



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0095458
(43) 공개일자 2025년06월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-0058602</p> <p>(22) 출원일자 2024년05월02일
심사청구일자 2024년05월02일</p> <p>(30) 우선권주장
1020230186020 2023년12월19일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
아주대학교산학협력단
경기도 수원시 영통구 월드컵로 206 (원천동)</p> <p>(72) 발명자
곽원진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이현욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인리채</p> |
|---|--|

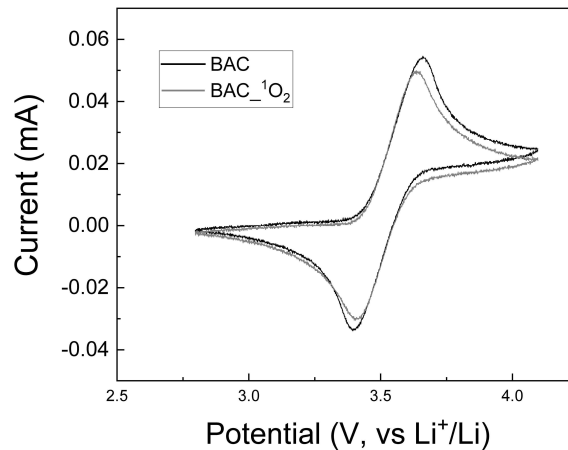
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 공기 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 공기 이차 전지

(57) 요약

예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액은 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제, 유기 용매 및 리튬 염을 포함한다. 이에 따라, 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 포함하는 리튬 공기 이차 전지의 수명 특성이 향상된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

서성은

경기도 수원시 영통구 영통로514번길 53 (영통동,
영통 센트럴파크뷰)

황지원

서울특별시 강남구 삼성로 150, 202동 701호 (대치
동, 한보미도맨션)

최명수

경기도 수원시 영통구 중부대로 315-5 (원천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190540
과제번호	2021R1C1C1004598
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고출력 액상 전극 계면 제어를 통한 차세대 이차전지 급속 충전 기술 개발
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167676
과제번호	2021R1F1A1061297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	비대칭 고리성 알렌 전구체의 합성
과제수행기관명	아주대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366034
과제번호	2021R1A6A1A10044950
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	기초과학연구소
과제수행기관명	아주대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345361344
과제번호	2022수소연료전지-002
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학혁신지원
연구과제명	수소연료전지 혁신인재양성사업(아주대학교)
과제수행기관명	수소연료전지 혁신인재양성사업(아주대학교)
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345375522
과제번호	00285390
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	아주대학교 램프(LAMP) 사업단
과제수행기관명	아주대학교 산학협력단
연구기간	2023.12.01 ~ 2024.03.31

명세서

청구범위

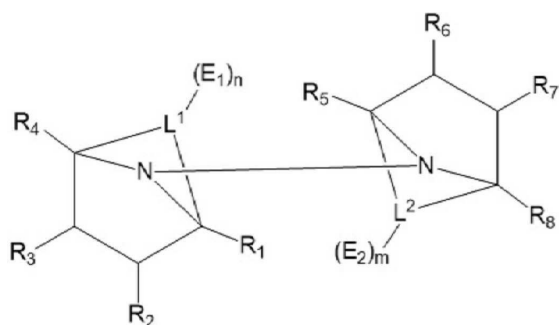
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제;

유기 용매; 및

리튬 염을 포함하는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액:

[화학식 1]



(화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고,

n 및 m 은 각각 독립적으로 L^1 및 L^2 의 탄소수에 대응하는 수이며 $(E_1)_n$ 및 $(E_2)_m$ 은 각각 독립적으로 n 및 m 의 수만큼의 E_1 및 E_2 의 치환기를 의미하고,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , E_1 및 E_2 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 하이드록시기, 니트릴기, 페닐기, 피리디닐기, 할로젠, 카보닐기(=O), $-N(R_9)_2$, $-COOR_{10}$ 또는 $-SO_2R_{11}$ 이고,

R_9 , R_{10} 및 R_{11} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기인, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

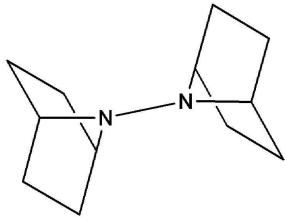
청구항 3

청구항 1에 있어서, 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 모두 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기인, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액:

[화학식 2]



청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 유기 용매는 카보네이트계 유기용매, 에스테르계 유기 용매, 에테르계 유기 용매, 케톤계 유기 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 유기 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제는 상기 유기 용매에 대해 10mM 내지 0.5M의 농도로 포함되는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 염은 LiTFSI, LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFOB, LiDFOB, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 염은 상기 유기 용매에 대해 0.5M 내지 3M의 농도로 포함되는, 리튬 공기 이차 전지용 전해액.

청구항 9

반복 적층된 양극 및 음극을 포함하는 전극 조립체; 및

상기 전극 조립체를 함침시키는 청구항 1에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 포함하는, 리튬 공기 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 리튬 공기 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 공기 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 용매 및 전해질 염을 포함하는 리튬 공기 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 공기 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자 기기의 동력원으

로 널리 적용되고 있다. 이차 전지 중, 리튬 이차 전지는 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높고, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 양극, 음극 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해액을 포함할 수 있다. 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 상기 전극 조립체 및 상기 전해액을 수용하는 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.

[0005] 리튬 공기 이차 전지는 공기 중 산소를 환물질로 사용하여 에너지 밀도가 3,200Wh/kg로 높지만, 높은 충전 전압에서 전해질 및 전극의 분해가 일어날 수 있다. 이에 따라, 낮은 충전 전위를 유도할 수 있는 산화-환원 매개체를 전해질 첨가제로 사용할 수 있다.

[0006] 다만, 산화-환원 매개체는 전지 충방전 중 발생하는 일중항산소(1O_2)에 의해 분해될 수 있다. 따라서, 리튬 공기 이차 전지의 수명 특성을 향상시키기 위해서는, 일중항산소에 대해 높은 화학적 안정성을 갖는 산화-환원 매개체를 개발할 필요가 있다.

[0007]

발명의 내용

해결하려는 과제

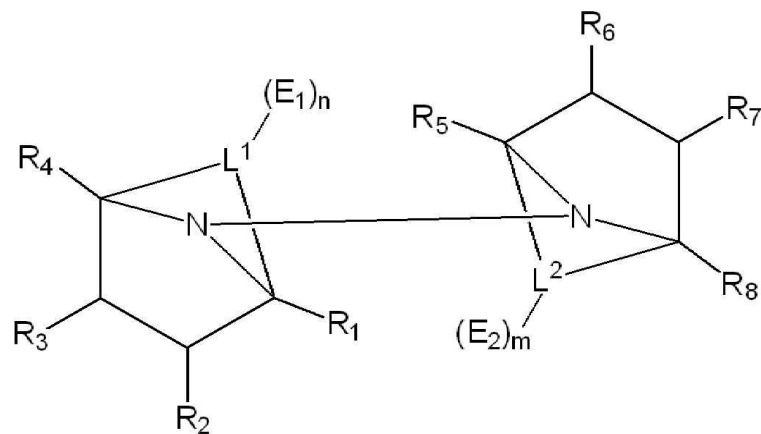
[0008] 본 개시의 일 과제는 향상된 수명 특성을 갖는 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[0009] 본 개시의 일 과제는 향상된 수명 특성을 갖는 리튬 공기 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제; 유기 용매; 및 리튬 염을 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

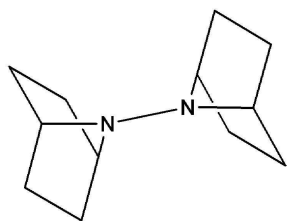
[0014] 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고,

[0015] n 및 m은 각각 독립적으로 L^1 및 L^2 의 탄소수에 대응하는 수이며 $(E_1)_n$ 및 $(E_2)_m$ 은 각각 독립적으로 n 및 m의 수만큼의 E_1 및 E_2 의 치환기를 의미하고,

[0016] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , E_1 및 E_2 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 하이드록시기, 니트릴기, 페닐기, 피리디닐기, 할로젠, 카보닐기($=O$), $-N(R_9)_2$, $-COOR_{10}$ 또는 $-SO_2R_{11}$ 이고,

[0017] R_9 , R_{10} 및 R_{11} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

- [0018] 일부 실시예들에 있어서, 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기일 수 있다.
- [0019] 일부 실시예들에 있어서, 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 모두 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기일 수 있다.
- [0020] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] [화학식 2]



- [0022]
- [0023] 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 카보네이트계 유기용매, 에스테르계 유기 용매, 에테르계 유기 용매, 케톤계 유기 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 유기 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 일부 실시예들에 있어서, 상기 첨가제는 상기 유기 용매에 대해 10mM 내지 0.5M의 농도로 포함될 수 있다.
- [0025] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 염은 LiTFSI, LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 염은 상기 유기 용매에 대해 0.5M 내지 3M의 농도로 포함될 수 있다.
- [0027] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지는 반복 적층된 양극 및 음극을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 상기 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액은 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제를 포함하므로, 수명 특성이 향상된 리튬 공기 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0030] 예를 들면, 상기 화합물은 일중항산소(1O_2)의 친전자성 공격에 의한 C-H 활성화가 일어나기 어려운 구조를 갖고 있으므로, 장기간 충방전 시에도 낮은 충전 전위를 유도하는 산화-환원 매개체로서의 기능을 유지할 수 있다.
- [0031] 상기 전해액은 전기 자동차, 배터리 충전소, 그 외 배터리를 이용하는 태양광 발전, 풍력 발전 등 녹색 기술 분야에서 널리 적용될 수 있다. 또한, 상기 리튬 공기 이차 전지는 대기 오염 및 온실 가스 방출을 억제하여 기후 변화를 방지하기 위한 친환경(eco-friendly) 전기 자동차(Electric Vehicle), 하이브리드 자동차(hybrid vehicle) 등에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 실시예 1에 따른 리튬 공기 이차 전지에 대해 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 측정을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 비교예 1에 따른 리튬 공기 이차 전지에 대해 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 측정을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 비교예 2에 따른 리튬 공기 이차 전지에 대해 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 측정을 수행한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 리튬 공기 이차 전지에 대해 충방전 전압 변화를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액은 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제, 유기 용매 및 리튬 염을 포함할 수 있다.
- [0035] 또한, 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지는 반복 적층된 양극 및 음극을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 상기 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 포함할 수 있다.
- [0036] 이에 따라, 리튬 공기 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 "A-계 화합물"은 작용기 A를 포함하는 화합물 및 그 화합물의 유도체를 의미할 수 있다.
- [0038] 이하 구체적인 구현예들 및 도면을 참고하여, 본 개시의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 이는 예시적인 것에 불과하고 본 개시가 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.

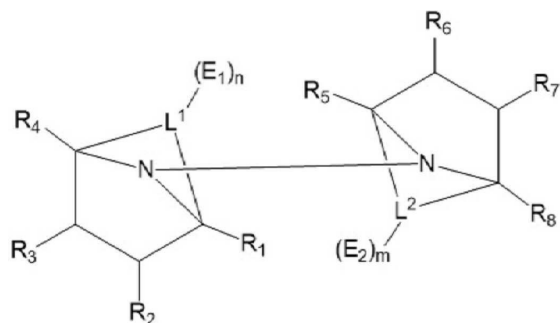
[0040] <리튬 공기 이차 전지용 전해액>

- [0041] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액(이하, 전해액으로 약칭될 수 있다)은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제, 유기 용매 및 리튬 염을 포함할 수 있다.
- [0042] 이하, 본 개시의 구성 요소들에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0043] 첨가제

- [0044] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0045] [화학식 1]

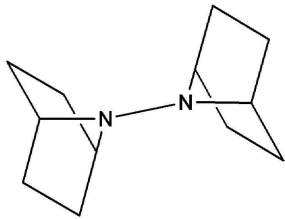


- [0046]
- [0047] 화학식 1 중, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기일 수 있고,
- [0048] n 및 m 은 각각 독립적으로 L^1 및 L^2 의 탄소수에 대응하는 수이며 $(E_1)_n$ 및 $(E_2)_m$ 은 각각 독립적으로 n 및 m 의 수만큼의 E_1 및 E_2 의 치환기를 의미하고,
- [0049] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, E_1$ 및 E_2 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 하이드록시기, 니트릴기, 페닐기, 피리디닐기, 할로젠, 카보닐기($=O$), $-N(R_9)_2$, $-COOR_{10}$ 또는 $-SO_2R_{11}$ 일 수 있고,
- [0050] R_9, R_{10} 및 R_{11} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.
- [0051] 일부 실시예들에 있어서, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기일 수 있다.
- [0052] 일부 실시예들에 있어서, L^1 및 L^2 는 모두 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기일 수 있고, 예를 들면, L^1 및 L^2 는 모두 에틸렌기 또는 프로필렌기일 수 있다.

[0053] 일부 실시예들에 있어서, L^1 및 L^2 이 모두 탄소수 2의 알킬렌기일 때 n 과 m 은 모두 2이고, E_1 및 E_2 가 각각 2개 존재한다. 이 경우 n 개가 존재하는 E_1 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 하이드록시기, 니트릴기, 페닐기, 피리디닐기, 할로젠, 카보닐기($=O$), $-N(R_9)_2$, $-COOR_{10}$ 또는 $-SO_2R_{11}$ 일 수 있으며, E_2 도 동일하다.

[0054] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 포함하는 첨가제가 리튬 공기 이차 전지용 전해액에 포함되는 경우, 상기 화합물 내 질소 원자에 직접 연결된 탄소 원자(알파 탄소)는 3차 탄소일 수 있다. 이 화합물은 두 고리를 연결하는 탄소 원자인 다리목(bridgehead)을 포함하는 이중고리 구조로, 일곱 개 이하의 탄소 원자를 포함하는 고리의 이중 결합이 다리목 탄소에 형성될 수 없다는 Bredt의 규칙을 준수한다.

[0058] 이에 따라, 입체 구조상 일중항산소(1O_2)의 친전자성 공격에 의한 C-H 활성화가 일어나기 위한 활성화 에너지가 높으므로, 상기 화합물은 일중항산소에 의해 쉽게 분해되지 않을 수 있고, 상기 첨가제의 일중항산소에 대한 화학적 안정성이 향상될 수 있다.

[0059] 따라서, 상기 첨가제는 장기간 충방전 시에도 낮은 충전 전위를 유도하는 산화-환원 매개체로서의 기능을 유지할 수 있고, 리튬 공기 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0060] 일부 실시예들에 있어서, 상기 첨가제는 상기 유기 용매에 대해 10mM 내지 0.5M의 농도로 포함될 수 있고, 예를 들면, 20mM 내지 0.4M, 30mM 내지 0.3M, 40mM 내지 0.2M, 또는 50mM 내지 100mM의 농도로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 상기 첨가제의 일중항산소에 대한 화학적 안정성이 향상되고, 장기간 충방전 시에도 산화-환원 매개체로서의 기능을 유지할 수 있다.

[0062] 유기 용매 및 리튬 염

[0063] 예를 들면, 상기 유기 용매는 상기 리튬 염 및 상기 첨가제에 대해 충분한 용해도를 가지며, 리튬 공기 이차 전지 내에서 반응성을 갖지 않는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0065] 예를 들면, 상기 카보네이트계 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[0066] 예를 들면, 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC; dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(EMC; ethyl methyl carbonate), 디에틸카보네이트(DEC; diethyl carbonate), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸프로필카보네이트(ethyl propyl carbonate), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate) 등을 포함할 수 있다.

[0067] 예를 들면, 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트(EC; ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(PC; propylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 등을 포함할 수 있다.

[0068] 예를 들면, 상기 에스테르계 용매는 메틸 아세테이트(MA; methyl acetate), 에틸 아세테이트(EA; ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-PA; n-propyl acetate), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(DMEA; 1,1-dimethylethyl acetate), 메틸프로피오네이트(MP; methyl propionate), 에틸프로피오네이트(EP; ethyl

propionate), 감마-부티로락톤(GBL; γ -butyrolacton), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone) 및 카프로락톤(caprolactone) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0069] 예를 들면, 상기 에테르계 용매는 디부틸에테르(dibutyl ether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TEGDME; tetraethylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DEGDME; diethylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(DEGDME; diethylene glycol diethyl ether), 디에틸렌글리콜 부틸메틸에테르(diethylene glycol butyl methyl ether), 디에틸렌글리콜 디부틸에테르(diethylene glycol dibutyl ether), 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르(diethylene glycol ethyl methyl ether), 트리에틸렌글리콜 부틸메틸에테르(triethylene glycol butyl methyl ether), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 테트라히드로퓨란(THF; tetrahydrofuran) 및 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0070] 예를 들면, 상기 케톤계 용매는 시클로헥사논(cyclohexanone)을 포함할 수 있다.

[0071] 예를 들면, 상기 알코올계 용매는 에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0072] 예를 들면, 상기 비양성자성 용매는 니트릴계 용매, 아미드계 용매(예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드) 및 디옥솔란계 용매(예를 들어, 1,3-디옥솔란), 설포란(sulfolane)계 용매, 설폭사이드계 용매(예를 들어, 디메틸설폭사이드) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0073] 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 에테르계 유기 용매, 아미드계 용매 및 설폭사이드계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0074] 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해액은 리튬 염을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 리튬 염은 Li^+X^- 로 표현되며, 예를 들면, 상기 리튬 염의 음이온(X^-)으로서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 예시할 수 있다.

[0076] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 염은 LiTFSI , LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFOB , 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 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0077] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 염은 LiTFSI , LiPF_6 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0078] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 염은 상기 유기 용매에 대해 0.5M 내지 3M, 0.6M 내지 2.5M, 0.7M 내지 2M, 또는 0.8M 내지 1.5M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 농도 범위 내에서, 리튬 공기 이차 전지의 수명 특성이 보다 향상될 수 있다.

[0079] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지는 반복 적층된 양극 및 음극을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 상술한 실시예들에 따른 리튬 공기 이차 전지용 전해액을 포함할 수 있다.

[0080] 예를 들면, 상기 양극은 다공질 탄소를 포함할 수 있고, 상기 음극은 리튬 금속을 포함할 수 있지만, 양극 및 음극에 포함될 수 있는 성분은 당해 기술분야에서 취급되는 것이라면 이에 한정되지 않고 사용될 수 있다.

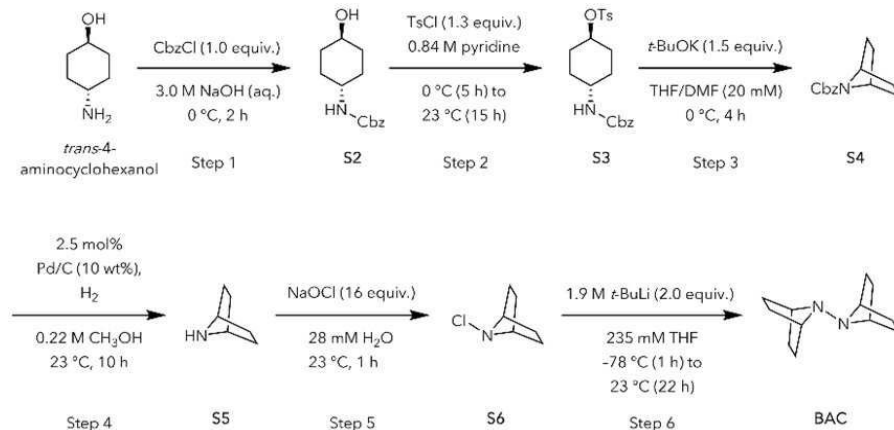
[0081] 예를 들면, 양극 및 음극 사이에 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 유리섬유 여과지, 다공성 고분자 필름 또는 다공성 부직포를 포함할 수 있지만, 당해 기술분야에서 취급되는 것이라면 이에 한정되지 않고 분리막의 성분으로서 사용될 수 있다.

[0083] 이하에서는, 구체적인 실험예들을 참조하여 본 개시의 실시예들에 대해 추가적으로 설명한다. 실험예에 포함된 실시예 및 비교예들은 본 개시를 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 개시의 범

주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

<제조예>

(1) 첨가제 I(7,7'-디아자-7,7'-비(비시클로[2.2.1]헵탄), BAC)의 합성에



단계 1: trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥사놀(S2)의 합성

건조한 250 mL 원형 바닥 플라스크에 자석 교반 바와 물 80 mL에 용해된 trans-4-아미노시클로헥사놀(11.5 g, 0.100 mol), 3.0 M 수산화나트륨 수용액(35.0 mL)을 넣었다. 플라스크를 0℃까지 냉각한 후, 벤질클로로포메이트(17.4 g, 0.102 mol)를 반응 혼합물에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 0℃에서 2시간 동안 교반하였고, 물과 디클로로메탄으로 추출한 후, 유기층을 분리하고 진공에서 농축하였다. 이렇게 얻어진 갈색의 조생성물은 헥산(50 mL x 3)으로 세척하여 하얀색 고체의 trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥사놀(S2) 18.6 g (0.075 mol)을 얻었다 (75% 수율).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃ containing 0.03% (v/v) TMS): δ 7.39-7.27 (m, 5H), 5.08 (s, 2H), 4.63 (brs, 1H), 3.63-3.56 (brs, 1H), 3.50 (brs, 1H), 2.02 (m, 2H), 1.98-1.93 (m, 2H), 1.41-1.34 (m, 2H), 1.19 (m, 2H).

단계 2: trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥실 p-톨루엔설퍼네이트(S3)의 합성

건조한 100 mL 원형 바닥 플라스크에 자석 교반 바, trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥사놀 (S2, 11.2 g, 44.8 mmol)을 피리딘 45.0 mL에 용해시킨 후, 4-톨루엔설퍼닐 클로라이드(11.1 g, 58.2 mmol)를 0℃에서 넣었다. 반응 혼합물을 0℃에서 5시간 동안 교반한 후 23℃에서 15시간 동안 더 교반하였다.

이후 디클로로메탄(50 mL x 3)을 추가하고, 1.0 M 염산 수용액(50 mL x 3)과 염수 용액(50 mL x 3)으로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압 하에서 증발시켜 갈색 고체인 trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥실 p-톨루엔설퍼네이트(S3) 18.1 g (44.8 mmol)을 얻었다 (수율 100%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃ containing 0.03% (v/v) TMS): δ 7.80-7.75 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37-7.27 (m, 5H), 5.05 (s, 2H), 4.66 (brs, 1H), 4.41 (m, 1H), 3.54-3.40 (brs, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.02-1.87 (m, 4H), 1.63-1.53 (m, 2H), 1.19 (m, 2H).

단계 3: 벤질-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인-7-카복실레이트 (S4)의 합성

DMF와 THF(600 mL, 1:1 v/v) 혼합물에 용해된 trans-4-카보벤조옥시아미노시클로헥실 p-톨루엔설퍼네이트(S3, 5.00 g, 12.4 mmol) 용액에 0 °C에서 칼륨 터트-부톡사이드(2.09 g, 18.6 mmol)을 첨가하였다. 23 °C에서 4시간 동안 교반한 후, 생성된 용액을 염화암모늄(100 mL)으로 세척했다. 유기층은 디에틸 에테르(500 mL x 4)로 추출하여 분리하고, 염수 용액(500 mL x 4)으로 세척한 뒤, 황산나트륨으로 건조시켰다. 조 생성물을 플래시 컬

럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트: 헥산 = 1:20)로 정제하여 연노란색 오일 형태의 벤질-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인-7-카복실레이트(S4) 2.32 g (10.0 mmol)을 얻었다 (81% 수율).

[0099] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 7.41-7.28 (m, 5H), 5.11 (s, 2H), 4.30 (s, 2H), 1.77 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 1.42 (d, J = 7.5 Hz, 4H).

[0101] 단계 4: 7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인(S5)의 합성

[0102] 100 mL 원형 바닥 플라스크에 자석 교반 바와 메탄올(39.0 mL)에 용해된 벤질-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인-7-카복실레이트 (S4, 2.00 g, 8.65 mmol)를 넣었다. 용액에 2.5 mol% Pd/C(10 wt%, 225 mg, 0.211 mmol)를 추가하였다. 플라스크를 0°C에서 진공 상태로 만든 후 수소 가스로 세 번 퍼지하였고, 23°C에서 수소 가스가 들어 있는 이중층 풍선을 꽂은 채로 10시간 동안 강하게 교반하였다. 팔라듐 촉매를 Celite 패드를 사용한 깔때기를 통해 여과하고, Celite 패드를 메탄올(20 mL x 3)로 세척하였다. 여과액의 용매를 23 °C에서 증발시켜 노란 오일 형태의 7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인(S5) 565 mg (5.82 mmol)을 얻었다 (67% 수율).

[0103] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 4.18 (br, 1H), 2.19 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 1.63 (d, J = 8.0 Hz, 2H).

[0105] 단계 5: 7-클로로-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인(S6)의 합성

[0106] 100 mL 원형 바닥 플라스크에 자석 교반 바와 증류수(35.3 mL)에 용해된 7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인(S5, 240 mg, 2.47 mmol), 그리고 1.66 M 차아염소산나트륨(23.8 mL, 39.5 mmol)을 넣고 23 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 디클로로메탄(60 mL x 3)으로 추출하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 여과하고 감압 하에서 23 °C에서 증발시켜 노란 오일 형태의 7-클로로-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인(S6) 218 mg (1.66 mmol)을 얻었다 (67% 수율).

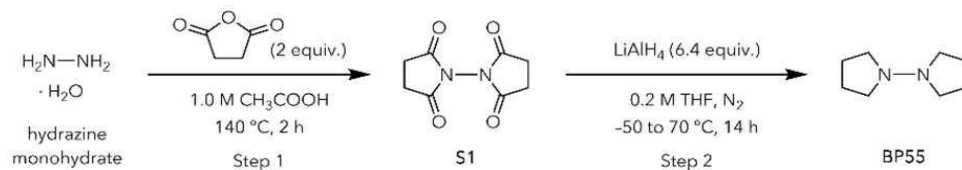
[0107] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 3.64 (m, 2H), 2.20-2.14 (m, 2H), 1.79-1.73 (m, 2H), 1.54-1.48 (m, 2H), 1.39-1.34 (m, 2H).

[0109] 단계 6: 첨가제 I(7,7'-디아자-7,7'-비(비시클로[2.2.1]헵탄))의 합성

[0110] 40 mL 바이알에 자석 교반 바, 7-클로로-7-아자바이시클로[2.2.1]헵테인 (S6, 467 mg, 3.55 mmol) 및 무수 THF(15.1 mL)를 질소 가스 하에서 넣고 -78 °C까지 냉각하였다. 용액에 1.66 M 터트-부틸리튬(2.15 mL)을 천천히 첨가하였다. -78 °C에서 1시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 23 °C까지 온도가 상승하도록 두었다. 22시간 후, 얻어진 반응 혼합물을 물(15 mL)로 처리하고 디에틸 에테르(15 mL x 3)로 추출하였다. 유기층은 염수 용액 (20 mL x 3)으로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시킨 후, 여과하고 감압 하에서 농축하였다. 조 생성물은 플래시 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트: 헥산 = 1:8)로 정제하여 흰색 고체 형태의 상기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 첨가제 I(BAC) 205 mg (1.07 mmol)을 얻었다 (60% 수율). 위에 언급된 정제 과정을 거친 후, BAC의 순도는 98.5% 이상이었다. 그리즈 및 알려지지 않은 화합물과 같은 미량의 불순물을 제거하여 순도를 높이기 위해, High-performance liquid chromatography (HPLC)가 필요하였다.

[0111] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 3.22 (td, J = 3.1, 1.5 Hz, 4H), 2.08-2.02 (m, 4H), 1.61-1.55 (m, 4H), 1.21 (dd, J = 6.9, 2.5 Hz, 4H), 1.14 (dd, J = 7.0, 2.5 Hz, 4H).

[0113] (2) 첨가제 II(1,1'-비피롤리딘, BP55)의 합성에



[0114]

[0115] 단계 1: 1,1'-비피롤리딘-2,2',5,5'-테트라온 (S1)의 합성

[0116] 건조한 40 mL 바이알에 자석 교반 바, 석신산무수물(1.01 g, 10.0 mmol) 및 1.0 M 초산(5.0 mL)을 넣었다. 바이알을 0℃까지 냉각한 후, 히드라진 수화물 (64-65% 히드라진, 0.25 g, 5.0 mmol)을 반응 혼합물에 추가하였다. 반응 바이알을 가열 블록으로 옮겨 140℃까지 온도를 상승시켰다. 2시간 동안 강하게 교반한 후, 생성된 용액을 23℃까지 냉각하였다. 조 생성물 용액은 포화 탄산수소나트륨 용액(15 mL x 3)으로 세척하고, 디클로로메탄(30 mL x 3)으로 추출하였다. 유기층은 염수 용액(30 mL)으로 세척하고 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압 하에서 증발시켜 1,1'-비피롤리딘-2,2',5,5'-테트라온 (S1) 358 mg (1.83 mmol)을 얻었다 (51% 수율).

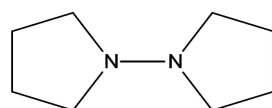
[0117] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 2.95 (s, 8H)

[0119] 단계 2: 1,1'-비피롤리딘 (BP55)의 합성

[0120] 자석 교반 바를 넣은 건조한 100 mL 원형 바닥 플라스크를 글러브박스 안으로 옮긴 후, 30분 동안 진공-아르곤-백필 사이클을 세 번 진행하였다. 플라스크에 리튬 알루미늄 하이드라이드(1.25 g, 32.9 mmol)를 넣고 Suba-Seal® 셉텀(septum)으로 밀봉하였다. 글러브박스에서 플라스크를 꺼낸 후, -50℃에서 1,1'-비피롤리딘-2,2',5,5'-테트라온 (S1, 1.00 g, 5.10 mmol)을 함유한 0.2 M 무수 THF 용액(26 mL)을 플라스크에 첨가하였다. -50℃에서 1시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 천천히 70℃까지 가열하여 14시간 동안 역류하에 교반하였다. 반응을 끝내기 위해, 0℃에서 15 wt% 수산화나트륨 용액 15 mL를 분할하여 반응 혼합물에 추가하였다(각 5 mL씩), 그 후 포화 수산화나트륨 용액(15 mL x 3)으로 씻었다. 유기층은 디클로로메탄(50 mL x 3)으로 추출하여 분리하고, 염수 용액(50 mL x 3)으로 세척한 뒤 진공에서 건조하였다. 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 첨가제 II (BP55)는 쿨겔로어 장치에서 110℃와 8 Torr에 이를 때까지 증류되었고 하얀색 오일 형태 92 mg (0.66 mmol)을 얻었다 (13% 수율).

[0121] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 2.81-2.76 (m, 1H), 1.82-1.78 (m, 1H)

[0122] [화학식 3]



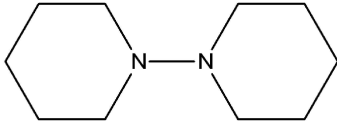
[0123]

[0125] (3) 첨가제 III(1,1'-비피페리딘, BP66)의 합성에

[0126] 건조한 100mL 원형 바닥 플라스크에 자석 교반 바, 피페리딘(2.55 g, 30.0 mmol), 질산은(255 mg, 1.50 mmol) 및 4.0 M 수산화나트륨 수용액(15 mL)을 0℃에서 넣어 15분간 교반하였고, 이후 1.5 M 과황산나트륨 수용액(20 mL)을 반응 혼합물에 추가하여 23℃에서 4시간 동안 교반하였다. 유기층을 에틸아세테이트(50 mL x 3)로 추출하여 분리하고, 황산 나트륨으로 건조했다. 조생성물은 플래시 크로마토그래피(에틸아세테이트: 헥산 = 1:4)로 정제하여 노란색 오일 형태의 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 첨가제 III(BP66) 847 mg (5.03 mmol)을 얻었다 (34% 수율).

[0127] ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 containing 0.03% (v/v) TMS): δ 2.69-2.64 (br, 8H), 1.64-1.55 (m, 8H), 1.35 (br, 4H).

[0128] [화학식 4]



[0129]

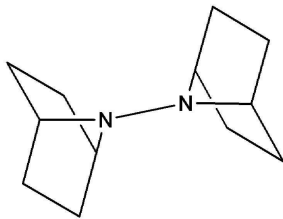
[0131] <실시에 및 비교예>

[0132] 실시예 1

[0133] (1) 전해액의 제조

[0134] 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)에 1M의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)를 용해시키고, 50mM의 첨가제 I(하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가짐)을 첨가하여 전해액을 제조하였다.

[0135] [화학식 2]



[0136]

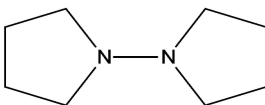
[0137] (2) 리튬 공기 이차 전지 샘플의 제조

[0138] 다공질 탄소인 Sigracet 39BB(SGL Carbon사 제조)로 구성된 양극(공기극) 및 리튬 금속을 포함하는 음극 사이에 분리막(Whatman 제, GF/F)을 삽입하여 적층체를 만들고, 상기 분리막에 상기 (1)에서 제조된 전해질을 주입하여 리튬 공기 이차 전지를 제조하였다.

[0140] 비교예 1

[0141] 50mM의 첨가제 I 대신 50mM의 첨가제 II(하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 가짐)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 공기 이차 전지를 제조하였다.

[0142] [화학식 3]

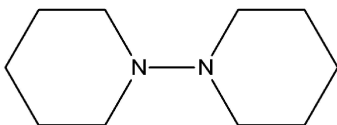


[0143]

[0145] 비교예 2

[0146] 50mM의 첨가제 I 대신 50mM의 첨가제 III(하기 화학식 4로 표시되는 구조를 가짐)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 공기 이차 전지를 제조하였다.

[0147] [화학식 4]



[0148]

[0150] <실험예>

[0151] **실험예 1: 전기화학적 특성 평가**

[0152] 실시예 및 비교예들의 리튬 공기 이차 전지를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 2V 내지 5V의 전압 범위에서 구동하여 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 측정하였다.

[0153] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 공기 이차 전지에 대한 사이클릭 볼타메트리 측정 결과를 각각 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0154] 도 1 내지 도 3에서 $\text{BAC-}^1\text{O}_2$, $\text{BP55-}^1\text{O}_2$ 및 $\text{BP66-}^1\text{O}_2$ 는 각각 BAC, BP55 및 BP66을 50 mM 포함한 전해질 (1 M LiTFSI, 0.5 mM TPP(meso-Tetraphenylporphyrin), 50 mM BAC, BP55 또는 BP66 / TEGDME) 을 산소가 30 cc/min 으로 공급되는 환경에서 525 nm 파장에 48 시간 노출시킨 후 사이클릭 볼타메트리를 측정한 결과이다.

[0155] 도 1을 참조하면, 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 첨가제 I은 일중항산소($^1\text{O}_2$)에 노출된 이후에도 전기화학적 활성이 유지되므로, 화학적 안정성이 높음을 알 수 있다.

[0156] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 화학식 1과는 상이한 구조를 갖는 화합물인 첨가제 II 또는 첨가제 III는 일중항산소($^1\text{O}_2$)에 노출되면 전기화학적 활성이 열화되므로, 화학적 안정성이 낮음을 알 수 있다.

[0158] **실험예 2: 충방전 전압 변화 평가**

[0159] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 공기 이차 전지를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 2V 내지 5V의 전압 범위에서 구동하여 충방전 전압 변화를 측정하였으며, 측정 결과를 도 4에 나타내었다.

[0160] 도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 리튬 공기 이차 전지에 대해 충방전 전압 변화를 측정한 그래프이다.

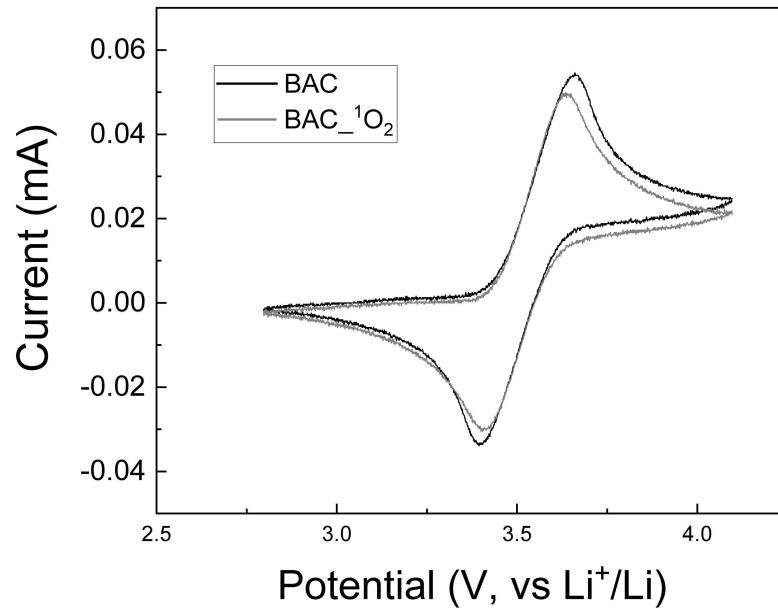
[0161] 도 4를 참조하면, 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 첨가제 I을 사용하여 제조된 실시예 1의 리튬 공기 이차 전지는 초기부터 20사이클 이후까지도 리튬 대비 4V 수준으로 낮은 충전 전압을 유지하므로, 장기 수명 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0162] 반면, 상기 화학식 1과는 상이한 구조를 갖는 화합물인 첨가제 II 또는 첨가제 III를 사용하여 제조된 비교예 1 및 2의 리튬 공기 이차 전지는 사이클 수가 증가함에 따라 과전압이 발생하므로, 상기 첨가제 II 및 첨가제 III가 산화-환원 매개체로서의 기능을 잃었음을 알 수 있다.

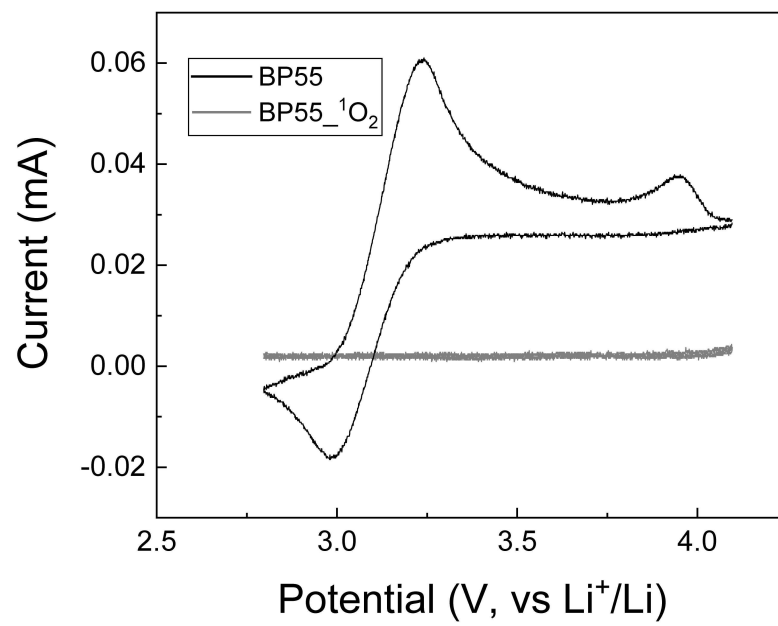
[0163] 위에서 설명된 내용은 단지 본 개시의 원리를 적용한 예시일 뿐이며, 본 개시의 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다른 구성이 더 포함될 수 있다.

도면

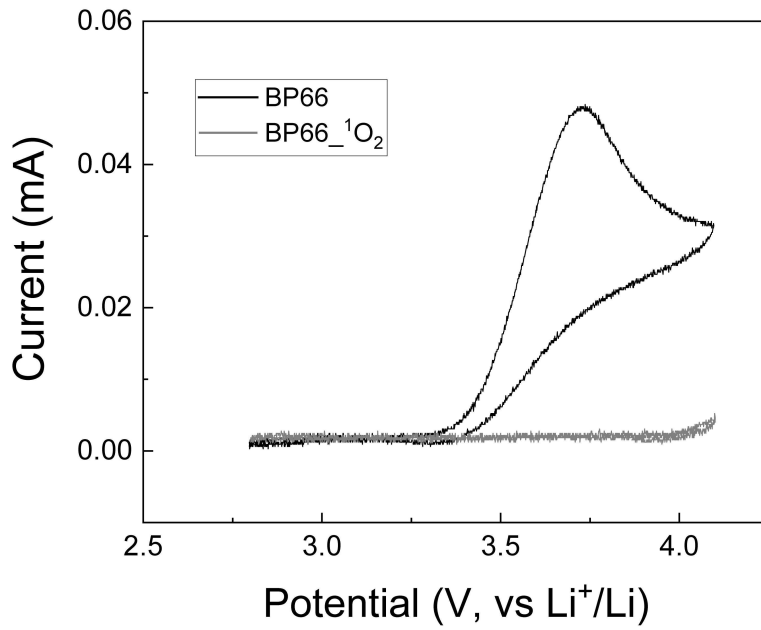
도면1



도면2



도면3



도면4

