



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월22일
(11) 등록번호 10-1910517
(24) 등록일자 2018년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) C07F 7/08 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
C07F 7/0834 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0166418
(22) 출원일자 2017년12월06일
심사청구일자 2017년12월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010041259 A
JP2000195548 A

(73) 특허권자
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
다미폴리켄 주식회사
전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)
(72) 발명자
전제호
광주광역시 동구 필문대로 309(서석동)
김영찬
전라북도 익산시 배산로 93, 105동 1302호(모현동1가, 익산배산에코르아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김은진

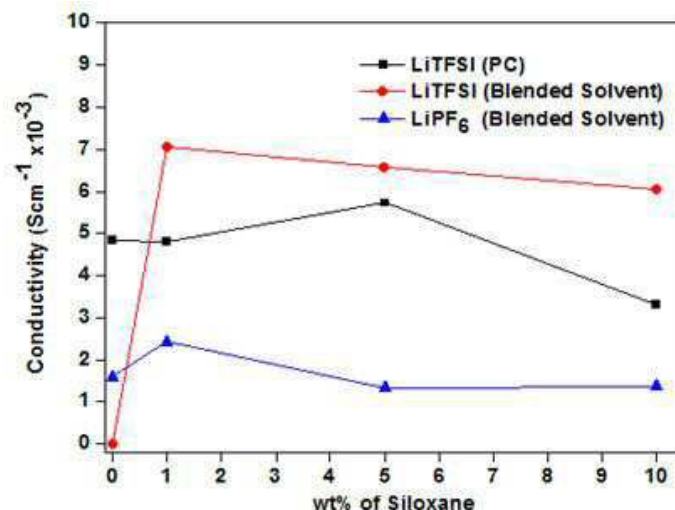
(54) 발명의 명칭 유기 규소계 화합물이 함유된 리튬-이온 전지용 전해액 및 그를 이용한 리튬이온 전지

(57) 요약

본 발명은 유기 규소계 화합물이 함유된 리튬-이온 전지용 전해액 및 그를 이용한 리튬-이온 전지에 관한 것이다.

본 발명은 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물과 리튬-함유 염과 함께 함유한 리튬-이온 전지용 전해액을 제공하며, 상기 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 분자 내 금속이온(리튬 양이온)을 수용할 수 있는 공동이 있고, 상기 공동에 리튬 이온을 배위시켜 효율적으로 리튬 이온을 전달할 수 있으므로, 이온 전도도가 높고, 충방전 효과 및 전기 화학적 특성이 향상되며, 특히, 리튬-이온 전지의 전해액 성분으로 종전에 고리 카보네이트계 유기 용제 사용으로 인한 리튬-이온 전지의 인화성, 외부 충격 민감성 및 저온 충방전 감소 현상이 해소할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

(72) 발명자

김병희

전라북도 익산시 석암로1길 72(팔봉동)

손홍래

광주 서구 풍암순환로 112, 301동 1902호 (풍암동, 중흥3차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0005634

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 광주지역사업평가단

연구사업명 경제협력권산업육성사업 (비즈니스협력형 R&D)

연구과제명 실리콘 화합물을 이용한 고 안정성 에너지 저장장치용 전해질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 다미폴리켄(주)

연구기간 2016.07.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 리튬-함유 염과 함께 함유하는 리튬-이온 전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지용 전해액:

화학식 1



상기에서 n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 0.1 중량% 내지 100중량% 함유된 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 중심 금속과 배위결합된 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지용 전해액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해액을 이용한 리튬-이온 전지.

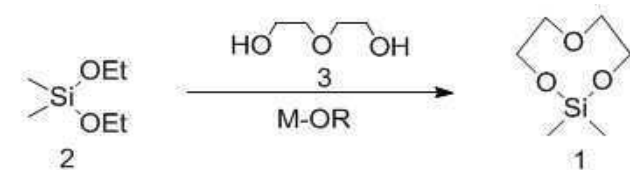
청구항 6

다이에톡시 다이메틸실란 물질(2) 및 다이에틸렌글리콜(3)을 1: 4 내지 6 당량비율로 혼합하고 M-OR 용액 하에서 가온 반응하고,

반응과정 중 생성되는 알코올을 제거하며 반응하고,

반응 후 냉각 후 진공증류하여 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르(1)를 수득하는 것으로, 하기 반응식 1에 의해 수행되는 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르의 합성 방법:

반응식 1



상기에서 M은 알칼리금속이고, R은 C₁ 내지 C₄의 알킬기이다.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 규소계 화합물이 함유된 리튬-이온 전지용 전해액 및 그를 이용한 리튬-이온 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기 규소계 화합물로서 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 리튬-함유 염과 함께 함유함으로써, 충전 리튬-이온 전지의 인화성, 외부 충격 민감성 및 저온 충방전 감소 현상을 개선하고, 충방전 효과 및 전기 화학적 특성을 향상한, 리튬-이온 전지용 전해액 및 그를 이용한 리튬이온 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬-이온 전지는 이차 전지로서 방전 과정에서 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하는 전지로서, 충전 시 리튬 이온이 양극에서 음극으로 이동하며 리사이클링이 불가능하지만 리튬-이온 전지는 충 방전이 가능하다.

[0003] 이러한, 리튬-이온 전지는 에너지 밀도가 높고 메모리 효과가 없으며 휴대용 전자 기기들(카메라, 전동 공구, 휴대폰, 노트북 등)뿐 아니라 자동차, 오토바이, 전동 스쿠터, 세그웨이등 여러 운송 수단에도 그 용도가 크게 늘어나고 있다. 특히, 항공 산업 분야에서도 이용 빈도가 점점 증가하고 있다.

[0004] 그러나, 전기차 등의 운송 수단에 리튬-이온 전지를 사용하게 되면, 유기 카보네이트계 전해질을 사용하므로 외부 충격에 약하고, 외부 충격이 비교적 빈번하므로 구조적 취약성의 문제가 있다.

[0005] 또한, 리튬-이온 전지를 포함한 모든 전지는 낮은 온도에서는 충방전 특성이 현저히 떨어지고 특히, 리튬-이온 전지는 낮은 온도에서 전해액 자체에서 고체 물질이 석출되므로 저온 사용이 매우 제한적이다.

[0006] 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 거대 고리 폴리에테르와 중심 금속 간의 호스트-게스트 화학(host-guest chemistry)에 대한 연구가 보고되었으며, 그 일례로 폴리에틸렌 옥사이드(PEO: polyethylene oxide)에서 에테르의 산소 원자들과 중심 금속간의 배위결합이 보고된 바 있다[비특허문헌 1]. 상기 연구는 선형 PEO 들의 중심에 리튬 양이온을 배위할 수 있는 에테르의 산소원자들 때문에 전해액으로서 관심을 받고 있다.

[0007] 그러나 PEO 분자가 실온에서조차도 고체가 석출되는 문제가 지적되면서, PEO 분자를 무정형의 고분자와 결합시켜 T_g값을 낮추어 결정 석출 현상을 억제하거나, 전도도 등의 전기 화학적 특성을 향상시켜 물성을 개선하는 연구방향으로 시도되고 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 종래 문제점을 해소하고자 노력한 결과, 폴리에테르 중심에 리튬 양이온을 수용할 수 있는 공동(空洞)이 분자 내 있고, 상기 공동에 리튬 양이온을 배위시켜 효율적으로 리튬 이온을 전달할 수 있는 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 구조를 안출하고, 다양한 유도체를 합성하고 코인 셀 제작 후 전기분석학적인 거동을 통해 리튬-이온 전지용 전해질로서 유용함을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 1) 미국특허 제9,209,487호 (2015.12.08 공고)
(특허문헌 0002) 2) 미국특허 제9,437,371호 (2015312.08 공고)
(특허문헌 0003) 3) 미국특허 제7,473,491호 (2009.01.06 공고)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 1) P. V. Wright, Br. Polym. J., 1975, 7, 319-327.
(비특허문헌 0002) 2) T. F. MillerIII, Z.-G. Wang, G. W. Coates, N. P. Balsara, Acc. Chem. Res., 2017, 50, 590-593.
(비특허문헌 0003) 3) L. Zhang, Z. Zhang, S. Harring, M. Straughan, R. Butorac, Z. Chen, L. Lyons, K. Amine, R. West, J. Mater. Chem., 2008,18, 3713-3717.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 분자 내 공동이 있는 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 함유된 리튬-이온 전지용 전해액을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 전해액을 이용한 리튬-이온 전지를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물 중 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르의 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 리튬-함유 염과 함께 함유하는 리튬 이온 전지용 전해액을 제공한다.
- [0015] 상기에서 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이며, 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 0.1 중량% 내지 100중량% 포함될 수 있다.
- [0016] 화학식 1



- [0017]
- [0018] 상기에서 n 은 1 내지 5의 정수이다.
- [0019] 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 분자 내 리튬 양이온을 수용할 수 있는 공동이 있고, 상기 공동에 리튬 양이온을 배위시켜 효율적으로 리튬 이온을 전달할 수 있다.
- [0020] 이에, 본 발명은 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 단독 또는 첨가물 일부 첨가된 리튬 이온 전지용 전해액을 이용한 리튬-이온 전지를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 다이에톡시 다이메틸실란 물질(2) 및 다이에틸렌글리콜(3)을 1: 4 내지 6 당량비율로 혼합하고 M-OR (M은 알칼리금속이고, R은 C_1 내지 C_4 의 알킬기임) 용액 하에서 가온 반응하는 공정, 반응과정 중 생성되는 알코올을 제거하며 반응하는 공정 및 상기 반응 후 냉각 후 진공증류하여 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르(1)를 수득하는 공정으로 이루어진, 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르의 합성 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 단독 또는 일부 첨가하여 리튬-함유 염과 함께 함유하도록 함으로써, 충방전 효과 및 전기 화학적 특성이 향상된 리튬 이온 전지용 전해액을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 첨가제로서 사용된 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 분자 내 금속이온(리튬 양이온)을 수용할 수 있는 공동이 있고, 상기 공동에 리튬 이온을 배위시켜 효율적으로 리튬 이온을 전달할 수 있다.
- [0024] 이에, 본 발명은 상기의 전해액을 이용한 리튬-이온 전지를 제공할 수 있으며, 충전 리튬-이온 전지의 인화성, 외부 충격 민감성 및 저온 충방전 감소 현상이 해소할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 농도에 따른 이온 전도도 측정결과이고, 도 2는 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 시차주사열량분석에 따른 결과이고,

도 3은 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 함유한 전해액의 전압-전류법에 의한 컷-오프 전압 측정결과이고,

도 4는 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 함유한 코인 셀 방전 특성의 그래프이고,

도 5는 본 발명의 리튬-이온 전지에서 순환전압 전류법에 의한 양극의 산화-환원 전압 측정 결과이고,

도 6은 본 발명의 리튬-이온 전지에서 순환전압 전류법에 음극의 산화-환원 전압 측정결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

[0027] 본 발명은 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물 단독 또는 일부 첨가하여 리튬-함유 염과 함께 함유한 리튬 이온 전지용 전해액을 제공한다.

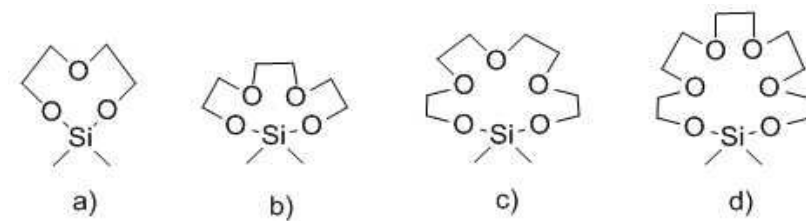
[0028] 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 분자 내 금속이온(리튬 양이온)을 수용할 수 있는 공동이 있고, 상기 공동에 리튬 양이온을 배위시켜 효율적으로 리튬 이온을 전달함으로써, 전해액으로 유용하다.

[0029] 화학식 1



[0030] 상에서 n은 1 내지 5의 정수이다.

[0031] 상기 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 하기 구조식에서 제시된 일례 중에서 선택될 수 있으며, 일부는 상업적으로 구매할 수 있고 일부는 구매가 불가능하거나 가격이 매우 비싸다.



[0032] 구체적으로는, 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물로서, a)는 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르이고, b)는 다이 메틸 11-실라-4 크라운 에테르이고, c)는 다이 메틸 14-실라-5 크라운 에테르이고, d)는 다이 메틸 17-실라-6 크라운 에테르이며, 공통적으로 실리콘과 산소로 결합되는 축을 중심으로 분자 내에 환상 형태로 되어 있어 그 공동 안에 금속(특히 리튬 양이온)을 분자 내 배위할 수 있는 골격 구조를 가지고 있으므로 보다 더 효율적으로 리튬-이온 전지의 충/방전시 전도도를 높일 수 있는 구조로 되어 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물 단독 또는 첨가제로서 리튬-함유 염과 함께 함유함으로써, 외부 충격에 둔감하고 저온 특성이 향상되며 인화가 쉽게 되지 않는 장점이 부여된다.

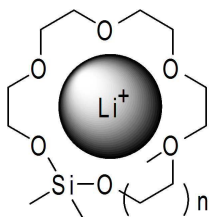
[0034] 이때, 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 0.1 중량% 내지 100중량% 포함될 수 있다.

[0035] 따라서, 충전 전해액으로 사용된 에틸렌카보네이트(EC), 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC)등의 고리형 카보네이트계 전해액의 경우, 낮은 어는점(특히, EC의 어는점은 34-37℃)으로 인하여, 저온에서의 불용성 고체가 석출되어 저온 특성이 매우 불량하며 가연성 물질이므로 전기차에 적용되는 리튬-이온 전지의 전해액으로 사용시 외부 충격에 민감한 자동차의 특성 상 매우 불리한 물성이며, 스마트폰 등에 사용시 비행기 내부의 기압차이로 인한 폭발 등 비안정성의 단점을 개선할 수 있다.

[0036] 나아가, 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 하기 화학식 2에서 도시된 바와 같이, 내부의 중심 금속(리튬 양이온)에 고리 형태의 다양한 크기의 실라-크라운이 주위를 감싸는 구조로 형성되고, 본

자 내에 공동이 있어서 금속 이온을 배위하여 더 효율적인 리튬 이온 전도도를 나타낸다.

화학식 2



상기에서, n 은 1 이상의 정수이다.

도 1은 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 농도에 따른 이온 전도도 측정결과를 도시한 것으로서, 리튬-함유 염으로서 LiTFSI와 함께 함유하고, 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물이 1 중량% 일 때, 7.06 mS^{-1} 의 이온 전도도 최대치를 확인할 수 있다.

이러한 결과, 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 종래 유기 규소계 화합물로 사용된 선형 EO(Ethylene Oxide) 계열 실리콘 화합물 대비 상대적으로 높은 이온 전도도값을 나타낸다[표 1].

또한, **도 2**는 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 시차주사열량분석에 따른 결과는 환상형 구조로 인해 상대적으로 높은 T_g 값을 나타낸다.

또한, 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 실리콘의 3d 빈 오비탈이 산소의 채워진 2p 오비탈과 결합하는 전자 구조를 가지며, Si-O 결합 에너지가 452 KJ/mol 로서, C-O의 결합 에너지 35 KJ/mol 보다 상대적으로 더 강한 결합이므로 구조 안정성이 기대된다.

본 발명은 이상의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물 단독 또는 첨가제로서 리튬-함유 염과 함께 함유한 전해액을 이용한 리튬-이온 전지를 제공한다.

도 3 내지 **도 6**의 전기분석학적 분석 결과로부터, 본 발명의 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물은 종래 유기 규소계 화합물로 사용된 선형 EO(Ethylene Oxide) 계열 실리콘 화합물을 대체할 수 있으며, 대등한 전기화학적 특성을 확인할 수 있다.

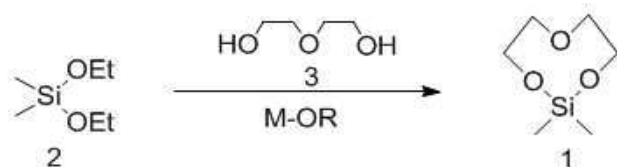
따라서, 본 발명은 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 함유함으로써, 충방전 효과 및 전기 화학적 특성이 향상된 리튬 이온 전지용 전해액을 제공할 수 있으며, 그를 이용한 리튬-이온 전지의 경우, 충전 리튬-이온 전지에서 전해액 성분으로 사용된 카보네이트계 유기 용제 사용으로 인한, 인화성, 외부 충격 민감성 및 저온 충방전 감소 현상을 해소할 수 있다.

나아가, 본 발명은 다이메틸실란 물질(2) 및 다이에틸렌글리콜(3)을 1: 4 내지 6 당량비율로 혼합하고 M-OR 용액 하에서 가온 반응하고,

반응과정 중 생성되는 알코올을 제거하며 반응하고,

반응 후 냉각 후 진공증류하여 다이메틸 실라-8 크라운-3 에테르(1)를 수득하는 합성 방법을 제공한다.

반응식 1



상기에서, M은 알칼리금속이고, R은 C_1 내지 C_4 의 알킬기이다.

상기 합성 방법으로부터, 화학식 1로 표시되는 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 골격의 화합물을 합성할 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0058] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0059] <실시예 1> 리튬-이온 전지용 전해액 제조 1

[0060] 단계 1: 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르의 합성

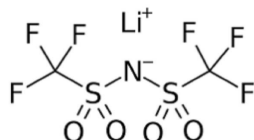
[0061] 3구 플라스크에 딘-스타크 트랩, 냉각 혼류관을 장착하고 다이에톡시 다이메틸실란(60.0g, 404.6 mmol), 다이에틸렌글리콜(214.68g, 1977.90 mmol, 5 당량)을 넣고 20방울의 28% 용액 NaOMe 를 넣은 후, 플라스크를 140℃에서 24시간 가온하며 반응시켰다. 이때, 부산물로 생성되는 에탄올을 딘-스타크 트랩을 사용 제거 하며 반응시켰다.

[0062] 반응 종료 후, 플라스크를 냉각시키고 생성물을 진공 증류하여 41.58g (63%)의 무색 액체로 목적 화합물을 합성하였다[¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 3.85(m, 4H, SiOCH₂CH₂O), 3.73(m, 4H, SiOCH₂CH₂O), 0.21(s, 6H, SiCH₃), ¹³C NMR(75Hz, CDCl₃): δ 73.9 (SiOCH₂CH₂O), 63.5(SiOCH₂CH₂O), -3.1(SiCH₃), FT-IR(ZnSe, ATR method): 2869.5, 1255.6, 1086.4, 839.1, 795.0cm⁻¹, FAB-High Mass; anal calcd. C₁₆H₁₅O₃Si[M+H]⁺ 163.0790 found 163.0787.

[0063] 단계 2: 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르를 이용한 전해액 제조

[0064] 상기 단계1에서 합성된 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르 화합물 각각 1 중량%, 5 중량%, 10 중량%를 하기 화학식 3으로 표시되는 LiTFSI(lithium trifluoromethane sulfonylimide) 용매를 혼합하여 준비하였다.

[0065] 화학식 3



[0066]

[0067] <실시예 2> 리튬-이온 전지용 전해액 제조 2

[0068] 상기 실시예 1의 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르 대신에, 다이 메틸 11-실라-4 크라운 에테르(CAS No. 18339-94-1, Alfa Chemistry, 상품명: 2,2-dimethyl-1,3,6,9-tetraoxa-2-silacycloundecane)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0069] <실시예 3> 리튬-이온 전지용 전해액 제조 3

[0070] 상기 실시예 1의 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르 대신에, 다이 메틸 14-실라-5 크라운 에테르(CAS No. 70851-49-9, Boc Sciences, 상품명: 1,1-dimethylsila-14-crown-5)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제조하였다.

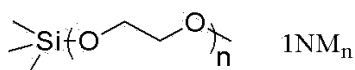
[0071] <실시예 4> 리튬-이온 전지용 전해액 제조 4

[0072] 상기 실시예 1의 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르 대신에, 다이 메틸 17-실라-6 크라운 에테르(CAS No. 83890-22-6, fluoro chem, 상품명: 1,1-dimethylsila-17-crown-6)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제조하였다.

[0073] <실험예 1> 전기 화학적 분석

[0074] 1) 전기 전도도 분석

[0075] 상기 실시예 1에서 합성된 다이 메틸 8-실라-3 크라운 에테르 화합물 및 하기 식으로 표시된 공지된 유기 규소계 실리콘 화합물로서 선형 EO(Ethylene Oxide) 계열 실리콘 화합물의 전도도 값과 비교하였다. 이때, 전기 전도도는 SI Analytic lab 945 기기를 사용하였고 0.01M KCl 용액 (1413 μS/cm) 로 사용 전 보정하였으며, 모든 전도도 측정은 실온에서 아르곤 가스로 채워진 글로브 박스 하에서 수행하였다.



[0076]

[0077] 상기 식에서 n 은 1 내지 5의 정수이다.

[0078] 선형 EO 계열 유기 규소계 화합물에 대한 전도도값은 하기 표 1에 기재된 바와 같으며, 이는 문헌상에 보고된 값과 일치하였다. 전도도 결과, 1NM₁에서 1 NM₅ 계열 중 1NM₂가 가장 높은 전도도를 보였다.

【표 1】

선형 EO 계열 유기 규소계 화합물의 전도도 측정결과 (LiTFSi염 사용)

Entry	Chemical Structure	$\sigma/\text{Scm}^{-1} \times 10^{-3}$ at 25°C	EO/Li ⁺
1	1NM ₁	1.4	7/1
2	1NM ₂	2.5	7.5/1
3	1NM ₃	1.8	10.1/1
4	1NM ₄	1.4	10/1
5	1NM ₅	1.2	10/5

[0079]

[0080] 상기 표 1은 하기 화학식 3으로 표시되는 LiTFSI(lithium trifluoromethane sulfonylimide)를 사용한 결과이다.

[0081] 또한, 실시예 1에서 제조된 화합물의 농도를 혼합 용액에 각각 1 중량%, 5 중량%, 10 중량%로 첨가하여 최종 농도를 조정 후 전도도를 측정하였다.

[0082] 도 1은 LiTFSI를 사용하고 용매조건을 달리하여 수행하거나, LiPF₆(lithium hexafluoride)를 사용하여 전도도를 측정하였다.

[0083] 구체적으로는, 도 1에서 흑색 선은 LiTFSI를 PC(propylene carbonate) 용매에 넣어 측정한 결과이고, 적색 선은 동일한 LiTFSI를 혼합용매(Blended Solvent; EC/DMC/DEC 3/3/4v/v로 혼합된 용매)에 넣어 측정한 결과이고, 청색 선은 LiPF₆(lithium hexafluoride)를 혼합용매(BS 용매)에 넣어 측정한 전도도 결과이다. 이때, 모든 혼합 과정 및 측정은 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스에서 산소와 수분을 배제한 상태에서, 실온에서 수행하였다.

[0084] 그 결과, LiTFSI 염은 용매에 따라 전도도 결과가 현저히 달라지고, 전반적으로 LiTFSI가 LiPF₆ 보다 높은 전도도를 보였다. 이러한 결과로부터, LiTFSI가 동일 완충된 전지에서 뽑아낼 수 있는 높은 시간당 와트 수, 긴 전지 수명 특성 때문인 것으로 예상된다.

[0085] 구체적으로, 동일한 리튬-함유 염(LiTFSI)이라도 용매에 따라 달라지는데, LiTFSI를 PC 용매에서 사용하면 5 중량%까지 증가하다가 그 후 감소된다. 대부분 초기 1중량%일 때 농도가 최대치를 나타냈고 그 후 전도도 농도가 증가함에 따라 감소하는데, 이 현상은 초기 농도에서 실록산의 리튬 양이온의 배위로 인해 전도도가 최대를 보이다가 그 후 실록산 화합물의 농도 증대에 따라, 점도도 따라서 증대되므로 전도도가 감소되는 현상으로 설명된다.

[0086] 최대 이온 전도도는 적색 선에서 보여주는 리튬-함유 염으로서 LiTFSI를 사용하고 1중량% 일 때, 7.06mS^{-1} 로서 최대치를 보였다.

[0087] 2) T_g 값 측정(DSC 연구)

[0088] 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC) 연구를 통해 T_g 값을 측정하였다.

[0089] 이때, DSC 측정은 DSC 8000 기기로 수행하였으며, 보정은 In과 Zn로 하였고 시료는 건조된 헬륨 하에 측정되었다. (온도 프로그램; -160°C 1분 유지, -160°C 내지 20°C 10°C/min(가열) 20°C 내지 -160°C 10°C/min(냉각) -160°C 1분 유지, 냉각, 가열 사이클을 2번 반복하였다. T_g 값은 첫 번째에서 결정되었다.

[0090] 도 2에 도시된 DSC 분석결과, -29.4°C이었으며, 1NM₁ (-148°C), 1NM₂ (-129°C), 1NM₃ (-116°C), 1NM₄ (-110°C),

1NM₅ (-106℃)이었다.

[0091] 본 발명의 실시예 1에서 합성된 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 T_g 값은 종래 선형 계열보다 매우 높은 온도가 관측되었는데 환상형 구조에 기인될 것으로 생각된다.

[0092] 3) LSV 연구

[0093] 도 3은 전압-전류법(Linear Sweep Voltammetry(LSV), Potentiostat Analyzer (PARSTAT 4000))에 의한 실시예 1에서 합성된 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물의 컷-오프 전압 측정된 결과를 나타낸다.

[0094] 실록산을 기준 용매(EC/DMC/DEC= 3/3/4 v/v)에 첨가하여 최종 5중량%로 맞춘 뒤 측정하였고, 스캔 속도는 10mV/sec이었다.

[0095] 그 결과, 기준 용매의 컷-오프 전압은 6.57V이었고 실록산 첨가 용액은 5.03V로 관측되었다.

[0096] 4) 셀-사이클 수명 연구

[0097] 셀-사이클 수명 연구는 기준 전해액(EC/DMC/DEC=3/3/4 v/v에 1M LiPF₆를 녹인 용액)을 사용하였고, 본 발명의 실시예 1에서 합성된 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 넣어서 최종 농도 5 중량%를 제조하여 사용하였다. 첨가제로서 비닐리덴 카보네이트(vinylene carbonate)를 2 중량% 넣어 측정하였다. 충전 조건은 0.5C (1-5회), 1.0C (6-100회)이었고, 기준 전극은 100회 후 용량 유지율이 90.8%이었으나, 실험 전극은 34.3%로서 65.7% 손실이 관측되었다. 용량 유지율이 다소 낮아서 계속 보완이 요구된다.

【표 2】

코인 셀 용량 유지 비교

항목	Initial Capacity (mAh/g)	Capacity Retention (cycle/1 st ,%)				
		10th	25th	50th	75th	100th
기준용액	140.1	96.8	96.2	94.5	92.6	90.8
실록산 첨가 용액	119.6	96.5	93.3	84.5	65.4	34.3

[0098]

[0099] 5) 순환전압 전류법 (cyclic voltammetry) 분석

[0100] 각 전극에서의 산화-환원적 특성을 조사하기 위하여, 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, WPG 1000 (WonaTech) 기기)를 이용하여 분석하였다.

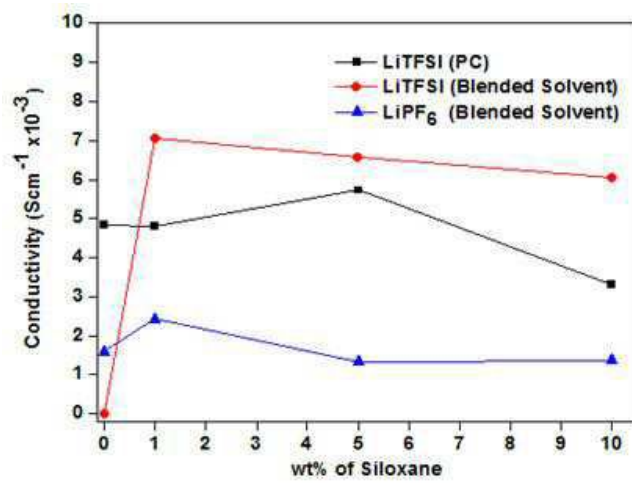
[0101] 구체적으로, 1.0M LiPF₆ 용액(용제; EC (Ethylene Carbonate) /DMC (Dimethyl Carbonate) /DEC (Diethyl Carbonate)를 3/3/4 부피 비로 섞은 용액)를 기준 용액으로 사용하였고 실시예 1에서 합성된 유기 규소계 환상형 실라-크라운 에테르 화합물을 넣어 전체 5 중량% 농도가 되도록 하였다. 이때, LiCoO₂를 양극으로, 흑연을 음극으로 사용하였고 리튬 금속을 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다. 측정은 글로브 박스에서 아르곤 가스 분위기 하에 실온에서 수행하였고 스캔 속도는 0.1 mV/S 이고 볼트 범위는 3.4 - 4.3V 였다.

[0102] 도 5는 양극(LiCoO₂)의 산화-환원 전압 측정 결과이고, 도 6은 음극(흑연)에 일어나는 산화-환원의 일반적인 형태가 관측되었으며, 그 결과 기준 전해질과 산화-환원 전압이 약간 차이가 있는데, 4.04/4.09V 산화, 3.79/3.82V 환원이 관찰되었다.

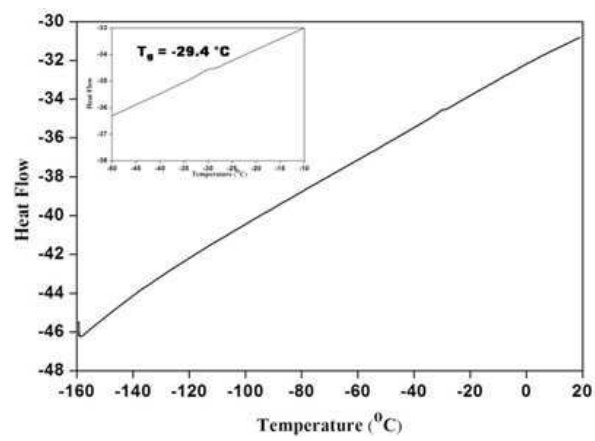
[0103] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

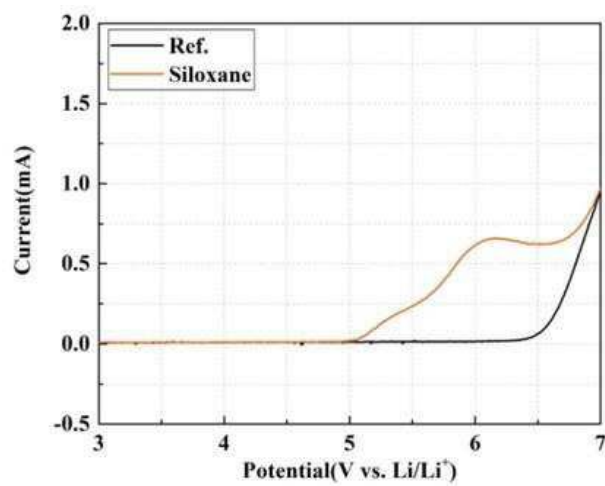
도면1



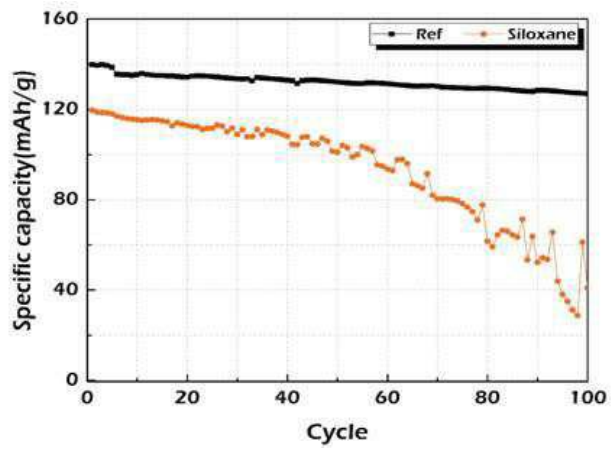
도면2



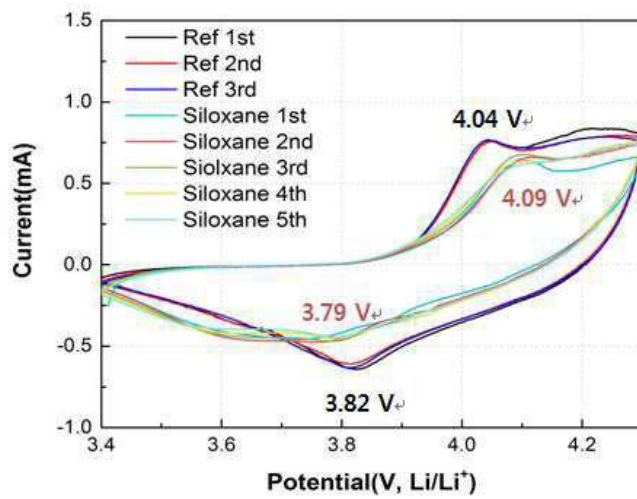
도면3



도면4



도면5



도면6

