



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 10/40 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월10일 10-0717162 2007년05월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7007563	(65) 공개번호	10-2001-0089642
(22) 출원일자	2001년06월15일	(43) 공개일자	2001년10월08일
심사청구일자	2004년10월05일		
번역문 제출일자	2001년06월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/009828	(87) 국제공개번호	WO 2000/38259
국제출원일자	1999년12월11일	국제공개일자	2000년06월29일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그라나다, 그루지야, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 인도, 아이슬랜드, 일본, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 타지키스탄, 이스라엘,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 19858925.5 1998년12월19일 독일(DE)

(73) 특허권자 술베이 플루오르 운트 데리바테 게엠베하
독일 데-30173 한노베르 한스-외클레르-알레 20

(72) 발명자 압켈,볼프강
독일65779켈크하임,타운스슈트라세74A

 파제노크,세르게이
독일65779켈크하임,암플라하스탄트56

 베젠하르트,유르겐
오스트리아A-8010그라츠,주세르탈캣세62

 빈터,마르틴

오스트리아A-8055자이에르스베르크슈타인갓세6

리이,라이스헨닝

오스트리아A-8010그라즈,레크바우얼스트라세8

(74) 대리인 특허법인 원전

(56) 선행기술조사문헌

일본 공개특허공보 특개평10-64584호(1998.03.06) * 국제특허 제97-44842호(1997.11.27) *

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 조준배

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 리튬 전지용 전해질 조성물과 그의 이용 및 리튬 전지의 안전성을 향상시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 안전성을 지닌 리튬 전지용 전해질 조성물에 관한 것이다. 상기 계는 적어도 일종의 리튬 함유 전도성 염 및 적어도 일종의 전해질 액체를 갖고 있다. 본 발명에 따른 상기 전해질 조성물은 부분 플루오르화된 적어도 하나의 다음 일반식(I) 아미드의 유효 함량을 포함하는 것을 특징으로 한다:



여기서, R¹은 하나 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 선형 C₁~C₆-알킬기이거나; 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 분기형 C₃~C₆-알킬기이거나; 또는 선형 C₁~C₆-알킬기 및/또는 분기형 C₃~C₆-알킬기로 단일 또는 다중으로 선택적으로 치환된 C₃~C₇-시클로알킬기이며, 여기서 시클로알킬 잔기 및/또는 선택적으로 치환된 선형 및/또는 분기형 알킬 잔기의 하나 또는 수 개의 수소 원자는 불소 원자에 의해 치환되어 있고; R² 및 R³은 각각 동일하거나 또는 다른 선형 C₁~C₆-알킬기, 분기형 C₃~C₆-알킬기 또는 C₃~C₇-시클로알킬기, 또는 R² 및 R³은 아미드 질소와 함께 포화된 5 또는 6원의 질소 함유 환을 형성하거나 또는 하나 또는 수 개의 추가적 N 및/또는 O 원자에 의해 4 내지 7원 환에 결합되어 있으며, 여기서 환 내에 존재하는 추가적 N 원자는 선택적으로 C₁~C₃-알킬로 포화되거나, 또한 환 탄소는 C₁~C₃-알킬을 가질 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

적어도 일종의 리튬 함유 전도성 염 및 적어도 일종의 전해질 액체를 가진 높은 안전성을 지닌 리튬 전지용 전해질 조성물에 있어서, 부분 플루오르화된 적어도 하나의 다음 일반식(I) 아미드의 유효 함량을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물:



여기서, R¹은 하나 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 선형 C₁~C₆-알킬기이거나; 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 분기형 C₃~C₆-알킬기이거나; 또는 선형 C₁~C₆-알킬기 및 분기형 C₃~C₆-알킬기 중 적

어도 하나로 단일 또는 다중으로 선택적으로 치환된 $C_3 \sim C_7$ -시클로알킬기이며, 여기서 시클로알킬 잔기, 선택적으로 치환된 선형 알킬 잔기 및 선택적으로 치환된 분기형 알킬 잔기 중 적어도 하나의 하나 또는 수 개의 수소 원자는 불소 원자에 의해 치환되어 있고;

R^2 및 R^3 은 각각 동일하거나 또는 다른 선형 $C_1 \sim C_6$ -알킬기, 분기형 $C_3 \sim C_6$ -알킬기 또는 $C_3 \sim C_7$ -시클로알킬기, 또는

R^2 및 R^3 은 아미드 질소와 함께 포화된 5 또는 6원의 질소 함유 환을 형성하거나 또는 하나 또는 수 개의 추가적 N원자 및 추가적 O원자 중 적어도 하나에 의해 4 내지 7원 환에 결합되어 있으며, 여기서 환 내에 존재하는 추가적 N원자는 선택적으로 $C_1 \sim C_3$ -알킬로 포화되거나, 또한 환 탄소는 $C_1 \sim C_3$ -알킬을 가질 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R^1 은 1~4 탄소 원자를 가진 부분- 또는 퍼플루오르화된 직쇄 알킬기거나 또는 3 또는 4 탄소 원자를 가진 부분- 또는 퍼플루오르화된 분기형 알킬기인 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, R^1 은 $n=1 \sim 6$, $m=1 \sim 13$ 인 조성 $C_nH_{2n+1-m}F_m$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, R^1 은 $n=1 \sim 4$, $m=1 \sim 9$ 인 조성 $C_nH_{2n+1-m}F_m$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 일반식(I)에서 잔기 R^2 와 R^3 은 같거나 또는 다른 선형 $C_1 \sim C_4$ -알킬 또는 분기형 $C_3 \sim C_4$ -알킬을 의미하는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 일반식(I)에서 잔기 R^2 와 R^3 은 직접 또는 추가적 N- 또는 O-원자를 통해 5 또는 6원환에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 일반식(I)의 아미드의 함량은 전체 전해질 조성물의 2~70체적%인 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 전해질 조성물은 적어도 일종의 일반식(I)의 아미드의 함량 외에 탄산염, 에스테르, 락톤 및 니트릴 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 전해질 조성물은 SO₂ 또는 CO₂로 포화되어 있는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 전해질 조성물은 막 형성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질 조성물.

청구항 11.

제1항에 의한 전해질 조성물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 높은 안전성을 가진 이차 리튬 전지.

청구항 12.

전해질로서 제1항에 의한 전해질 조성물이 사용되는 것을 특징으로 하는 이차 리튬 전지의 안전성을 향상시키는 방법.

청구항 13.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 높은 안전성을 가진 리튬 전지용 전해질 조성물과 그의 이용 및 리튬 전지의 안전성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

이동 전화, 랩탑 컴퓨터, 캠 코더 등과 같은 휴대형의 고가의 전자 장치의 시장이 매우 신속하게 성장하고 있다. 이들 장치의 적당한 전기 공급은 고 용량 및 가벼운 품질의 전류원을 필요로 한다. 환경 보호 및 경제성의 근거에서 완전히 압도적으로 이차의 재충전 가능한 전지가 사용되고 있다. 여기에는 실질적으로 세가지 시스템; 니켈-카드뮴, 니켈-수소화 금속 및 리튬 이온 전지가 경합하고 있다.

특히 위에서 마지막에 언급한 전지 시스템에 대한 더욱 흥미로운 분야는 전기 구동 자동차에 사용하는 것일 수 있다.

리튬 전지는 1994년에야 비로소 실제 공업적으로 시장에 출현되었지만, 그의 탁월한 성능(전력) 특성으로 인해 이미 큰 시장 점유율을 획득했다. 그러나 이차 리튬 전지의 이런 성공과정에도 불구하고 이 전지는 안전성의 관점에서 특정 요구들에 대해 더욱 개선될 필요가 있다는 것을 간과해서는 안될 것이다.

재충전 가능한 리튬 전지는 대체로 양극으로서 산화리튬과 금속 산화물로 구성된 화합물(예컨대 Li_xMnO₂ 및 Li_xCoO₂) 및 음극으로서 리튬 금속을 함유하는데, 리튬은 바람직하게는 흑연 또는 탄소 또는 흑연 섬유와의 삽입화합물로서 사용된다. 이런 전지의 이용에 관한 개괄은 K.Brandt에 개시되어 있다("고체 상태 이온학(Solid state ionics)" 69 (1994), 173~183, Elsevier Science B.V.).

높은 전도율을 달성하기 위한 전해질 액로서는 통상적 기술에 따라 바람직하게는 적어도 둘 또는 그 이상의 성분의 용제 혼합물이 사용된다. 그 혼합물은 극성에 의해 염에 매우 해리적으로 작용하는 적어도 일종의 강 극성 성분들을 함유해야

한다. 그런 극성 성분으로서는 일반적으로 탄산에틸 또는 탄산프로필렌이 사용된다. 이들 고 극성 용제는 비교적 점성이 높고, 대체로 비교적 높은 융점, 예컨대 탄산에틸의 경우 35°C를 갖는다. 따라서 낮은 사용 온도에서도 충분한 전도성을 보장하기 위해 일반적으로 일종 또는 수종의 저 점성 성분들을 "희석제"로서 추가로 첨가한다. 전형적인 희석제는 예컨대 1,2-디메톡시에탄, 탄산디메틸 또는 탄산디에틸이다. 보통 희석제는 전체 체적의 40~60%의 양으로 첨가된다. 이 희석 성분의 의심스러운 결점은 높은 휘발성 및 낮은 인화점에 있다. 그래서 1,2-디메톡시에탄은 비점 85°C, 인화점 -6°C 및 1.6~10.4체적%의 범위에 폭발한계를 갖고; 탄산디메틸에 대한 파라미터는 비점 90°C, 인화점 18°C이다. 이 "희석제"의 경우, 현재 등가의 대응 물질이 없다.

전해질 액이 전기 화학적 용도에 사용되고, 더욱 심각한 정도로 장애(단락, 과충전 등)가 발생할 경우에는 항상 발열이 생기기 때문에, 이것은 - 특히 전지가 과열되고 용제가 유출할 때에는 - 점화의 위험이 있어 심각한 결과가 생길 수 있다. 이것은 현재 사용되는 체계에서는 원칙적으로 고가의 전자 조절에 의해서 방지될 수 있다. 그럼에도, 특히 대량의 용제를 취급하는 제조장에서 또한 재충전 가능한 리튬 전지의 이용시에도 화재에 의한 약간의 재해가 알려져 있다.

이용시의 큰 위험은 전기 자동차의 사용에서도 발생한다. 이 경우 에너지 저장 용기 당 아주 대량의 전해 액체가 요구되고, 서로 연결된 다수의 전지의 전자 관리는 엄청나게 어렵고 상응하는 위험을 안고 있다.

안전성을 향상시키기 위해 양극과 음극 공간은, 소정 한계 온도를 초월할 때에는 세공들의 용융에 의해 전류 흐름이 중단 되도록 만들어진 미소 다공 분리 막에 의해 분리될 수 있다.

더욱이, 과충전으로 기체가 발생하면 반응하는 과대압 방지 수단 및 이미 언급한 것과 같이 감시 및 조절 전자장치에 의해 리튬 전지의 안전성은 증진될 수 있다.

또한 흔히 전지의 성능 특성에는 물론 부정적 영향을 미치지만, 난연성(인화 억제성)의 인 또는 할로젠 함유 첨가물이 추천된다.

그러나 전도성 및 용이한 점화성 "희석제"가 작동을 방해하면서 결국 인화할 것이고, 전지가 과열된 후에는 사용 가능한 소화제에 의해서는 거의 억제되지 않을 불이 일어날 경우에 상기 모든 조치들을 배제할 수는 없다. 발화된 리튬은 물론 아니라 흔히 보통의 소화기에서 볼 수 있는 탄산가스와의 아주 격렬하게 반응한다.

알려져 있는 해당 특별 기술로서 다음 간행물들이 예시될 수 있다:

JP-A-7 249432 = D1

EP-A-0 631339 = D2

EP-A-0 599534 = D3

JP-A-10064584 = D4

US-A-5 169736 = D5

B.Scrosati, Hrsg., 중합체 전해질에 관한 2차 국제 심포지움, Elsevier, 런던 및 뉴욕(1990) =D6

US-A-5 393621 = D7

JP-A-6 020719 = D8

US-A-4 804596 = D9

US-A-5 219683 = D10

JP-A-5 028822 = D11 및

EP-A-0 821368 = D12.

예컨대 D1 및 D2에서는 고 염소화 에테르가 전해질 용제로서 또는 다른 전해질 첨가물로서 추천되어 있다. 이것은 일반적으로 열적 및 화학적으로 대단히 안정성이 있고 높은 인화점을 갖고 있다. 그러나 이 물질은 단독으로 사용되기 위해서 요구되는 리튬 전해질 염에 대한 용해력이 너무 낮고, 통상적인 전지 용제들과도 혼합성이 불량하다.

부분 플루오르화 탄산염도 높은 인화점을 가진 전해질로 기재되어 있다(D3). 그러나 이 경우, 점도가 낮아 적합해 보이는 화합물이지만, D3에 기재된 측정은 측정 온도가 규정되어 있지 않기 때문에 아마도 실온에서 행해졌을 것이라는 전제 하에서 약간 높은 인화점(37°C)을 갖고 있을 뿐이고, 전기 전도율도 알려진 첨단 기술 수준에서 보다는 훨씬 낮다는 것이 문제점이다.

예컨대 D4에는 아마이드(amide)도 무수 전해질에 대한 희석제로 기재되어 있다. 그렇지만 예컨대 N,N-디메틸아세트아미드와 같은, 고비점 및 고인화점으로 인한 그 물질군의 대표물질은 점성이 높아 이 물질은 소량으로만 첨가될 수 있어 실용적 의미에서의 "희석제 성분"의 역할을 하지 못한다.

D8은 이차 리튬 전지용 전해질로서 화학식 R^1COOR^2 (여기서 R^1 및 R^2 중의 적어도 하나는 플루오르 치환체를 갖고 있음)의 에스테르 화합물을 개시하고 있다. 바람직한 화합물은 트리플루오로아세트산메틸에스테르이다. 물론 이 화합물은 겨우 43°C의 비점 및 -7°C의 인화점을 갖고 있는데, 이것은 장애의 경우 안전상 높은 위험이 발생할 수 있다.

현재의 기술 수준에 의하면 전해질 용액의 감소된 인화성은 무엇보다 결합제 또는 충전제 사용으로 인한, 그리고 실온에서 사실상 고체인 중합체 전해질의 사용에 의한 전해질 용액의 점도 상승에 의해 달성되고 있다.

D5에서는 예컨대 액체 전해질 용액을 고화시키기 위해 유기 또는 무기 증점제(폴리에틸렌옥사이드, SiO_2 , Al_2O_3 등)가 기술되어 있다.

대체로 D6로부터 알려져 있는 것과 같은, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 다수의 극성기를 가진 마크로 분자 계통의 중합체 전해질은 역시 낮은 휘발성으로 인해 인화되기 어렵다. 또한 흔히 그런 중합체 전해질의 구성을 위한 단량체 성분으로서, 아실 성분의 이중 결합을 가진, 예로서 아크릴 또는 메타크릴산인, 이중 아실화된 디올 또는 단일 아실화된 디올모노알킬 에테르가 사용된다.

더욱이, 그러한 폴리머 전해질로의 합성용 모노머 성분으로서, 종종 아실성분에 2중결합을 가진, 즉 예를들면, 아크릴 또는 메타크릴레이트인 디아실디올 또는 모노아실디올모노알킬에테르를 발견하였다. 실례로서 D11 및 D12를 여기에 인용한다.

D7에는 중합체 전해질이 기재되어 있는데, 그 전해질의 극성 마크로 분자는 인화성이 특히 낮은 것이 특징인 유기 인화합물의 중합에 의해 구성되어 있다.

이들 모든 결핵 내지 고체형의 전해질은 높은 점도로 인해 그 안에 해리되어 있는 염의 이온들의 운동성이 액체 전해질액 내에서 보다 훨씬 작아, 특히 저온에서는 대부분의 공업적 용도를 위해서 더 이상 요구되는 전도율에 도달되지 못한다는 것이 공통점이다.

D9에는 포름산메틸 및 아세트산메틸과 같은 에스테르가 희석제 성분으로 기재되어 있다. 그러나 이 물질도 대단히 낮은 인화점 및 비점을 갖고 있기 때문에 안전 기술적으로는 아무런 이점을 갖고 있지 못하다.

끝으로 D10에는 디올에스테르가 전해질 성분으로 추천되어 있고, 특히 1,2-디아세톡시에틸렌이 바람직한 물질로 기재되어 있다. 이 물질은 사실 인화점에 있어서는 통상적 희석제에 비해 분명한 이점을 갖고 있지만, 이 물질의 점도가 대단히 높기 때문에 필요한 전도성을 달성하기 위해서는 다시 디메톡시에탄과 같은 통상적인 희석제 중의 하나를 첨가해야 한다.

발명의 상세한 설명

위에 기재되어 있고 토의되어 있는 종래 기술을 고려한, 본 발명의 목적은 화학적 및 물리적으로 안정하고 적합한 다른 용제와 충분히 혼합될 수 있고, 리튬 전도성 염을 충분히 용해시키고 현저하게 높은 인화점을 갖고 있으며, 그러면서도 저온에서도 그 용제를 실제 사용에 적합하게 하는 점성- 및 전도성 거동을 나타내는, 단독 용도에 사용될 수 있거나 또는 이미 공지된 전해질 용제에 대한 첨가제로서도 사용될 수 있는 신규의 전해질 용제를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 특히 재충전 가능한 리튬 전지의 중요성이 증가하는 것을 고려하여, 성분들의 간단한 재사용성을 해치지 않거나 또는 오히려 개선하거나 또는 적어도 촉진하는 그런 전해질 용제 또는 공지 용제에 대한 첨가제를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 증가된 안전성을 가진 리튬 전지용 전해질 조성물을 제공하는 데에 있다.

상기 신규의 전해질 조성물은 사용성 및 유용성이 개선된 이차 리튬 전지를 가능하게 할 것이다. 특히 신규 이차 리튬 전지는 단독으로 탁월한 방식으로 안전성의 요구를 만족시킬 것이다.

방법 기술적 견지에서, 본 발명은 그 외의 성질은 심하게 악화시키지 않으면서 이차 리튬 전지를 보다 안전하게 하려는 목적을 갖고 있다.

그 외에 안정성 및/또는 전지의 전도성에 부정적 영향을 미치지 않으면서 이차 리튬 전지를 안전하게 만드는 방법을 이용 가능하게 하려 한다.

이어서 전해질 용제 및 첨가제의 이용도 본 발명의 목적에 속한다.

이들 목적 및 상세히 기재되지는 않았으나 상기 발명의 배경의 설명으로부터 바로 인식되거나 또는 자명하듯이 상기 도입부의 기재로부터 유도되는 추가의 목적은, 청구항 1의 특징부의 특징을 가진 서두에 언급된 종류의 전해질 조성물에 의해 달성될 것이다. 본 발명에 의한 전해질 조성물의 유리한 변형들은 부가된 물질 청구항에 의해 보호될 것이다. 리튬 전지의 안전성을 향상시키기 위한 방법에 관해서는 해당하는 방법 청구항이 본 발명에 기초를 두는 문제점의 해법을 제공할 것이다. 청구항 12는 합목적적 용도에 대한 보호를 청구하고 있다.

본 발명의 리튬 전지용 전해질 조성물은 다음 일반식(I)



(여기서, R¹은 하나 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 선형 C₁~C₆-알킬기이거나; 또는 수 개의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 분기형 C₃~C₆-알킬기이거나; 또는 선형 C₁~C₆-알킬기 및/또는 분기형 C₃~C₆-알킬기로 단일 또는 다중으로 선택적으로 치환된 C₃~C₇-시클로알킬기이며, 여기서 시클로알킬 잔기 및/또는 선택적으로 치환된 선형 및/또는 분기형 알킬 잔기의 하나 또는 수 개의 수소 원자는 불소 원자에 의해 치환되어 있고; R² 및 R³은 각각 동일하거나 또는 다른 선형 C₁~C₆-알킬기, 분기형 C₃~C₆-알킬기 또는 C₃~C₇-시클로알킬기이거나, 또는 R² 및 R³은 아미드 질소와 함께 포화된 5 또는 6원의 질소 함유 환을 형성하거나, 또는 하나 또는 수 개의 추가적 N 및/또는 O 원자에 의해 4 내지 7원 환에 결합되어 있으며, 여기서 환 내에 존재하는 추가적 N 원자는 선택적으로 C₁~C₃-알킬로 포화되거나, 또는 환 탄소는 C₁~C₃-알킬을 가질 수 있다.)의 적어도 하나의 부분 플루오르화된 아미드를 유효 함량으로 포함함으로써, 특히 유리하고 바로 예견될 수 없는 방법으로, 통상적 요구 종류(범위)에 있어 공지된 리튬 전지용 전해질 조성물을 능가하거나 또는 적어도 동등하고 동시에 공지된 계에 비해 증가된 안전성을 가능하게 하는, 전해질 또는 전해질 조성물을 제공하는데 성공할 수 있다.

특히 놀랍게도, 리튬 전지용 전해질 조성물이 일반식(I)의 부분 플루오르화된 아미드의 첨가에 의해 탁월할 정도로 다음의 요구들을 충족하는 것이 발견되었다:

- 높은 열안정성
- 높은 인화점
- 낮은 증기압
- 높은 비점

·낮은 점도

·통상적 전지 용제, 특히 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌 또는 락톤, 예컨대 γ -부티로락톤(butyrolacton)과의 혼합성

·플루오르 함유 리튬 전도성 염, 예컨대 LiPF_6 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 또는 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 에 대한 충분한 용해력

·금속성 리튬에 대한 높은 안정성

·높은 분해 전압

·양호한 막 형성 성질: 최초로 전극에 적당한 보호막을 형성하면 전극의 수명에 대단히 중요한 기능을 함.

·탄산가스에 대한 양호한 용해력: CO_2 는 리튬 및 LiC_n -음극 위에 보호막 형성을 촉진함.

· SO_2 에 대한 양호한 용해력: SO_2 는 전 온도 범위에 걸친 전도성 - 특히 저온에서 중요함 - 및 전극 보호막 형성을 개선함.

본 발명에 의한 용제의 또다른 중요한 이점은 이 용제는 물과 전혀 혼화(용해)하지 않거나 극히 미약하게 혼화할 수 있다는 데에 있다. 그래서 용제는 사용이 끝난 전지를 재이용할 때 전도성 염 및 극성 성분들로부터 간단히 분리하여 회수될 수 있다.

"선형 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -알킬", "선형 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -알킬기" 또는 "탄소 원자수 1~6의 직쇄 알킬기"라는 용어는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸 및 n-헥실기; 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 및 n-헥실기; 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸기를 포함하는 것이다.

"분기형 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ -알킬", "분기형 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ -알킬기" 또는 "탄소 원자수 3~6의 분기형 알킬기"라는 용어는 특히 이소프로필, 이소부틸(2-메틸프로필), sec-부틸(1-메틸프로필), tert.-부틸(1,1-디메틸에틸), 1-메틸부틸-, 2-메틸부틸-, 이소펜틸-(3-메틸부틸)-, 1,2-디메틸프로필-, tert.-펜틸-1,1-디메틸프로필-, 2,2-디메틸프로필-, 3,3-디메틸프로필-, 1-에틸프로필-, 2-에틸프로필-, 및 분기형 헥실기, 특히 1-메틸펜틸-, 2-메틸펜틸-, 3-메틸펜틸-, 4-메틸펜틸-, 1,1-디메틸부틸-, 2,2-디메틸부틸-, 3,3-디메틸부틸-, 1,2-디메틸부틸-, 1,3-디메틸부틸-, 2,3-디메틸부틸-, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 3-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필-, 1,2,2-트리메틸프로필-, 1-메틸-1-에틸프로필-, 1-에틸-2-메틸프로필기; 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸(2-메틸프로필), sec-부틸(1-메틸프로필), tert.-부틸(1,1-디메틸에틸), 1-메틸부틸-, 2-메틸부틸-, 이소펜틸-(3-메틸부틸)-, 1,2-디메틸프로필-, tert.-펜틸-1,1-디메틸프로필-, 2,2-디메틸프로필-, 3,3-디메틸프로필-, 1-에틸프로필-, 2-에틸프로필기; 특히 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸(2-메틸프로필), sec.-부틸(1-메틸프로필), tert.-부틸(1,1-디메틸에틸)기를 포함한다.

" $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -시클로알킬" 또는 " $\text{C}_3 \sim \text{C}_7$ -시클로알킬기"라는 용어는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸; 바람직하게는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실; 합목적적으로는 시클로부틸, 시클로펜틸을 포함한다.

선형 또는 분기형의 표시가 없는 " $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -알킬"은 원칙적으로 선형 및 분기형 잔기, 바람직하게는 선형 잔기를 의미한다.

"아미드 질소와 함께 포화된 5 또는 6원의 질소 함유 환을 형성하는 잔기 R^2 및 R^3 "은 특히 피롤리디닐(pyrrolidinyl) 및 피페리디닐(piperidinyl)을 의미한다.

"하나 또는 수 개의 추가적 N- 및/또는 O-원자에 의해 4 내지 7원의 환에 결합된 잔기 R^2 및 R^3 "은 예컨대 옥사지리디닐(oxaziridinyl), 디아지리디닐(diaziridinyl), 1,3-옥사제티디닐(1,3-oxazetidiny), 1,3-디아제티디닐(1,3-diazetidiny), 옥사졸리디닐(oxazolidinyl), 디아졸리디닐(diazolidinyl), 모르폴리닐(morpholinyl), 테트라히드로-1,4-옥사지닐, 테트라히드로-1,4-디아지닐을 의미한다.

부분 플루오르화된 화합물 또는 잔기는 본 발명의 범주 내에서는, 각 화합물 또는 각 잔기의 탄소와 결합되어 있는 수소 원자들 중의 적어도 하나 그러나 전체는 아닌 원자가 플루오르에 의해 치환된 화합물 또는 잔기를 의미한다.

퍼플루오르화된 화합물 또는 잔기는 본 발명의 범주 내에서는, 화합물 또는 각 잔기의 탄소와 결합되어 있는 모든 수소 원자가 플루오르에 의해 치환된 화합물 또는 잔기를 의미한다.

적어도 하나의 리튬 함유 전도성 염 및 적어도 하나의 전해질 액체를 가진, 향상된 안전성을 가진 본 발명에 따른 리튬 전지용 전해질 조성물은 하나 또는 수 개의 일반식(I)의 화합물의 "유효 함량"을 포함한다.

상기 표현은 본 발명의 범주 내에서, 사용할 수 있고 기능을 발휘할 수 있는 이차 리튬 전지를 구성하기에 충분한, 일반식(I)의 부분 플루오르화 아미드의 양으로 이해해야 할 것이다. 본 발명에 의한 이차 리튬 전지의 안전성 문제 해결은 전해질 조성물의 본질적 성분으로서의 일반식(I)의 화합물의 사용에 의해 달성된다.

원칙적으로 본 발명에서는, 무엇보다 산의 잔기가 하나 또는 수 개의 불소 원자를 함유하는, 알킬렌(alkylen)에 의해 이차로 치환된 산의 아미드가 있는 것을 특징으로 하는 화합물들이 중요하다.

탁월한 성능 특성을 가진 전해질 조성물은, R¹이 1~4의 탄소 원자를 가진 부분- 또는 퍼플루오르화된 직쇄 알킬기거나 또는 3 또는 4 탄소 원자를 가진 부분- 또는 퍼플루오르화된 분기형 알킬기인 하나 또는 수 개의 일반식(I)의 화합물이 함유될 때에도 얻어진다.

또 하나의 유리한 실시형태에서 전해질 조성물은, 잔기 R¹이 조성 C_nH_{2n+1-m}F_m (여기서 n=1~6이고, m=1~13임)을 갖는 일반식(I)의 화합물이 그 안에 포함되어 있는 것을 특징으로 한다.

이 중에서 특히 바람직한 것은, 잔기 R¹이 n=1~4, m=1~9인 조성 C_nH_{2n+1-m}F_m을 갖는 전해질 조성물이다.

일반식(I)의 화합물 중에서, 특히 일반식(I)에서 잔기 R² 및 R³은 같거나 다른 선형의 C₁~C₄-알킬 또는 분기형 C₃~C₄-알킬을 의미하는 그런 화합물들도 특히 관심의 대상이 된다.

그러나 R² 및 R³ 중의 하나의 잔기 또는 모두가 같거나 또는 상이한 시클로프로필 및/또는 시클로부틸을 의미하는 일반식(I)의 화합물이 포함되어 있는 전해질 조성물도 바람직할 수 있다.

R² 및 R³이 하나의 환으로 폐쇄되어 있는 한, 이 환은 적어도 하나의 질소를 포함하고 완전히 포화되어 있다. 그 경우 R², R³은 따라서 메틸기 -(CH₂)_n- (n은 4 또는 5임)를 통해 환으로 폐쇄되어 있다. 그 경우 환에는 C₁~C₃-알킬 치환기가 있을 수 있고, 환은 산소 또는 C₁~C₃-알킬 치환된 질소 원자를 포함할 수 있는 것으로, 예컨대 m, p=1, 2 또는 3이고, m+p=4 또는 5인 -(CH₂)_m-O-(CH₂)_p- 또는 -(CH₂)_m-N(알킬)-(CH₂)_p-를 포함할 수 있다. 그 위에 하나 또는 수 개의 수소 원자가 불소에 의해 치환될 수도 있다.

특히 바람직한 전해질 조성물은, 계 내에 잔기 R² 및 R³이 직접 또는 추가적 N- 또는 O-원자를 통해 5 또는 6원환에 결합되어 있는 일반식(I)의 화합물이 포함되어 있을 때에 얻어진다.

이차 리튬 전지의 본 발명에 의한 안전성 문제의 해결은, 특히 비교적 낮은 점도의 전해질 조성물의 본질적 성분으로서의 일반식(I)의 화합물의 이용을 통해 달성된다.

일반식(I)의 물질은 예컨대 탄산에틸렌 및 탄산프로필렌과 같은 난연성 점성 성분들을 위한 희석제로 사용될 수 있다. 이 방법으로 실제로 거의 인화성이 없는 비 양성자성 전해질 조성물(조합물)이 제조될 수 있다.

바람직하게는 본 발명에 의한 전해질 조성물은 예컨대 아황산에틸렌과 같은 막 형성제의 유효량을 또한 함유한다.

특히, 일반식 I의 어떤 화합물과 탄산에틸 또는 탄산프로필렌의 조합에 예를들면, 에틸렌설파이트와 같은 추가의 하나의 막 형성제를 첨가한다면, 좋은 결과를 얻을 수 있다. 그렇지 않으면, 탄산프로필렌과 함께 투입할 수 있는 그러한 혼합물 내에서 전극분해를 야기시키게 된다.

본 발명의 특별한 실시형태에 있어서 일반식(I)의 아미드의 함량은 전해질 조성물의 총 체적에 대해 2~70체적%, 바람직하게는 3~40체적%이다. 이것은 일반식(I)의 아미드는 당연히 이차 리튬 전지의 용해제일수도 있고 또는 희석제일 수 있다는 것이다.

일반식(I)에 의한 화합물은 바람직하게 순수 형태로 사용될 수 있으나, 비 수성 전지 계를 위한 안전 전해질 액체로 단독으로 사용될 수 있을 뿐 아니라, 그 화합물은 탄산염, 에스테르, 락톤, 니트릴 등과 조합되어 전해질 액체 계 또는 -조합물로서 사용될 수도 있다. 전체 온도 범위에서 전도성을 추가로 상승시키고 전극에서의 보호막 형성을 더욱 개선하기 위해 다시 특정 첨가물(예컨대 아황산에틸렌 또는 특정 기체)을 가질 수 있다.

본 발명에 따라 사용할 이차 리튬 전지의 전해질 조성물에 있어서의 일반식(I)의 아미드의 분량이 2체적% 이하가 되면, 상기한 이점이 현저하게 나타나지 않는다. 보통 함량은 전해질 조성물의 전체 체적에 대해 3~50체적%, 바람직하게는 3~40체적%이다. 그런데 낮은 농도 범위에서는 막 형성 성질이 현저해지는 반면, 높은 농도에서는 상기한 다른 유리한 성질들이 강화되어 나타나게 된다.

상기 설명에 근거하여, 적어도 일종의 일반식(I)의 아미드 함량 외에 추가 함량의 탄산에틸 및/또는 탄산프로필렌이 포함되면, 역시 본 발명에 의한 전해질 조성물의 대단히 바람직한 변형이 얻어진다.

일반식(I)에 의한 부분 플루오르화된 아미드는 비극성 또는 약극성 기체, 특히 CO₂, N₂, N₂O, SF₆, SO₂FCI 또는 SO₂F₂에 대한 용해능력을 또한 상승시킨다. 이들 기체는 바람직하게는 리튬 전지에서 보호 기체로서 사용될 수 있는데, 그 이유는 이들은 전극/전해질 경계면에서 일어나는 반응에 긍정적 영향을 미치지 때문이다[J.O.Besenhard 등, J.Power Sources, 44,(1983), 413 참조].

따라서 SO₂ 또는 CO₂가 보호 기체로 이용되고 각각 SO₂ 또는 CO₂로 포화되어 있는 이차 리튬 전지용 전해질 조성물은 특히 중요하다. 그리하여 탁월하게 유리한 전극의 보호막 형성이 지원된다.

상기 계(조합물)는 전도성 염, 일반식(I)의 부분 플루오르화된 아미드, 탄산에틸렌 및/또는 탄산프로필렌 및 SO₂ 또는 CO₂로 구성될 때에도, 특히 바람직한 계가 얻어질 수 있다.

더욱이 비 극성 기체에 대한 높은 용해능력은 기체형 전해질 분해 생성물의 발생시에 전지 내에 압력 상승이 감소될 수 있다는 추가의 안전상의 이점을 가져온다.

상기 계(조합물)는 전도성 염, 일반식(I)의 부분 플루오르화된 아미드, 탄산에틸렌 및/또는 탄산프로필렌 및 예컨대 아황산에틸렌과 같은 추가의 막 형성 성분 2~20체적%로 구성될 때에도, 특히 바람직한 계가 얻어질 수 있다.

일반식(I)의 화합물은 몇 가지 경우 상업적으로 얻어질 수 있고, 부분적으로 문헌상 공지의 방법으로 합성될 수 있거나 또는 부분적으로는 수정된 문헌상 공지의 방법으로도 제조될 수 있고, 이용 가능하다. 그래서 에스테르 또는 무수물, 바람직하게는 트리플루오로아세트산 에스테르 또는 -무수물에서 출발하여 해당하는 2급 아민과 반응시켜 전환시킨다.

표 1에는 일반식(I)의 아미드의 몇가지 예들의 물성에 대한 몇 가지 예가 요약되어 있고, 또한 디메틸아세트아미드는 종래 기술에 의한 비교물질로서 포함되어 있다.

[표 1]

화합물	비점 °C	인화점 °C	혼화성 ¹⁾ (1:1)		리튬에 대한 안전성 ²⁾		점도 ³⁾ mm ² /s (20°C)
			EC(탄산에틸렌)	PC(탄산프로필렌)	20°C	80°C	

N,N-디메틸아세트-아미드 ⁴⁾	165	70	+	+	+	+	2.2
N,N-디메틸트리플루오로아세트아미드 ⁵⁾	135	78	+	+	+	+	1.1
N,N-디에틸트리플루오로아세트아미드 ⁵⁾	158	81	+	+	+	+	1.4
N-트리플루오로아세틸피롤리딘 ⁵⁾	165	85	+	+	+	+	3.1

(주) 1) 실온에서 탄산프로필렌 및 탄산에틸렌과의 혼화성

2) 금속 리튬은 불변유지, 아무 반응도 일어나지 않음(20℃:72h, 80℃:8h)

3) 자동 모세관점도계, AVS 310, Scholt 계기사

4) 대조(비교) 물질

5) 본 발명에 의한 물질

본 발명은 또한 본 발명에 의한 전해질 조성물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 높은 안전성을 가진 이차 리튬 전지에 관한 것이다.

본 발명은 또한 전해질로서 본 발명에 의한 전해질 조성물이 사용되는 것을 특징으로 하는 이차 리튬 전지의 안전성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

끝으로 본 발명은 일반식(I)의 화합물을 리튬 전지용 안전 전해질 조성물에 이용하는 것에 관한 것이다.

다음의 실시예는 본 발명을 상세히 설명하는 것이다.

전해질을 제조하기 위해 먼저 사용된 용제 성분들을 다음과 같이 준비한다:

탄산에틸렌(>99%, Merck 사)을 오일 펌프 진공 하에 증류하고(비점 85~95℃), 활성화 분자 시브(Roth 사, 세공 폭 4 옴그스트롬)를 통해 건조 아르곤 분위기(아르곤 99.996%, AGA 사, 이 고순도 아르곤은 먼저 혼적량의 산소를 제거하기 위해 150℃에서 아르곤 W5[95% 아르곤과 5% 수소와의 혼합물, 공업등급 순도, AGA 사]로 환원된 산화제1동[BASF 사]을 통과시키고 이어서 활성 분자 시브를 통해 건조시켜 얻음)하에서 150℃에서 3일간 탈수하고 60℃에서 저장시킨다.

탄산프로필렌(Purum, Aldrich 사)을 오일 펌프 진공에서 1.5m 길이의 반사경이 배치된 충전탑을 통해 증류하고(비점 64~66℃) 실온에서 건조 아르곤 분위기 하에서 활성 분자 시브를 통해 저장한다. 정제 및 건조 후 용제의 잔류수 함량을 칼 피셔 법(예컨대, 미치비시(Mitsubishi) CA 05 형 자동적정 장치를 가진 것)에 의해 구한다. 수분 함량은 10ppm 이하이어야 한다.

플루오르화된 용제 성분은 수일간 실온에서 건조 아르곤 분위기 하에서 활성 분자 시브를 통해 건조시킨다.

전해질 용액의 제조는, 소위 진동 기법으로 건조된 아르곤 흐름 내에서 실시하는데, 보호 기체 연결단이 구비된 유리 기구는 사용 전에 발광하는 분젠 버너 불꽃 중에서 아르곤 퍼어지와 오일펌프 진공 흡인을 수 회 반복 교대하여, 부착되어 있는 습기를 제거한다.

실시예

실시예 1

N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드와 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드에 기초하는 안전 전지 전해질의 제조.
70ml의 N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드 중에 28.7g의 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(0.01몰)를 가하고, 투명한 용액을 얻은 후 같은 용제의 첨가 충전에 의해 100ml가 되게 했다. 그렇게 제조된 전해질의 전도율을 -40℃로부터 +60℃에서 측정했다. 결과는 표 2에서 볼 수 있다.

실시예 2

N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드/탄산프로필렌(1:1)과 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드에 기초하는 안전 전지 전해질의 제조.

N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드와 탄산프로필렌(PC)의 1:1(V/V) 혼합물 내에 28.7g 이미드(0.1몰)를 용해하고, 이어서 같은 혼합물을 가하여 100ml로 채웠다. 그렇게 제조된 전해질의 전도율을 -40℃로부터 +60℃에서 측정했다. 결과는 표 2에서 볼 수 있다.

실시예 3

2:1(V/V) 탄산에틸렌/N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드와 리튬헥사플루오로포스페이트에 기초하는 안전 전지 전해질의 제조.

전도성 염으로서 0.1몰 LiPF₆를 사용하고 용제로서 2:1비의 탄산에틸렌/N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드를 사용한 것만 상이할 뿐 실시예 2에서와 같이 하여 전해질을 제조했다.

그렇게 제조된 전해질의 전도율을 -60℃로부터 +60℃에서 측정했다. 결과는 표 2에서 볼 수 있다.

실시예 4

리튬헥사플루오로포스페이트와 함께 N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드/디메톡시에탄/탄산에틸렌에 기초하는 안전 전지 전해질의 제조.

전도성 염으로서 LiPF₆를 사용하고 그것을 N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드/디메톡시에탄/탄산에틸렌으로 된 1:1:1 혼합물에 용해한 것을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 하여 전해질을 제조했다. 이 전해질의 전도율을 -60℃로부터 +60℃에서 측정했다. 결과는 표 2에서 볼 수 있다.

실시예 5

이산화황 기체와 리튬비스(트리플루오로메탄설폰)을 첨가한 N,N-디메틸 트리플루오로아세트아미드에 기초하는 안전 전지 전해질의 제조.

SO₂ 기체로 포화된 아미드 80ml 중에 이미드 28.7g(0.1몰)을 용해하고, 이어서 추가의 SO₂ 기체 포화 아미드로 100ml로 충전했다. 그래서 얻어진 전해질의 전도율을 -60℃로부터 +60℃에서 측정했다. 결과는 표 2에서 볼 수 있다.

[표 2]

실시예 번호	전도율 [mS/cm]			
	-10[℃]	0[℃]	25[℃]	40[℃]
1	3.5	4.3	6.6	8.1
2	2.3	3.2	5.6	7.2
3	7.2	7.9	8.5	10.8
4	10.2	12.1	13.8	17.1
5	5.6	6.8	9.5	11.0

