(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104957
(43) 공개일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/60 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0007405
(22) 출원일자 2021년01월19일
심사청구일자 2021년01월19일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
박찬범
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
손기영
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

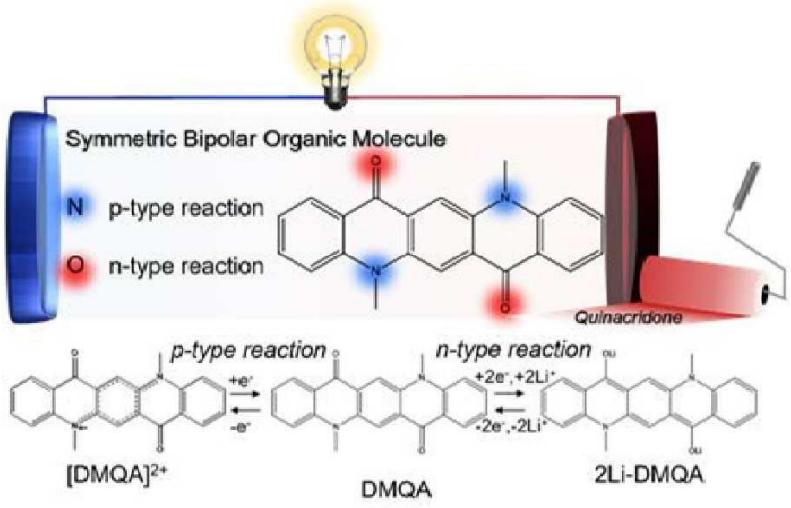
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질, 이차전지용 양극, 음극 및 상기 양극 및/또는 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 퀴나크리돈 유도체가 리튬 이차전지의 전극 소재로 활용될 수 있고, 매우 높은 전압을 나타냄과 동시에 안정한 사이클로 인해서 양극 소재로 적합할 뿐 아니라, 낮아진 전압과 높아진 사이클 안정성을 통해서 음극 소재로 적합할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
리 비탈리이
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

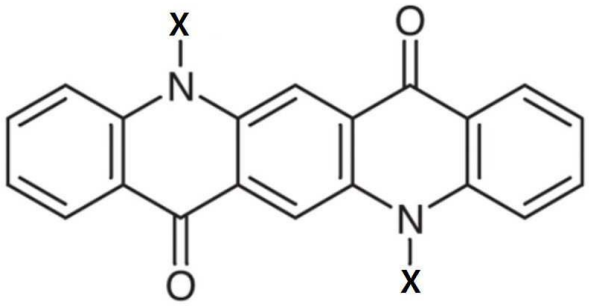
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711104869
과제번호 2017M3D1A1039556
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 생체 트랜스덕션 반응을 모사하는 카보-올가닉 기반 에너지 저장소재 설계
기 여 율 1/2
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711103499
과제번호 2020M3D1A1014694
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 카보-올가닉 기반 전극소재 및 전지 평가기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국표준과학연구원
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다음의 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질:



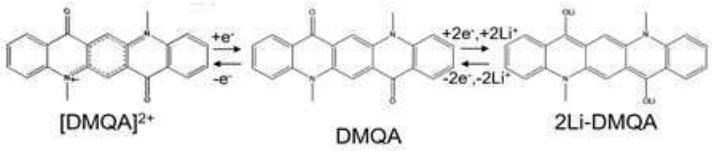
상기 식에서, X는 C_1 내지 C_{12} 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식에서 X는 CH_3인 것을 특징으로 하는 전극활물질.

청구항 3

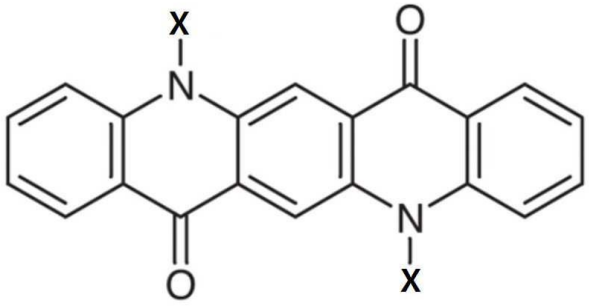
제1항에 있어서, 다음의 p형과 n형 모티프가 공존하는 것을 특징으로 하는 전극활물질:



.

청구항 4

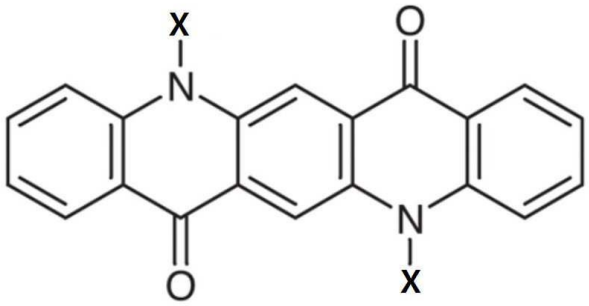
다음의 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 양극.



상기 식에서, X는 C_1 내지 C_{12} 알킬이다.

청구항 5

다음의 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 음극.



상기 식에서, X는 C_1 내지 C_{12} 알킬이다.

청구항 6

제4항의 양극 및/또는 제5항의 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질, 이차전지용 양극, 음극 및 상기 양극 및/또는 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 퀴나크리돈 유도체가 리튬 이차전지의 전극 소재로 활용될 수 있고, 매우 높은 전압을 나타냄과 동시에 안정한 사이클로 인해서 양극 소재로 적합할 뿐 아니라, 낮아진 전압과 높아진 사이클 안정성을 통해서 음극 소재로 적합할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 모바일 전자 및 전기 자동차의 대중화로 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 통상 리튬 이차전지는 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극 활물질로는 주로 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 복합 산화물 등이 사용되고 있으며, 음극 산화물로는 주로 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속, 리튬 합금 또는 실리콘계 물질이 사용되어 왔다.

[0004] 일반적으로 이러한 양극 소재의 코발트(Co) 및 니켈(Ni)은 값이 비싸고 유해한 원소이며, 사용화된 리튬코발트옥사이드 ($LiCoO_2$) 기반 재료는 지난 수십년 동안 광범위하게 조사되었지만 에너지 밀도에서 성능 한계에 거의 도달하였다.

[0005] 환경 지속 가능성, 비용 효율성 및 자연적으로 풍부한 유기종을 고려하여, 유기 리튬 이온전지가 무기 리튬 이온전지에 의한 환경 영향을 안정시킬 수 있는 전략으로 제시되고 있다 (X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, Aromatic carbonyl derivative polymers as high-performance Li-ion storage materials, Adv. Mater. 19 (2007) 1616-1621.).

[0006] 유기 전극재료는 C, H, O, N, S와 같은 가볍고 저렴한 원소로 구성되어 비용 효율적이고 친환경적인 전극을 제공하기 때문에, 기존 배터리 전이금속 산화물 양극소재의 한계점을 해결하는 차세대 대체 전극 소재로 주목 되고 있다. 경량성 이외에, 유기 전극은 분자 수준에서 설계하여 다수의 산화 환원 반응을 지원할 수 있도록 가공할 수 있어, 고에너지 저장능을 보유할 수 있다.

[0007] 이러한 다양한 장점으로 인해서, 매우 다양한 산화-환원 유기 분자 전극재료가 많은 과학자들에 의해서 탐구되어 왔다. 기능기가 적절하게 설계된 유기 분자 관능기는 리튬 뿐 아니라 나트륨, 마그네슘, 알루미늄 및 아연 등에 대하여 전기적 활성을 나타낼 수 있다.

[0008] 유기 분자가 가지는 전기 화학적 특성을 개선하기 위하여 특히 활성-감소 치환기 (electron withdrawing group, EWG)를 유기분자에 도입하여 양극소재의 전압을 높이는 연구가 많이 진행되었다. 그럼에도 불구하고, 유기 양극소재는 대부분의 산화-환원 전위가 3V vs. Li/Li+ 보다 낮은 한계점이 존재하였으며, 3V 보다 높더라도 낮은 사이클린 안정성을 보여준다는 한계점이 대두되었다.

[0009] 전도성 고분자, 유기황 화합물, 안정한 라디칼 화합물 및 옥살레이트 염 및 퀴논/페녹사이드 유도체와 같은 유기 카르보닐 화합물이 이차전지에서 전극으로 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 비양성자성 전해질에서 이러한 유기 활성 화합물이 용해되어, 사이클링 동안 급속한 용량 저하가 유발될 수 있다는 문제가 있다. 유기물 기반의 전극이 직면한 또 하나의 문제점은 유기 분자 고유의 전기 전도율이 낮기 때문에 전력 용량이 높지 않은 것이다.

[0010] 이러한 기술적 배경하에서, 본 출원의 발명자들은 퀴나크리돈 유도체가 리튬 이차전지의 전극 소재로 활용될 수 있고, 매우 높은 전압을 나타냄과 동시에 안정한 사이클로 인해서 양극 소재로 적합할 뿐 아니라, 낮아진 전압과 높아진 사이클 안정성을 통해서 음극 소재로 적합할 수 있다는 가능성을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질을 제공하는데 있다.

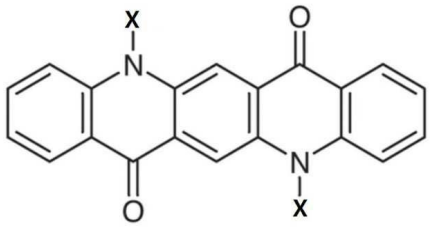
[0012] 본 발명의 목적은 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 양극을 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 목적은 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 음극을 제공하는데 있다.

[0014] 본 발명의 목적은 상기 양극 및/또는 음극을 포함하는 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음의 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질을 제공한다:

[0016] 

[0017] 상기 식에서, X는 C_1 내지 C_{12} 알킬이다.

[0018] 본 발명은 또한, 상기 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 양극에 관한 것이다.

[0019] 본 발명은 또한, 상기 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[0020] 본 발명은 더욱이, 상기 양극 및/또는 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서와 같이, 퀴나크리돈 유도체는 리튬 이차전지의 전극 소재로 활용될 수 있고, 매우 높은 전압을 나타냄과 동시에 안정한 사이클로 인해서 양극 소재로 적합할 뿐 아니라, 낮아진 전압과 높아진 사이클 안정성을 통해서 음극 소재로 적합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 대칭 양극성 유기 분자인 퀴나크리돈 유도체 N,N'-디메틸퀴나크리돈 (N,N'-dimethylquinacridone :

DMQA) 분자를 전극 소재로 활용한 리튬 이차전지 반응 모식도이다.

도 2는 대칭 양국성 분자인 퀴나크리돈 유도체 DMQA를 양극재와 음극재로 모두 사용하여, 대칭형 유기 전지 (symmetric all-organic batteries)로 구현한 모식도이다.

도 3은 DMQA의 p-type 반응이 일어나는 전압 영역대 (4.4 - 2.7 V vs Li/Li+)에서 충-방전시 나타나는 (a) Voltage profile과 (b) 사이클 테스트 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 DMQA의 n-type 반응이 일어나는 전압 영역대 (3.3-1.2 V)의 충-방전시 나타나는 (a) Voltage profile과 (b) 리튬 이차전지의 사이클 테스트 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 (a) DMQA의 p-type 반응 과정, (b) p-type 반응에서 충-방전시 나타나는 FTIR 변화, (c) XPS 피크의 변화를 나타낸 것이다.

도 6은 (a) DMQA의 n-type 반응 과정, (b) n-type 반응에서 충-방전시 나타나는 FTIR 변화, (c) XPS 피크의 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 (a) DMQA의 유도효과 (Inductive effect)를 증명하기 위해, p-type 과 n-type 반응 중심과 같은 분자인 DMPZ와 AQ의 산화-환원 반응 과정, (b) DMQA, DMPZ, AQ의 충방전시 나타나는 Voltage profile과 (c) 사이클 테스트. 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 DMQA를 양극재, 음극재로 같이 사용한 대칭형 유기 전지 (symmetric all-organic batteries)의 (a) Voltage profile과 (b) 사이클링 테스트. 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

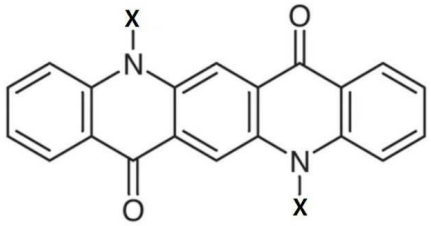
[0024] 본 출원의 발명자들은 단일 대칭 양극성 분자인 퀴나크리돈 유도체를 활용하여, p형(-N(X, 예를 들어 CH_3)-)과 n(C=O)형 산화-환원 중심이 동시에 혼성화될 경우, 3.85 V vs Li/Li+ 에 해당하는 매우 높은 방전 전압을 보여주며, 매우 높은 사이클링 안전성 (99% capacity retention after 100 cycles)을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0025] 단순한 EWG (electron withdrawing group)와 EDG(electron donating group) 의 단조로운 치환을 도입한 이전 연구와는 다르게, 본 발명에 따르면 직접적으로 p형 및/또는 n형 모티프가 반응중심이자, 치환기 역할까지 수행할 수 있음을 확인하였다. 이러한 특성들을 활용하여, 유기 분자가 전극 소재로 활용 되었을 때 가질 수 있는 낮은 전압과 낮은 사이클 안정성을 해결할 수 있는 해결책이 될 수 있음을 확인하였다.

[0026] 퀴나크리돈 (quinacridone) 유도체는 강한 색상과 내후성으로 인해서 페인트 및 잉크와 같은 산업용 착색제 응용분야에 사용 되는 염료로 널리 알려져 있다. 또한, 최근 들어, 퀴나크리돈 유도체는 높은 전하 캐리어 이동성으로 인해서, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 반도체 (organic semiconductor), 유기 태양전지 (organic solar cells), 유기 트렌지스터 (organic field-effect transistor)를 포함한 광전자 장치의 재료로 연구되었다. 퀴나크리돈의 N-H 그룹의 분자간 수소 결합 특성과, 많은 접합링 (conjugated ring)으로 인한 pi-pi 상호결합은 매우 좋은 광, 열, 전기화학 및 구조적 안정성을 나타나게 하였다.

[0027] 본 출원의 발명자들은 이러한 퀴나크리돈 유도체가 가지는 좋은 전기화학적 특성 및 산화-환원 반응을 처음으로, 리튬 이차전지 양극 소재로 적용할 수 있음을 확인하였다.

[0028] 이를 바탕으로, 본 발명은 다음의 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 전극 활물질에 관한 것이다:

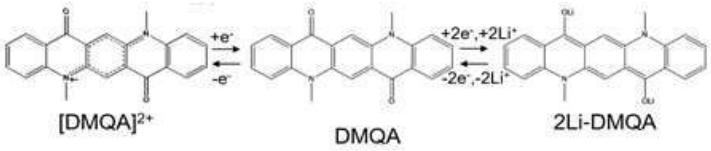
[0029] 

[0030] 상기 식에서, X는 C_1 내지 C_{12} 알킬이다.

[0031] 상기 X는 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실일 수 있으나, 구체적으로 메틸일 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 퀴나크리돈 유도체는 N,N'-디메틸퀴나크리돈 (N,N'-dimethylquinacridone : DMQA)을 포함할 수 있다.

[0032] 전극소재로 되었을 때 DMQA가 나타내는 반응식은 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같다. 도 1에 따르면, 대칭 양극성 유기 분자 특성에 따라 퀴나크리돈 유도체인 DMQA 분자를 전극 소재로 활용할 수 있음을 확인할 수 있다. 도 2에 따르면, 대칭 양극성 유기 분자 특성에 따라 퀴나크리돈 유도체인 DMQA 분자를 양극재와 음극재로 모두 사용하여, Symmetric all-organic batteries를 구현할 수 있다.

[0033] 상기 퀴나크리돈 유도체는 다음과 같이 p형과 n형 모티프가 공존할 수 있다:

[0034] 

[0035] DMQA는 크게 p-type과 n-type 반응이 나타난다. p-type 반응의 경우 tertiary amine (-N(X, 예를 들어 CH_3)-)에서 충방전시 전자의 산화-환원 반응이 나타나고, n-type 반응의 경우 carbonyl (C=O) group에서 충방전시 리튬 이온 (Li+)과 전자가 결합하는 산화-환원 반응이 나타난다. 단일 대칭 양극성 분자인 퀴나크리돈 유도체를 활용하여, p형 (-N(X, 예를 들어 CH_3)-)과 N (C=O)형 산화-환원 중심이 동시에 혼성화될 경우, 3.85 V vs Li/Li+ 에 해당하는 매우 높은 방전 전압을 보여주며, 매우 높은 사이클링 안전성 (99% capacity retention after 100 cycles)를 보여준다는 것을 보여 주었다.

[0036] p-type 반응의 전압은 높아서 양극재로, n-type 반응의 전압은 낮아서 음극재로 가능성을 보여주었다. 두 전극 모두 사이클 안정성이 높아서 대칭 all-organic batteries의 가능성도 함께 보여주었다. 이를 바탕으로, 본 발명에 따른 전극 활물질은 양극 활물질 및/또는 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명은 또한, 상기 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 양극에 관한 것이다.

[0038] 본 발명에 따른 양극은 상기 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합제를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기 양극 합제에 충진제를 더 첨가하기도 한다.

[0039] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 양극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0040] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 양극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오르에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0042] 상기 양극 집전체는 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은으로 표면처리 한 것 중에서 선택되는 하나를 사용할 수 있고, 상세하게는 알루미늄이 사용될 수 있다.

[0043] 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0044] 한편, 본 발명은 상기 퀴나크리돈 유도체를 포함하는 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[0045] 상기 음극 또한, 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 음극 집전체 상에 도포되는 형태로 제조될 수 있고, 상기 음극 합제 역시 음극 활물질과 함께, 상기에서 설명한 바와 같은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0046] 상기 음극 집전체는 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0047] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명은 더욱이, 상기 양극 및/또는 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지, 구체적으로 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0049] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0050] 상기 전해질은 리튬염 및 비수계 유기용매를 포함할 수 있다.

[0051] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF6, LiClO4, LiAsF6, LiBF4, LiSbF6, LiAlO4, LiAlCl4, LiCF3SO3, LiC4F9SO3, LiN(C2F5SO3)2, LiN(C2F5SO2)2, LiN(CF3SO2)2. LiCl, LiI, LiTFSI, LiB(C2O4)2 또는 이들의 조합 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염을 통해 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 4.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하고, 양극으로 활용되는 p형 반응에서 리튬염은 0.7M 내지 1.6M 일 수 있으며, 0.1M 미만일 경우에는 전해액의 전도도가 감소하여 전해액 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과할 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다. 음극으로 활용되는 n형 반응에서 리튬염은 2 M 내지 4M 일 수 있으며, 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 한다.

[0052] 상기 전해질은 물을 포함하지 않는 유기용매를 사용한 비수계 전해질인 것이 바람직하며, 비수계 유기용매는 분자 중에 산소원소를 포함하는 유기화합물로서, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 유기황(organosulfur)계 용매, 유기인(organophosphorous)계 용매 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[0053] 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), TEGDME (tetra (ethylene glycol) dimethyl ether) 또는 이들의 조합 등이 사용될 수 있다.

[0054] 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란등이 사용될 수 있으며, 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. [0039] 또한 유기황계 및 유기인계 용매로는 메탄설포닐클로라이드(methanesulfonyl chloride)와 p-트리클로로-n-디클 로로포스포릴모노포스파젠(p-Trichloro-n-dichlorophosphorylmonophosphazene) 등이 사용될 수 있으며, 비양성 자성 용매로는

R'CN(R'은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 또는 이들의 조합 등이 사용될 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 구체적 실시예에서, 양극으로 활용되는 p형 반응의 경우, 1M $LiPF_6$ 리튬염에 EC/DMC/EMC 용매를 사용할 수 있다. 음극으로 활용되는 n형 반응의 경우, 3M LiTFSI 리튬염에 TEGDME 용매를 사용할 수 있다.

[0056] 비수계 유기용매는 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 둘 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당업자가 이해될 수 있는 범위이다.

[0057] 상기 리튬 비수계 전해질에에는 상기 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오르 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[0058] 경우에 따라서, 수명 성능 향상 첨가제, 고온 성능 향상 첨가제, 출력 향상 첨가제, 솔트(salt)형 첨가제, 이온성 액체(ionic liquid) 첨가제로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 수명 성능 향상 첨가제는 카보네이트계 또는 락톤계 화합물이고, 바람직하게는 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate; VC), 뮤코닉 락톤(Muconic lactone), 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate; FEC) 및 비닐 에틸렌 카보네이트(Vinyl ethylene carbonate; VEC)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이고, 비닐렌 카보네이트 및 뮤코닉 락톤이 더욱 바람직하다.

[0060] 상기 고온 성능 향상 첨가제는 고리형 황 함유 화합물이고, 바람직하게는 1,3-프로판 설톤(1,3-propanesultone), 1,3-프로펜-1,3-설톤(1,3-propene-1,3-sultone), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), 1,4-부탄 설톤(1,4-butane sultone), 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트(1,3-propanediol cyclic sulfate), [4,4'-바이-(1,3,2-디옥사티올란)]2,2,2',2'-테트라옥사이드([4,4'-bi-(1,3,2-dioxathiolane)] 2,2,2',2'-tetraoxide) 및 2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디티아스피로[5.5]운데칸-3,3,9,9-테트라옥사이드(2,4,8,10-tetraoxa-3,9-dithiaspiro[5.5]undecane-3,3,9,9-tetraoxide)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0061] 상기 출력 향상 첨가제는 실릴기 함유 화합물이고, 바람직하게는 비스(트리메틸실릴) 설페이트(bis(trimethylsilyl)sulfate), 비스(트리에틸실릴) 설페이트(bis(triethylsilyl) sulfate), 트리메틸실릴 에텐설포네이트(trimethylsilyl ethenesulfonate) 및 트리에틸실릴 에텐설포네이트(triethylsilyl ethenesulfonate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0062] 상기 솔트(salt)형 첨가제는 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide), 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(lithium Difluoro(oxalato)borate) 및 리튬 디플루오로 비스(옥살레이토) 포스페이트(lithium difluoro bis(oxalato) phosphate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0063] 상기 이온성 액체(ionic liquid) 첨가제는 이미다졸륨(imidazolium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 알킬암모늄(Alkylammonium), 피리디늄(Pyridinium), 피페리디늄(Piperidinium), 포스포늄(Phosphonium) 및 설포늄(Sulfonium)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 양이온을 포함하는 이온성 액체 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0065] **제조예: 전극 및 이차전지의 제조**

[0066] AQ (Anthraquinone), DMPZ (N,N'-Dimethylphenazine) 및 DMQA 전극은 CR2032 코 인형 하프 셀에서 테스트하고 아르곤 충전 글로브 박스 (O2, H2O : 0ppm)에서 제작하고 카운터 및 기준 전극으로 리튬 호일 양극으로 조립하였다. Celgard PP 필름 Celgard가 분리막으로 사용되었다. AQ 전극은 PANAX ETEC, Korea에서 구입한 EC /

EMC/DMC의 상용 탄산염 전해질 1M LiPF6로 채워진 셀에서 테스트되었다. DMPZ 전극은 TEGDME (LiTFSI - Sigma Aldrich (중국), TEGDME - Sigma Aldrich (미국))에서 자체 제작한 3M LiTFSI로 채워진 셀에서 테스트되었다. DMQA 전극은 전해질 호환성을 조사하기 위해 두 가지 유형의 전해질로 준비된 셀에서 연구되었다.

[0067] AQ의 전기 화학적 특성과 DMQA의 n 형 반응은 1.2V-3.3V의 전압 범위에서 조사되었다. DMQA의 p 형 반응은 2.7V - 4.4V의 전압 범위에서 연구되었다. DMPZ의 전기 화학적 특성은 2.5V - 4.1V의 전압 범위에서 분석되었다. 모든 정전류 충전 / 방전 사이클링 테스트는 배터리 테스트 시스템 (WBSC3000L, WonATech, Korea)을 사용하여 50mAg-1의 전류 밀도에서 수행되었다. 속도 성능 성능은 50mAg-1에서 1200mAg-1까지의 다양한 (방전) 속도에서 조사되었다.

[0068] 대칭 셀은 준비된 DMQA 전극을 양극으로, 사전 재활용된 DMQA 전극 (안정화-10 번째 방전 후)을 음극으로 조립했으며, 이들 사이의 중량비는 각각 약 1 ~ 1.7로 n형과 p형 전극 사이의 용량차이를 보상해주었다. 애노드는 조립 전에 48 시간 동안 TEGDME에서 3M LiTFSI로 적셔 놓았다. 사전 순환된 DMQA 전극은 분리기와 함께 10 cycles 후 코인 셀에서 조심스럽게 추출되어 EC / DMC / EMC 전해질에 필요한 양의 1M LiPF6을 즉시 대칭 셀에 사용했다.

[0069] **실시예 1: 양극 소재로서 충방전 용량 확인**

[0070] 도 3에 나타난 바와 같이, DMQA의 경우 리튬 대비 4.4에서 2.7 V 까지 충-방전시 100 mAh/g의 용량을 보여주었다. 또한, 방전시 반응이 일어나는 전압의 전위는 3.85 V임을 확인 할 수 있었다. 이는 기존의 유기 리튬 양극 소재들과 비교하였을 때도 매우 높은 수치임을 알 수 있다. 또한, 100 cycle 이상 충-방전을 반복적으로 진행했음에도, 쿨롱 효율이 99프로로 유지 되었으며 용량의 변화도 거의 없이 100 mAh/g를 유지함을 확인할 수 있었다 (도 3b). 이는 매우 높은 사이클 안정성을 보여준다.

[0071] **실시예 2: 음극 소재로서 충방전 용량 확인**

[0072] 도 4a에 나타난 바와 같이, DMQA의 경우 리튬 대비 3.3에서 1.2 V까지 충-방전시 160 mAh/g의 용량을 보여 주었다. 또한, 방전시 반응이 일어나는 전압의 전위는 1.86 V 과 1.5 V에서 나타 났으며, 이는 2전자 반응이 안정적으로 작동함을 나타내 준다. 추가로, 낮은 전압 음극재의 가능성과, 100 cycle 작동 시켰을 때, 용량이 81%까지 유지됨을 확인 할 수 있었으며 (도 4b), 이는 배터리 소재에 활용된 다른 유기분자들과 비교 하였을 때 매우 높은 수치임을 알 수 있다.

[0073] **실시예 3: p-type 반응에서 나타나는 반응 메커니즘 확인**

[0074] 리튬 전지내의 충방전 동안 DMQA 전극의 p-type 반응에서 나타나는 반응 메커니즘 증명을 FTIR과 XPS를 통해서 하였다.

[0075] 실험 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이 FTIR을 통해서 p-type 반응 중심인 tertiary amine group (-N(CH_3)-)이 충전시 사라지고 다시 방전시 나타남을 통해서 -N(CH_3)-가 반응 중심임을 예측해 볼 수 있었다. 또한 XPS를 통해서 Li 1s peak이 충방전시 나타나지 않음을 통해서 리튬이 결합되지 않는 반응임을 알 수 있었으며, N peak이 충전시 upshift 되었다가 다시 downshift 되어 recover 되는 것을 통해서, N에서 전자가 충전시 빠져 나가는 것을 증명하였다.

[0076] **실시예 4: n-type 반응에서 나타나는 반응 메커니즘 확인**

[0077] 리튬 전지내의 충방전 동안 DMQA 전극의 n-type 반응에서 나타나는 반응 메커니즘 증명을 FTIR과 XPS를 통해서 하였다.

[0078] 실험 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이 FTIR을 통해서 n-type 반응 중심인 carbonyl group (C=O) 이 방전시 사라지고 다시 방전시 나타남을 통해서 C=O 가 반응 중심임을 예측해 볼 수 있었다. 또한 XPS를 통해서 Li 1s peak이 방전시 나타나고 충전시 다시 사라지며, Oxygen peak가 방전시 downshift 되었다가 다시 recover 되는 것을 통해서, n-type 반응에서 방전시 C=O 그룹에 리튬 이온이 결합하고, 이후 충전시 다시 떨어지는 예측한 반응이 나타남을 알 수 있다.

[0079] **실시예 5: DMQA의 특성 확인**

[0080] DMQA의 높은 전압과 낮은 전압이 형성되는 원인으로 p-type과 n-type 반응중심이 같이 공존해서 나타남을 증명하기 위하여 DMQA의 p-type 중심 (-N(CH_3)-)과 같은 반응중심만을 갖는 분자인 DMPZ (N,N'-

Dimethylphenazine)를 DMQA p-type과 서로 비교하고, DMQA의 n-type 반응 중심 (C=O)와 같은 반응중심만을 갖는 분자인 AQ (Anthraquinone)을 DMQA n-type과 서로 비교하였다 (도 7a).

[0081] 도 7b에 나타낸 것과 같이 실험결과 DMQA p-type의 전압은 3.85 V로 같은 p-type 반응중심만을 갖는 DMPZ의 전압 3.7, 3.1 V 보다 더 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0082] 반대로, DMQA n-type의 전압은 1.85, 1.5 V이며 이 전압은 이와 같은 n-type 반응 중심을 갖는 AQ은 2.2 V 보다 낮은 전압임을 확인 할 수 있다. 이를 통해서, 같은 redox center를 갖는 물질일 지라도, p-type은 EDG (electron donating group) 역할을 하고, n-type은 EWG (electron withdrawing group) 역할을 해주어서 반응하는 전압과 전위가 달라질 수 있음을 할 수 있었다. 또한 사이클 테스트의 경우에도 같은 반응 중심을 갖음에도 DMQA가 DMPZ 및 AQ과 비교해서 매우 높은 사이클 안정성을 나타냄을 알 수 있었다 (도 7c).

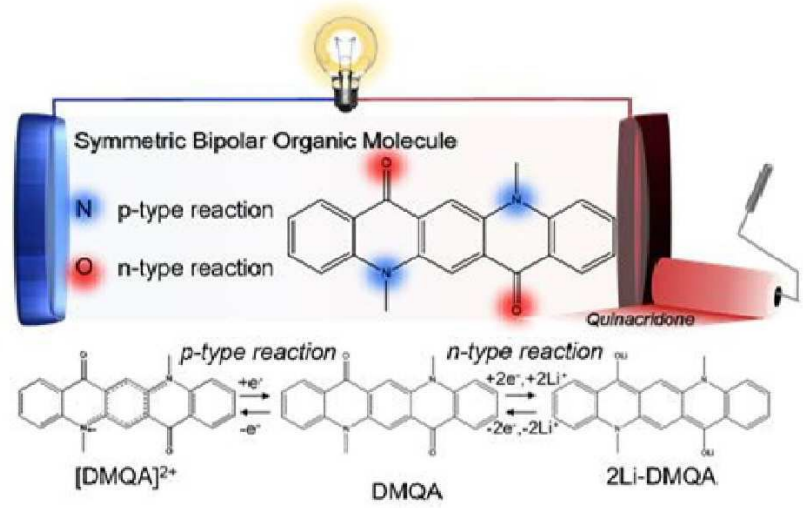
[0083] **실시예 6: DMQA의 특성 확인**

[0084] DMQA의 p-type에서는 높은 전압을, n-type의 경우 낮은 전압을 나타내며 두 type 모두 높은 사이클 안정성을 보여주기 때문에, 양극-음극 모두를 DMQA를 적용하여 실험을 진행하였다. 실험 결과 도 8a에 나타난 것과 같이 80 mAh/g의 용량을 보여 주었으며, 사이클은 10 cycle에 60% 용량 유지를 보여주었다.

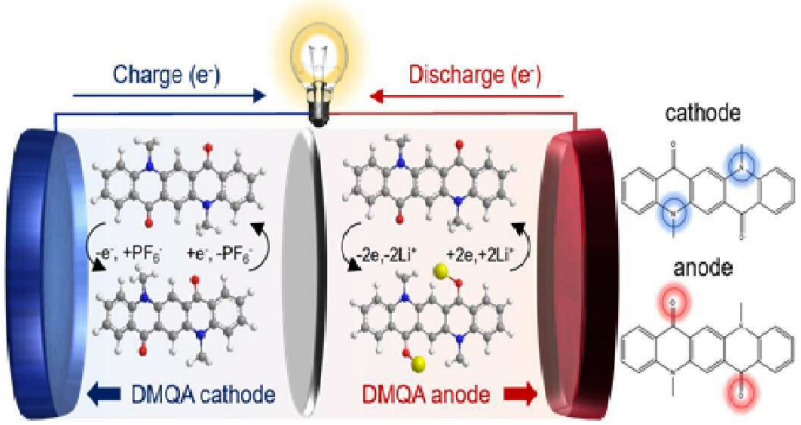
[0085] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

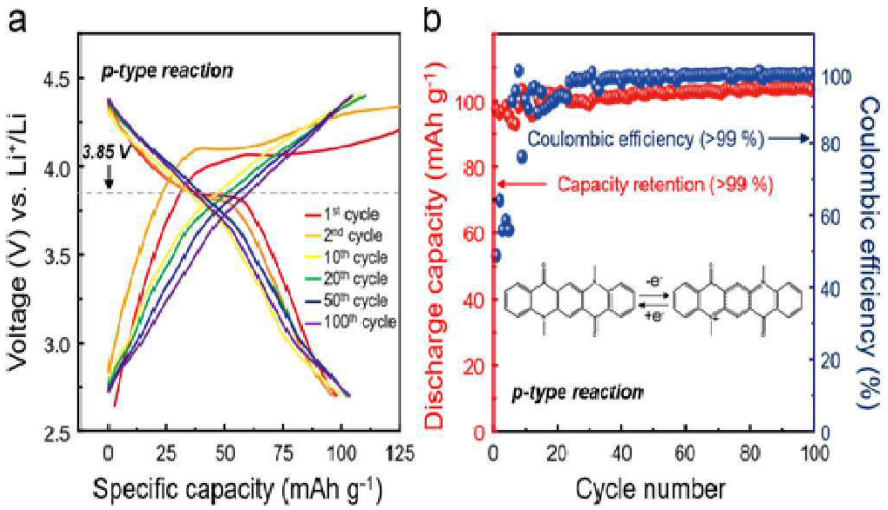
도면1



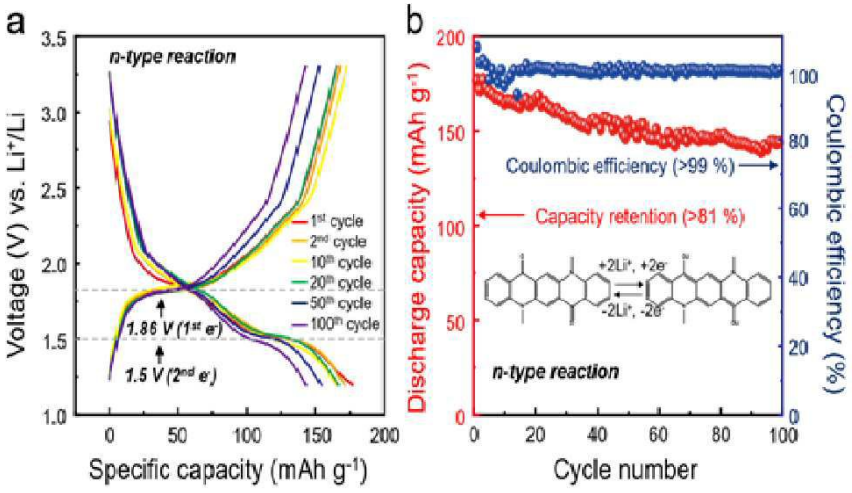
도면2


Charge (e⁻)
Discharge (e⁻)
cathode
anode
DMQA cathode
DMQA anode

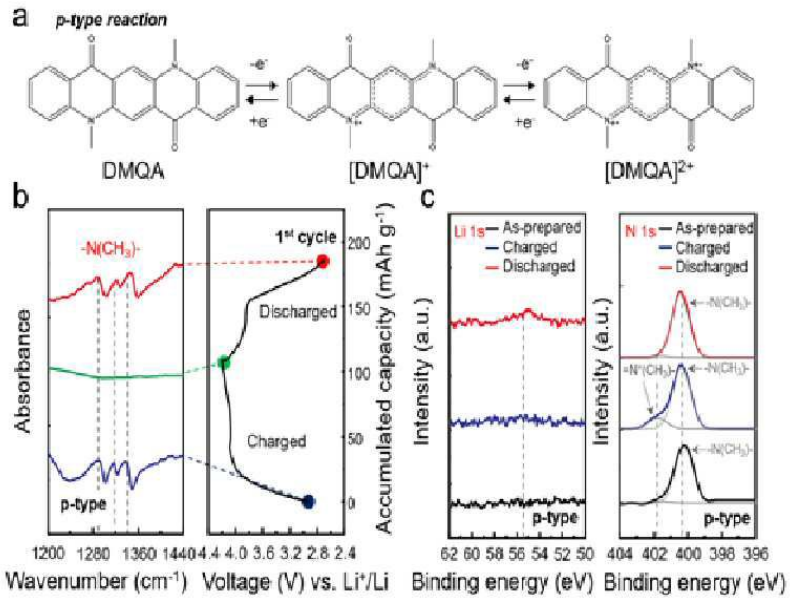
도면3


a
b
p-type reaction
3.85 V
Voltage (V) vs. Li⁺/Li
Specific capacity (mAh g⁻¹)
1st cycle
2nd cycle
10th cycle
20th cycle
50th cycle
100th cycle
Discharge capacity (mAh g⁻¹)
Coulombic efficiency (%)
Coulombic efficiency (>99 %)
Capacity retention (>99 %)
Cycle number

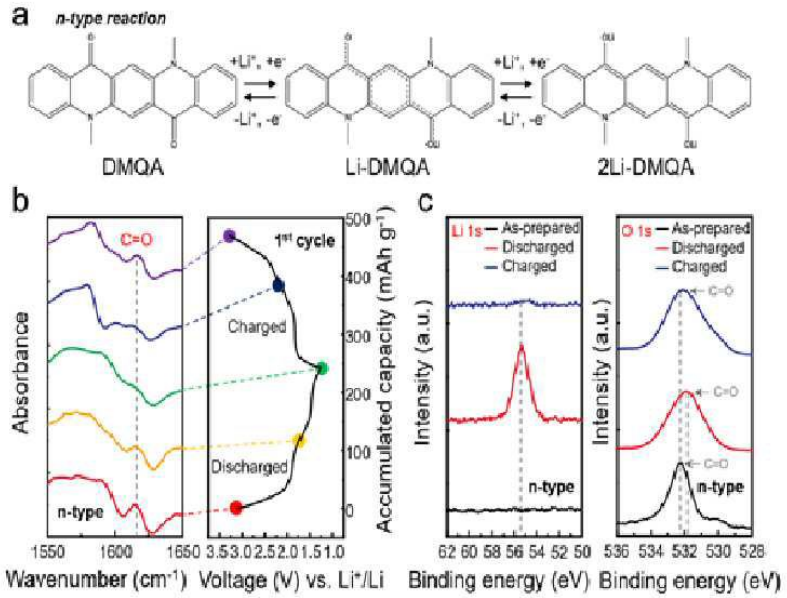
도면4


a
b
n-type reaction
1.86 V (1st e⁻)
1.5 V (2nd e⁻)
Voltage (V) vs. Li⁺/Li
Specific capacity (mAh g⁻¹)
1st cycle
2nd cycle
10th cycle
20th cycle
50th cycle
100th cycle
Discharge capacity (mAh g⁻¹)
Coulombic efficiency (%)
Coulombic efficiency (>99 %)
Capacity retention (>81 %)
Cycle number

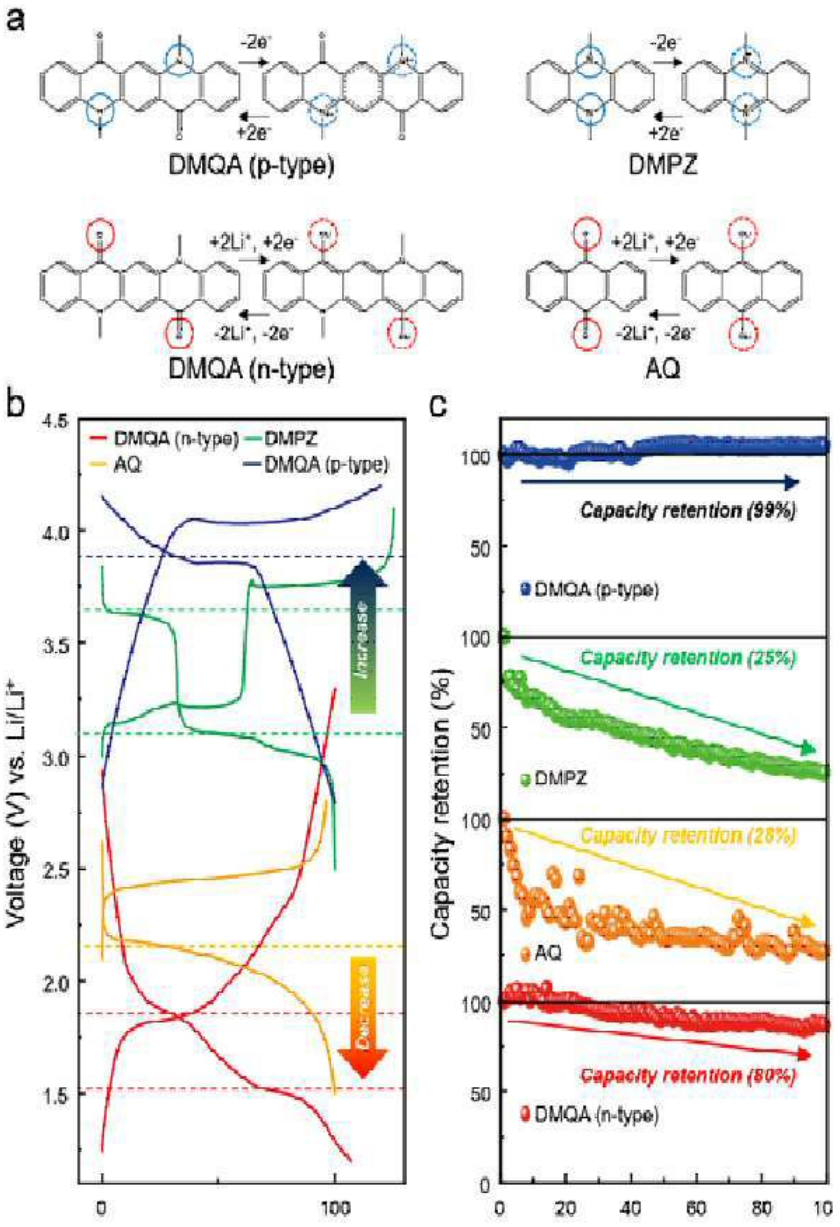
도면5


a
p-type reaction
DMQA
[DMQA]+
[DMQA]2+
b
-Ni(CH3)-
p-type
Absorbance
1200 1280 1360 1440
Wavenumber (cm-1)
1st cycle
Discharged
Charged
Accumulated capacity (mAh g-1)
4.4 4.0 3.6 3.2 2.8 2.4
Voltage (V) vs. Li+/Li
c
Li 1s
As-prepared
Charged
Discharged
Intensity (a.u.)
62 60 58 56 54 52 50
Binding energy (eV)
N 1s
404 402 400 398 396
Binding energy (eV)

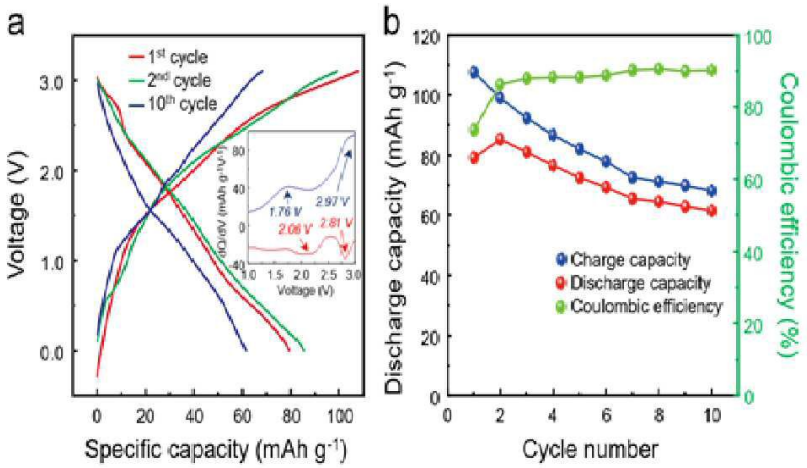
도면6


a
n-type reaction
+Li+, +e-
-Li+, -e-
DMQA
Li-DMQA
2Li-DMQA
b
C=O
n-type
Absorbance
1550 1600 1650
Wavenumber (cm-1)
1st cycle
Charged
Discharged
Accumulated capacity (mAh g-1)
3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0
Voltage (V) vs. Li+/Li
c
Li 1s
As-prepared
Discharged
Charged
Intensity (a.u.)
62 60 58 56 54 52 50
Binding energy (eV)
O 1s
536 534 532 530 528
Binding energy (eV)

도면7


a
-2e⁻
+2e⁻
DMQA (p-type)
DMPZ
+2Li⁺, +2e⁻
-2Li⁺, -2e⁻
DMQA (n-type)
AQ
b
DMQA (n-type)
DMPZ
AQ
DMQA (p-type)
Voltage (V) vs. Li/Li⁺
Increase
Decrease
c
Capacity retention (%)
Capacity retention (99%)
DMQA (p-type)
Capacity retention (25%)
DMPZ
Capacity retention (28%)
AQ
Capacity retention (80%)
DMQA (n-type)

도면8


a
1st cycle
2nd cycle
10th cycle
Voltage (V)
Specific capacity (mAh g-1)
1.76 V
2.06 V
2.97 V
2.81 V
Voltage (V)
b
Discharge capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
Charge capacity
Discharge capacity
Coulombic efficiency