80°C부터 발열분해반응을 일으키기 시작하여 120°C 부근에서 첫 번

째 강한 발열피크를 보였다. 이와는 달리 LiBOB 첨가제를 사용한 실리콘 음극은 SEI와 관련되는 발열피크를 보이지 않았다. (Fig. 9(b)) LiBOB첨가제를 사용한 전해액의 경우, 실리콘 음극표면에 LiBOB의 환원 분해에 의한 SEI layer가 형성되며 이 SEI는 Fig. 10과 같은 구조를 가지는 것으로 XPS결과로부터 예측할 수 있다. 전자부족원소인 B(붕소)는 Fig. 10의 모델그림에서와 같이 전해액 내의 음이온 종들 (HF의  $\text{F}^-$ 와 리튬염의  $\text{PF}_6^-$ )과 선택적으로 Lewis acid (붕소)-Lewis base (음이온) interaction을 하여 음이온 중의 하나인  $\text{F}^-$ 가 음극의 피막과 반응하는 것으로 효과적으로 억제해주는 기능을 하게 된다. 이러한  $\text{F}^-$ 음이온의 안정화는 음극피막의 구조변성을 최소화하여 고온에서 SEI의 발열분해반응을 일으키지 않도록 할 것이다. 이러한 이유로 LiBOB을 포함하는 전해액을 사용



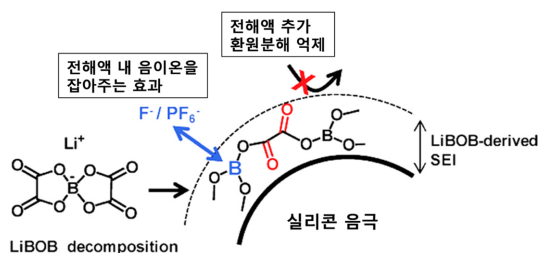


Fig. 10. Schematic drawing of the function of LiBOB-derived SEI on the Si anode.

하는 경우, EC분해에 의해 형성되는 성분이 SEI layer에 포함되어있더라도 발열분해가 관찰되지 않은 것으로 생각된다.

기준전해액을 사용한 실리콘 음극의 경우, 두 번째 발열피크가 170°C온도에서 220°C 영역에서 나타났으며 이 발열피크는 전해액과  $\text{LiPF}_6$ 의 열 분해에 의한 부산물과의 반응에 의한 것이다.<sup>2,5)</sup> 220~270°C까지의 발열피크는 고온에서 상 변화된  $\text{Li}_x\text{Si}$ 와 전해액과의 분해 반응에 의한 것으로 생각되어진다.<sup>16)</sup> 마지막으로 300°C부근에서의 발열은 전해액 성분 및 crosslinked PAA-CMC 바인더와 리튬을 포함하는 실리콘 음극간의 열분해 반응으로부터 기인된다.<sup>5)</sup> 기준 전해액을 사용한 경우와는 달리 1% LiBOB를 첨가한 경우, 실리콘 음극표면의 SEI층이 고온에서 실리콘 음극활물질 표면을 효과적으로 보호하여 200°C이상의 고온에서의 다양한 발열분해반응을 효과적으로 억제하였음을 확인할 수 있었다. (Fig. 9(b))

#### 4. 결 론

LiBOB 첨가제는 리튬 이차전지의 음극활물질로 고려되고 있는 실리콘 음극의 60°C 저장조건 하에서 만충전된 실리콘으로부터 리튬이 탈리되는 현상을 효과적으로 억제하였다. 또한 LiBOB첨가제를 사용한 경우, 만충전 실리콘 음극의 발열개시온도가 120°C에서 250°C으로 지연되었으며, 열특성 평가온도 영역에서의 발열량이 크게 감소하였다. 이는 LiBOB첨가제가 실리콘 음극표면에 카보네이트계 용매에 의한 피막이 아니라 LiBOB에 의한 피막을 형성하여 실리콘 음극의 고온저장 특성 및 열안정성을 향상시켰기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 지식경제부와 에너지기술평가원의 전자정보 디바이스 산업원천 기술개발사업의 3.6 Ah급 원통형 리튬이차전지 기술개발 과제(과제번호 K1002176)의 연구비 지원을 받아 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

#### References

1. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, *J. Power Sources*, **208**, 210-224 (2012).
2. J. -K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries* (2010).
3. H. Maleki and J. N. Howard, *J. Power Sources*, **137**, 117-127 (2004).
4. M. N. Richard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2068-2077 (1999).
5. I. A. Profatlova, T. Langer, J. P. Badillo, A. Schmitz, H. Orthner, H. Wiggers, S. Passerini, and M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A657-A663 (2012).
6. N.-S. Choi, K. H. Yew, H. Kim, and S.-S. Kim, *J. Power Sources*, **172**, 404-409 (2007).
7. E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, and D. B. Tow, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3482-3486 (1998).
8. I. A. Profatlova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini, and M. Winter, *J. Power Sources*, **222**, 140-149 (2013).
9. B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, and J. Cho, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **51**, 8762-8767 (2012).
10. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611-1620 (1987).
11. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603-611 (1994).
12. E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, and D. Aurbach, *Thermochim. Acta*, **457**, 64-69 (2007).
13. S.-Y. Ha, J.-G. Han, Y.-M. Song, M.-J. Chun, S.-I. Han, W.-C. Shin, and N.-S. Choi, *Electrochim. Acta*, **104**, 170-174 (2013).
14. U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, *J. Power Sources*, **163**, 1003-1039 (2007).
15. N.-S. Choi, I. A. Profatlova, S.-S. Kim, and E.-H. Song, *Thermochim. Acta*, **480**, 10-14 (2008).
16. Y. Wang, and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2188-A2191 (2006).