



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월11일
(11) 등록번호 10-2288569
(24) 등록일자 2021년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/52 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0011173
(22) 출원일자 2020년01월30일
심사청구일자 2020년01월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2017010776 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이규태
서울특별시 서초구 서운로 200, 114동 2401호(서초동, 롯데캐슬클래식아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 11 항

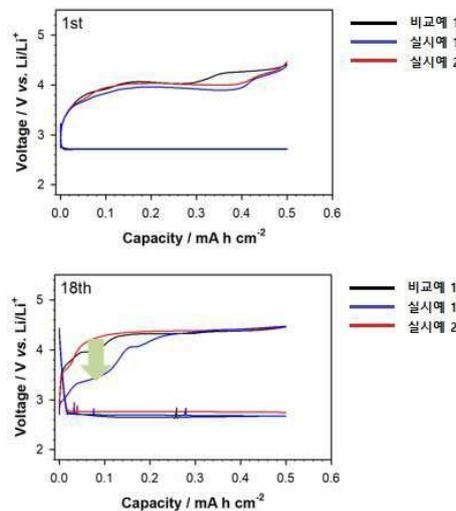
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 리튬 공기 전지 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 공기 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 공기 전지 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 공기 전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물을 제공한다.

대표도 - 도3



- | | |
|--|--|
| <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0569</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/52</i> (2013.01)
 <i>H01M 2300/0028</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 박찬현
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 남희범
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 최가영
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 구동호
 서울특별시 관악구 낙성대역8길 50-4, 302호(봉천동)</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
 KR1020140065712 A*
 KR1020170034313 A*
 KR1020170028676 A
 KR1020080017473 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> |
|--|--|

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711098084
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	공기양극의 표면반응 강화형 탈용매력이 우수한 이온성 전해질 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 염;

글라임계 유기용매;

이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 수분 제거 기능성 첨가제; 및

퍼플루오로카본계 화합물을 포함하는 산소 용해도 향상 기능성 첨가제;를 포함하고,

상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것이고,

상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)를 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수분 제거 기능성 첨가제는,

트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine), 비스(트리메틸실릴)아민 (Bis(trimethylsilyl)amine) 및 트리메틸실릴 아이소시아네이트 (Trimethylsilyl isocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 퍼플루오로카본계 화합물은, 퍼플루오로옥틸 브로마이드 (Perfluorooctyl bromide, Perflubron), 퍼플루오

로헥산 (Perfluorohexane), 퍼플루오로퍼하이드로페난트렌 (Perfluoroperhydrophenanthrene), 퍼플루오로데칼린 (Perfluorodecalin) 및 퍼플루오로디메틸사이클로헥산 (Perfluorodimethylcyclohexane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은,

LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M인 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중,

0.01 중량% 내지 15 중량%로 포함되는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

기능성 첨가제는, HF 제거 기능성 첨가제를 더 포함하고,

상기 HF 제거 기능성 첨가제는, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트(Tris(trimethylsilyl) phosphate), 플루오로 에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate) 및 트리메틸실릴 이소 싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

청구항 13

산소를 양극 활물질로 사용하는 공기 양극;

리튬 금속을 포함하는 음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 형성되는 이온 투과성 분리막; 및

제1항의 전해질 조성물;을 포함하는,

리튬 공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 공기 전지 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 전지는 휴대용 전자 제품의 전원으로 상업적 성공을 거두었을 뿐만 아니라, 전동공구용 전원 시장에도 성공적으로 진출하였으며, 향후 전기 자동차 및 전력 저장용 시장으로 본격적인 확대를 추진하고 있다.

[0004] 그러나, 현재 리튬 이온 전지의 용량은 한계에 다다르고 있다는 의견이 지배적이며, 이에 따라 새로운 전기화학적 반응 메커니즘을 가진 고용량 리튬 전지에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0005] 이에 따라 다양한 차세대 리튬 전지에 관한 연구가 진행되고 있으며, 이 중, 현재 가장 높은 용량을 구현할 수 있는 것은 리튬 공기 이차 전지이다. 리튬 공기 이차 전지는 양극 활물질로 공기(산소)를 사용하기 때문에 전이 금속 산화물을 사용하는 리튬 이온 전지의 수배에 달하는 높은 용량을 구현할 수 있으며, 이론적으로 매우 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[0006] 그러나, 리튬 공기 전지의 경우 대기 즉, 공기 중에 포함된 수분과 기체(CO₂)에 의해 부반응이 심화되는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 공기 중에 포함된 수분에 의한 부반응을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 전지 내 산소 전달을 용이하게 하여 과전압을 억제할 수 있는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 및 이를 사용한 리튬 공기 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물을 제공한다.
- [0012] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 수분 제거 기능성 첨가제; 퍼플루오로카본계 화합물을 포함하는 산소 용해도 향상 기능성 첨가제; 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물은, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS), 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine), 비스(트리메틸실릴)아민 (Bis(trimethylsilyl)amine) 및 트리메틸실릴 아이소시아네이트 (Trimethylsilyl isocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 퍼플루오로카본계 화합물은, 퍼플루오로옥틸 브로마이드 (Perfluorooctyl bromide, Perflubron), 퍼플루오로헥산 (Perfluorohexane), 퍼플루오로퍼하이드로페난트렌 (Perfluoroperhydrophenanthrene), 퍼플루오로데칼린 (Perfluorodecalin) 및 퍼플루오로디메틸사이클로헥산 (Perfluorodimethylcyclohexane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI, LiTFSI, LiSO_3CF_3 , LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTfOP, LiPO_2F_2 , LiCl, LiBr, LiI, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 기능성 첨가제는, HF 제거 기능성 첨가제를 더 포함하고, 상기 HF 제거 기능성 첨가제는, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트(Tris(trimethylsilyl) phosphate), 플루오로에틸렌 카보네이트 (Fluoroethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate) 및 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은, 산소를 양극 활물질로 사용하는 공기 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 형성되는 이온 투과성 분리막; 및 상기 전해질 조성물;을 포함하는, 리튬 공기 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 리튬 공기 전지용 전해질 조성물은, 기능성 첨가제를 포함함으로써, 공기 양극으로부터 유입되는 수분을 제거하여 수분에 의한 부반응을 줄일 수 있으며, 전지 내 산소 전달을 용이하게 하여 과전압을 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 공기 전지는, 전기 화학적 성능이 향상된 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은, TMSNCS의 수분 첨가에 따른 반응 메커니즘을 나타낸 것이다.
- 도 2는, TMSNCS의 수분 유무에 따른 ¹H-NMR 측정 결과이다.
- 도 3은, 수분의 흐름이 있는 조건 (humid O₂ condition)에서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전해질 조성물을 사용한 셀의 용량 전압 그래프이다.
- 도 4는, 수분의 흐름이 제어된 조건 (pure O₂ condition)에서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전해질 조성물을 사용한 셀의 용량 전압 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0032] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 이하, 본 발명의 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 공기 전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 글라임계 유기용매; 및 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 리튬 공기 전지용 전해질 조성물은, 수분 제거 기능성 첨가제, 산소 용해도 향상 기능성 첨가제와 같은 기능성 첨가제를 포함함으로써, 공기 양극으로부터 유입되는 수분을 제거하여 수분과의 부반응을 억제하고, 산소 용해도를 높여 전지 내 산소 전달을 용이하게 함으로써 과전압을 억제하는 효과가 있다.
- [0037] 일례로, 상기 수분에 의한 부반응은 양극 반응에 의한 생성물인 과산화리튬과 수분과의 반응일 수 있으며, 과산화리튬이 수분과 반응하여 다른 물질로 변환 시 리튬 이온이 상실되어 전지의 수명이 짧아지는 문제점이 생길 수 있다.
- [0039] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 수분 제거 기능성 첨가제; 퍼플루오로카본계 화합물을 포함하는 산소 용해도 향상 기능성 첨가제; 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 이소시아네이트(isocyanate)기는, -N=C=O 구조를 갖는 작용기를 의미하고, 상기 이소싸이오시아네이트(isothiocyanate)기는, -N=C=S 구조를 갖는 작용기를 의미한다.
- [0041] 상기 이소시아네이트기는 물(H₂O)과 반응하여 -NH-COOH가 포함된 화합물을 형성할 수 있고, 상기 이소싸이오시아네이트기는 물(H₂O)과 반응하여 -NH-CSOH가 포함된 화합물을 형성할 수 있다. 이를 통해, 이소시아네이트기 또는 이소싸이오시아네이트기를 갖는 화합물은 유입되는 수분을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 실릴아민(silylamine)기는, 실릴기의 Si와 아민기의 N 사이의 결합이 존재하는 화합물을 의미할 수 있다.

- [0043] 상기 실릴아민기를 갖는 화합물이 물과 반응할 경우, Si와 N 사이의 결합이 끊어지면서, R-Si-OH 형태의 생성물과 H-N=R, H-NR₂, H-NHR 또는 NH₃ 형태의 생성물들이 형성될 수 있다. 따라서, 실릴아민기를 갖는 화합물은 유입되는 수분을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0045] 일 실시형태에 따르면, 상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0046] 바람직하게는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0047] 만일, 상기 수분 제거 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우 전해질 내 유입되는 수분을 제거하지 못할 수 있고, 상기 수분 제거 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우 리튬 금속에서의 반응성으로 인해 가역적 리튬 이온의 양이 감소할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 수분 제거 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 내로 존재시 전지의 초기 쿨롱 효율이 최대화 될 수 있다.
- [0050] 일 실시형태에 따르면, 상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0052] 만일, 상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우 전해질 내 산소 용해도가 낮아져 과전압이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우 전해질 내 용해되지 않을 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 따르면, 이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물은, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS), 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine), 비스(트리메틸실릴)아민 (Bis(trimethylsilyl)amine) 및 트리메틸실릴 아이소시아네이트 (Trimethylsilyl isocyanate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 일례로, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트는, 화합물 내 이소싸이오시아네이트기와 실릴아민기를 동시에 가지고 있으므로, 소량의 첨가만으로도 높은 수분 제거 효과를 얻을 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (Tris(trimethylsilyl) phosphite), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (Tris(trimethylsilyl) phosphate) 또는 이들을 더 포함할 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 퍼플루오로카본계 화합물은, 퍼플루오로옥틸 브로마이드 (Perfluorooctyl bromide, Perflubron), 퍼플루오로헥산 (Perfluorohexane), 퍼플루오로페하이드로페난트렌 (Perfluoroperhydrophenanthrene), 퍼플루오로데칼린 (Perfluorodecalin) 및 퍼플루오로디메틸사이클로헥산 (Perfluorodimethylcyclohexane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 퍼플루오로카본계 화합물은, 산소 용해도가 높아 전해질 조성물 내 산소 전달을 용이하게 하고 가역 반응을 증가시켜 전지의 과전압을 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 리튬 염은, 용해도나 이온 전도도가 우수하여 이차 전지의 작동 과정에서 저항이 적게 발생하며, 고농도의 리튬 염을 사용할 경우 환원안정성이 높은 음이온의 개체수가 증가하여 리튬 금속과 전해질 사이의 상호 작용을 감소시켜 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M인 것일 수 있다.

- [0064] 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 전해질 조성물의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우, 전해질 조성물의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 디메틸에테르, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 글라임계 유기용매는, 상기 리튬 금속 공기 전지용 전해질 조성물 중, 70 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 80 중량% 내지 90 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 글라임계 유기 용매는, 전지의 충방전 과정에서 환원 등에 의한 분해가 최소화될 수 있는 효과가 있다.
- [0071] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0072] 바람직하게는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.1 중량% 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0073] 만일, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 수분 제거 기능 및 산소 전달 향상 기능이 저하되어 전지의 전기 화학적 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 전해질 조성물의 점도가 증가하고 이온 이동성이 저하될 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 기능성 첨가제는, HF 제거 기능성 첨가제를 더 포함하고, 상기 HF 제거 기능성 첨가제는, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트(Tris(trimethylsilyl) phosphate), 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate) 및 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트(Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 상기 HF 제거 기능성 첨가제는, HF 제거를 통해 전극 계면의 손상을 방지함으로써, 전지의 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0078] 본 발명의 다른 측면은, 산소를 양극 활물질로 사용하는 공기 양극; 리튬 금속을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 형성되는 이온 투과성 분리막; 및 상기 전해질 조성물;을 포함하는, 리튬 공기 전지를 제공한다.
- [0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 공기 양극은 전류 집전체 및 공기극층을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 집전체로는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti), 스테인리스 등을 사용할 수 있다. 상기 집전체의 형상으로는 박 형상, 판 형상, 메쉬(또는 그리드) 형상, 폼(또는 스펀지) 형상 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 공기극층은 도전재, 촉매 및 바인더 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 탄소계 물질, 금속분말, 금속 섬유 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 탄소계 물질로는 다공질 구조를 가지고 큰 비표면적을 가지는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 또한, 상기 금속 분말 및 금속 섬유로는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속을 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 촉매는 상기 도전재에 담지되어 공기극 표면에 형성된 과산화리튬(Li₂O₂)등의 분해를 도와주는 역할을 하며, 사산화삼코발트(Co₃O₄), 이산화망간(MnO₂), 이산화세륨(CeO₂), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 삼산화이철(Fe₂O₃), 사산화삼철(Fe₃O₄), 일산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 페로브스카이트(perovskite)계 촉매 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 바인더는 공기극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 공기극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드와 헥사플

로로프로필렌 공중합체 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있다.

[0085] 상기 분리막은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 고분자계열의 분리막 또는 유리섬유와 같은 세라믹계열의 분리막을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0087] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0088] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0090] <실시예 1>

[0091] 리튬 염(1M LiTFSI), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 용매 및 0.1 중량%의 트리메틸실릴 이소시아니오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)를 혼합하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0093] <실시예 2>

[0094] 리튬 염(1M LiTFSI), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 용매, 0.1 중량%의 트리메틸실릴 이소시아니오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS) 및 0.5 중량%의 퍼플루오로옥틸 브로마이드 (Perfluorooctyl bromide, Perflubron)를 혼합하여 전해질 조성물을 제조하였다.

[0096] <비교예 1>

[0097] 리튬 염(1M LiTFSI)이 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 용매에 용해된 전해질 조성물을 준비하였다.

[0099] <실험예 1> TMSNCS 첨가제의 수분 제거력 평가

[0100] 1. ¹H-NMR 평가

[0101] 수분 제거 기능성 첨가제인 TMSNCS의 수분 유무에 따른 반응 메커니즘을 확인하기 위해, 수분이 없는 조건(300 μl TMSNCS)과 수분이 있는 조건(200 μl TMSNCS + 100 μl H₂O)에서의 TMSNCS의 ¹H-NMR을 측정하였다.

[0103] 도 1은, TMSNCS의 수분 첨가에 따른 반응 메커니즘을 나타낸 것이다.

[0104] 도 1을 참조하며, TMSNCS에 수분 첨가 시, 수분(H₂O)은 TMSNCS의 이소시아니오시아네이트기 및 TMSNCS의 실릴-아민 결합 부위에서 반응하는 메커니즘을 모두 가질 수 있음을 확인할 수 있다.

[0105] 도 2는, TMSNCS의 수분 유무에 따른 ¹H-NMR 측정 결과이다.

[0106] 도 2를 참조하면, 수분 존재 시, 수분(H₂O)이 TMSNCS의 이소시아니오시아네이트기와 반응하여 생성되는 생성물과 TMSNCS의 실릴아민기의 Si-N 결합 부위와 반응하여 생성된 생성물의 ¹H-NMR이 각각 확인되는 것을 알 수 있다.

[0107] 이를 통해, 수분 제거 기능성 첨가제인 TMSNCS는 효과적으로 수분을 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0109] 2. TMSNCS 함량에 따른 수분 제거력 평가

[0110] 리튬 염(1M LiTFSI)이 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 용매에 용해된 전해질에 TMSNCS의 함량을 달리하여 수분 제거력을 평가하였다.

[0111] 리튬 염(1M LiTFSI)이 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 용매에 용해된 전해질을 Baseline으로 하여 TMSNCS의 함량을 달리한 전해질 조성물을 제조한 뒤, 각 전해질 조성물에 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm의 수분을 임의로 첨가하여 40분간 stirring 과정을 거친 후 수분 잔존량을 측정하였다.

[0113] 표 1은, TMSNCS의 함량에 따른 수분 잔존량을 측정한 결과이다.

표 1

[0114]

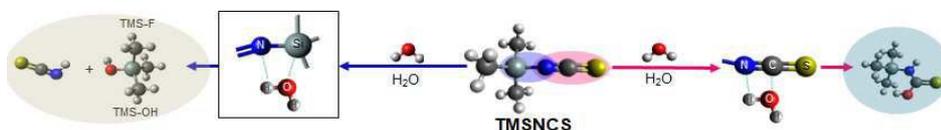
	Baseline	0.5 wt%	1.0 wt%	3.0 wt%	5.0 wt%
제조 후	32.6	10.8	11.4	10.2	11.2
100ppm	267.4	52.7	11.7	10.2	10.5
200ppm	382.7	150.8	14.3	13.7	11.1

300ppm	499.6	302.9	72.6	11.9	10.7
500ppm	756.8	564.7	318.4	14.4	10.2
1000ppm	1168.2	1004.0	733.2	35.3	11.5
2000ppm	2197.1	1995.3	1778.2	674.3	111.2

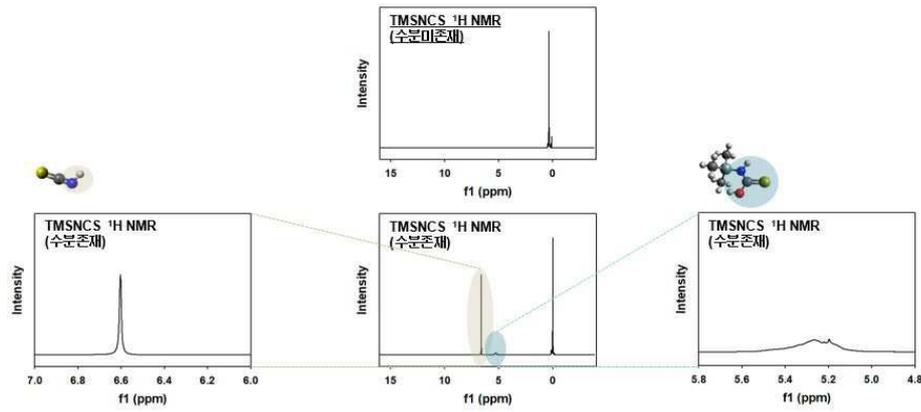
- [0115] 표 1을 참조하면, TMSNCS의 함량이 증가할수록, 수분 제거력이 증가하는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0117] <실험예 2> 기능성 첨가제 유무에 따른 과전압 특성 평가
- [0118] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전해질 조성물을 사용한 셀에서의 과전압 특성을 평가하였다.
- [0119] 셀의 구성 및 실험 조건은 하기와 같다.
- [0120] Cell 타입 : Swagelok type, closed cell
- [0121] 음극 : Li metal (700 μm, 11 pi)
- [0122] 양극 : active : PTFE 바인더 = 9 : 1 (9 pi)
- [0123] 분리막 : GF/F (12 pi)
- [0124] 전해질 용량 : 50 μL
- [0125] 전류밀도 : 0.05 mAcm⁻² (62.5 mAg⁻¹)
- [0126] 이용 용량 : 0.5 mAhcm⁻²
- [0128] 도 3은, 수분의 흐름이 있는 조건 (humid O₂ condition)에서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전해질 조성물을 사용한 셀의 용량 전압 그래프이다.
- [0129] 도 3을 참조하면, 수분의 흐름이 있는 조건에서 실시예 1 및 실시예 2 전해질 조성물을 사용한 경우에 여러 사이클 이후에도 과전압이 억제되는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 특히, 실시예 2의 경우 과전압이 현저히 감소되었는데, 이는 수분 제거 기능성 첨가제를 통한 수분 제거 효과 및 산소 용해도 향상 기능성 첨가제를 통한 가역 반응 증가 효과에 따른 것이다.
- [0132] 도 4는, 수분의 흐름이 제어된 조건 (pure O₂ condition)에서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전해질 조성물을 사용한 셀의 용량 전압 그래프이다.
- [0133] 도 4를 참조하면, 수분의 흐름이 제어된 조건에서는 실시예 2 전해질 조성물을 사용한 경우에 여러 사이클 이후에도 과전압이 억제되는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 이는, 전해질 조성물에 포함된 산소 용해도 향상 기능성 첨가제를 통해 전지 내 산소 전달이 용이해짐에 따른 결과이다.
- [0136] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

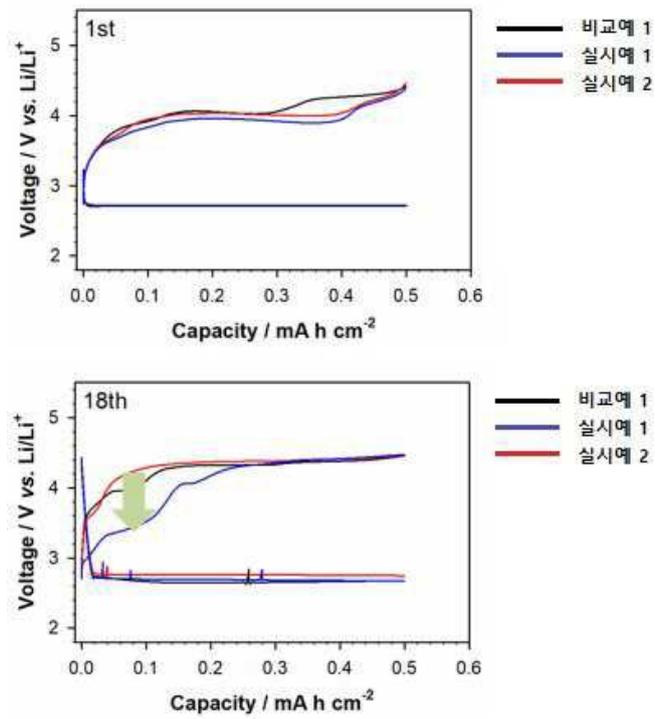
도면1



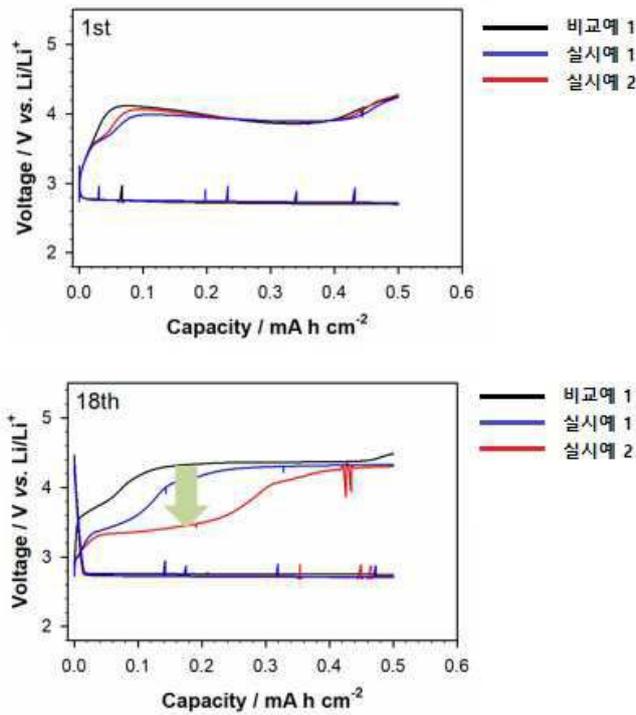
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

리튬 염;

글라임계 유기용매;

이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 수분 제거 기능성 첨가제; 및

퍼플루오로카본계 화합물을 포함하는 산소 용해도 향상 기능성 첨가제;를 포함하고,

상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제는, 상기 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함되는 것이고,

상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)를 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.

【변경후】

리튬 염;

글라임계 유기용매;

이소시아네이트기, 이소싸이오시아네이트기 및 실릴아민기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 수분 제거 기능성 첨가제; 및

퍼플루오로카본계 화합물을 포함하는 산소 용해도 향상 기능성 첨가제;를 포함하고,

상기 산소 용해도 향상 기능성 첨가제는, 리튬 공기 전지용 전해질 조성물 중, 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함

되는 것이고,

상기 수분 제거 기능성 첨가제는, 트리메틸실릴 이소싸이오시아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMSNCS)를 포함하는 것인,

리튬 공기 전지용 전해질 조성물.