(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0083958
(43) 공개일자 2021년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 10/52* (2021.01)
H01M 12/08 (2015.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 10/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0176786
(22) 출원일자 2019년12월27일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77 더샵엑스포 902동 2503호
정광은
경기도 부천시 옥산로 75 꿈마을동아아파트 1018동 901호
이기승
인천광역시 부평구 수변로 74 삼성아파트 504호
(74) 대리인
차준용

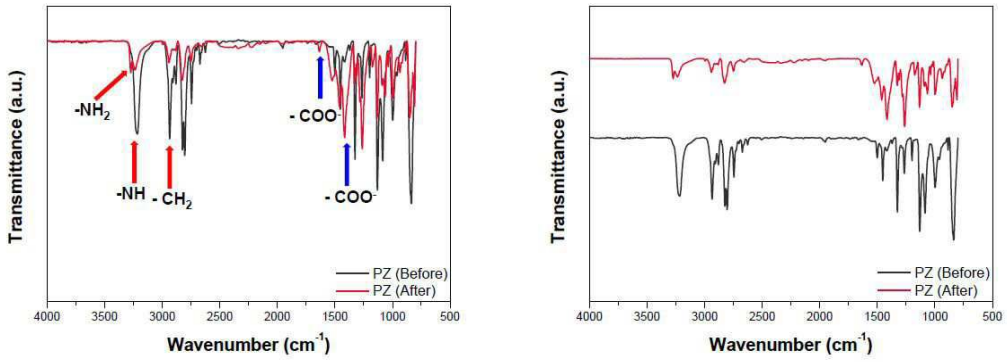
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제를 포함하는 양극 활물질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소 흡착제를 포함하는 양극 활물질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 [화학식 1]로 나타내는 피페라진 유도체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물 및 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하며, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬-공기 이차 전지에 사용되는 경우에는 이산화탄소 및 수분 농도를 선택적으로 제거하여 리튬-공기 이차전지의 안정성을 확보하고 나아가 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019002249
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 불소 제거 기능성 유기 분자를 이용한 고에너지밀도 기반 이차전지 전극/전해액 계면 안정화 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019M3D1A210393511
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 소재융합혁신기술개발사업
연구과제명 유기 분석법을 활용한 리튬-공기 이차전지 반응 경로 제어 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019031159
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 전고체전지 고체전해질용 바인더 합성을 위한 기능성 가교제 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인천대학교
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

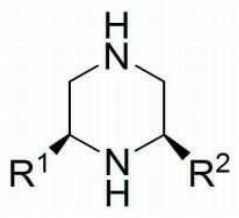
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 나타내는 피페라진 유도체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물;

[화학식 1]



(여기서 R^1 및 R^2는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 카르복실음이온기, 나이트레이트기($NO3^-$), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 포스핀, 일산화탄소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 아민, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 나이트릴, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N, 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 방향족 헤테로고리 화합물 중에서 선택되는 어느 하나이다.).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는 리튬-공기 이차전지인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 조성물.

청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;음극 활물질을 포함하는 음극;및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항 및 제2항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;음극 활물질을 포함하는 음극;및 전해질을 포함하는 리튬-공기 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착제를 포함하는 양극 활물질 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 [화학식 1]로 나타내는 피페라진 유도체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물 및 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전 세계적으로 지속 가능한 친환경 에너지 저장/변환 장치에 대한 수요가 크게 증가함에 따라 화석 연료부터 이차전지로의 에너지 공급원 다각화가 진행되고 있으며 이에 이차전지 시장은 기존 소형 디바이스 시장에서 전기자동차 및 에너지 저장 시스템 등으로의 중대형 디바이스 시장으로 크게 확대되고 있다.

[0003] 기존 전지 소재를 활용하여 에너지 밀도를 획기적으로 증가시키는 것이 현실적으로 어렵기 때문에 신규 소재에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 2000년대 중반 이후 리튬의 높은 이론 용량을 기반으로 리튬-공기, 리튬-유황 등의 신규 전지 시스템 및 소듐, 마그네슘 및 다가 이온 기반의 알루미늄 기반의 이차전지를 포함하는 다양한 신규 전지 시스템들이 개발되고 있다.

[0004] 리튬-공기 이차전지의 높은 에너지 밀도의 장점에도 불구하고 시스템이 지니는 여러 문제로 인하여 실제 적용에는 많은 한계를 지니고 있다.

[0005] 리튬-공기 이차전지는 충/방전시 리튬과 산소가 양극(공기극)에서 만나 Li_2O_2를 가역적으로 형성되는 반응으로 에너지를 만들어 내는 시스템이지만 형성되는 Li_2O_2의 OER(oxygen evolution reaction) 반응이 용이하지 않아 양극에서 분해되지 않고 기공을 받아 과전압을 크게 증가시키는 문제가 있다. 이는 곧 충/방전 효율의 감소를 야기하여 리튬-공기 이차전지의 에너지 효율 저하의 원인이 되며, 이를 극복하고자 OER 반응을 활성화시킬 수 있는 촉매의 사용을 필요로 한다. 그러나 OER 촉매를 활용하는 경우 리튬-공기 이차전지의 무게 증가로 인하여 에너지 밀도가 감소되는 문제가 발생한다.

[0006] 또한 최근 연구에 따르면, 방전 생성물인 Li_2O_2의 친핵성 성질로 인하여 전해액의 분해 반응을 야기하여 선택 가능한 전해액의 폭이 줄어듦과 동시에 주요 양극(공기극)으로 사용되는 탄소와 반응하여 Li_2CO_3를 형성함으로서 리튬-공기 이차전지의 수명 특성을 저하시키는 문제를 나타낸다. 형성된 Li_2CO_3는 양극에서의 과전압을 크게 증가시킬 뿐만 아니라 비가역 분해를 통하여 전지의 내압을 증가시킬 수 있기 때문에 리튬-공기 이차전지의 안정성 및 안전성을 저해 가능하다는 측면에서 반드시 제어되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0133828호

발명의 내용

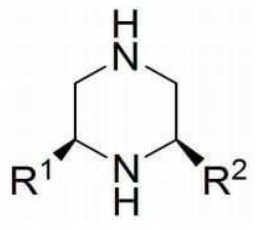
해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자는 리튬-공기 이차전지의 가역 반응을 원활하게 진행하기 위하여 전지 내부 양극(공기극)에서 이산화탄소 및 수분 농도를 선택적으로 제거 가능한 기능성 분자를 설계하고 이에 대한 ex-situ 분석을 진행하여 소재를 도출하고자 하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 나타내는 피페라진 유도체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물을 제공한다;

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] (여기서 R^1 및 R^2는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 카르복실음이온기, 나이트레이트기($NO3^-$), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 포스핀, 일산화탄소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 아민, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 나이트릴, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N, 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 방향족 헤테로고리 화합물 중에서 선택되는 어느 하나이다.).

[0013] 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극;음극 활물질을 포함하는 음극;및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0014] 상기 리튬 이차 전지는 리튬-공기 이차전지인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬-공기 이차 전지에 사용되는 경우에는 이산화탄소 및 수분 농도를 선택적으로 제거하여 리튬-공기 이차전지의 안정성을 확보하고 나아가 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 피페라진과 이산화탄소가 반응하여 생성되는 화합물을 나타내는 도면이다.

도 2는 피페라진의 이산화탄소 흡착 실험을 나타내는 사진이다.

도 3은 피페라진 및 이산화탄소가 흡착 반응한 피페라진의 FT-IR 스펙트럼 그래프이다.

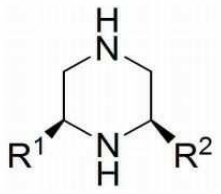
도 4는 이산화탄소가 흡착 반응한 피페라진의 ^1H NMR 스펙트럼 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물은 하기 [화학식 1]로 나타내는 피페라진 유도체를 포함하는 것을 특징으로 한다;

[0020] [화학식 1]

[0021] 

[0022] (여기서 R^1 및 R^2는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 카르복실음이온기, 나이트레이트기($NO3^-$), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 포스핀, 일산화탄소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 아민, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 포함하는 나이트릴, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N, 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 방향족 헤테로고리 화합물 중에서 선택되는 어느 하나이다.).

[0023] 본 발명자는 피페라진이 공기중의 이산화탄소를 흡착하는 특징을 확인하였으며, 피페라진은 이산화탄소와 반응하여 protonated piperazine, piperazine carbamate, piperazine dicarbamate, protonated piperazine carbamate 등의 화합물을 생성하는 것을 확인하였다(도 1 및 도 3)

[0024] 상기 리튬 이차전지는 리튬-공기 이차전지인 것을 특징으로 하며, 상기 피페라진 화합물은 이산화탄소 및 수분 농도를 선택적으로 제거하여 리튬-공기 이차전지의 안정성을 확보하고 나아가 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 실시 예에서 상기 양극 활물질을 포함하는 양극;음극 활물질을 포함하는 음극;및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0026] 상기 리튬 이차전지는 리튬-공기 이차전지인 것을 특징으로 한다.

[0027]

[0028] 이하에서 본 발명에 대한 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하며, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0030] **<실시예>**

[0031] **(1) 피페라진 유도체의 이산화탄소 흡착 평가**

[0032] 본 발명자는 바이알에 피페라진(PZ)을 1g 첨가하고 CO_2 존재하에서 피페라진의 이산화탄소 흡착력을 평가하였다(도 2).

표 1

[0033]

	반응 전	반응 후	CO_2 흡착량 몰수/사용한 reagent 몰수
PZ (습도 40%)	1.000g	1.027g	0.6 mmol / 11.6 mmol (0.05)
PZ	1.000g	1.100g	2.3 mmol / 11.6 mmol (0.20)

[0034] 상기 표 1을 참고하면, 피페라진은 이산화탄소를 흡착하여 습도가 40%인 조건에서는 반응 전에 비하여 반응 후

0.027g이 증가하였으며, 순수 이산화탄소만 존재하는 조건에서는 0.100g이 증가하였다. 상기 실험 결과를 피페라진은 이산화탄소 흡착력은 가진다고 평가할 수 있다.

[0036] **(2) 이산화탄소 흡착 후 FT-IR 스펙트럼**

[0037] 도 3을 참고하면, 피페라진은 이산화탄소와 반응하여 protonated piperazine, piperazine carbamate, piperazine dicarbamate, protonated piperazine carbamate 등을 생성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0038] 도 3의 그래프에서 흡착 전 피페라진의 피크와 비교하여 보면, 1412, 1646 cm-1에서 COO^-의 피크가 형성되었으며, 3236, 3272 cm-1에서 -NH2 피크가 추가로 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 반대로 2937 cm-1에서 -CH2 와 3221 cm-1에서 -NH의 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

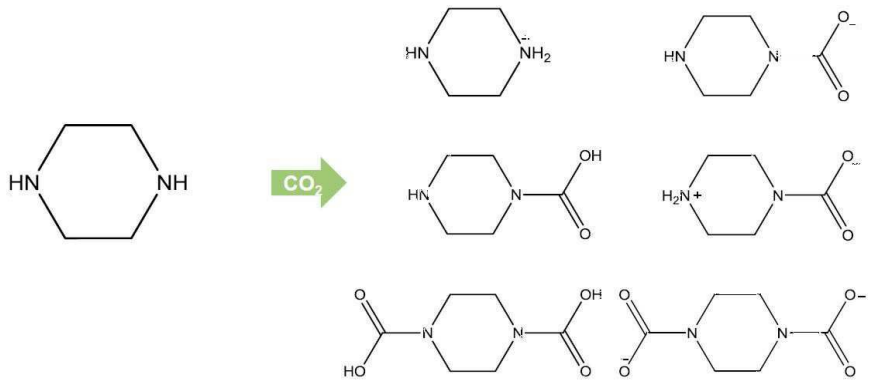
[0040] **(3) 이산화탄소 흡착 후 1H NMR 스펙트럼**

[0041] 도 4를 참고하면, 이산화 탄소 흡착후 2.72 ppm 피크가 2.61 ppm으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 피페라진이 이산화탄소와 반응하여 이산화탄소를 흡착할 수 있다는 것을 뒷받침한다.

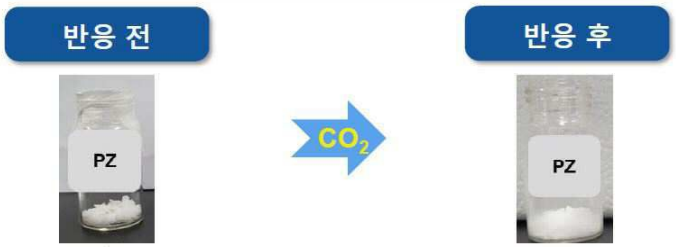
부호의 설명

도면

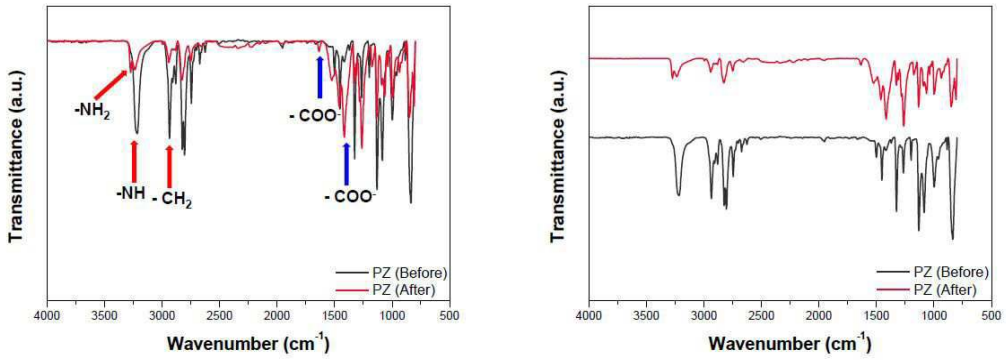
도면1



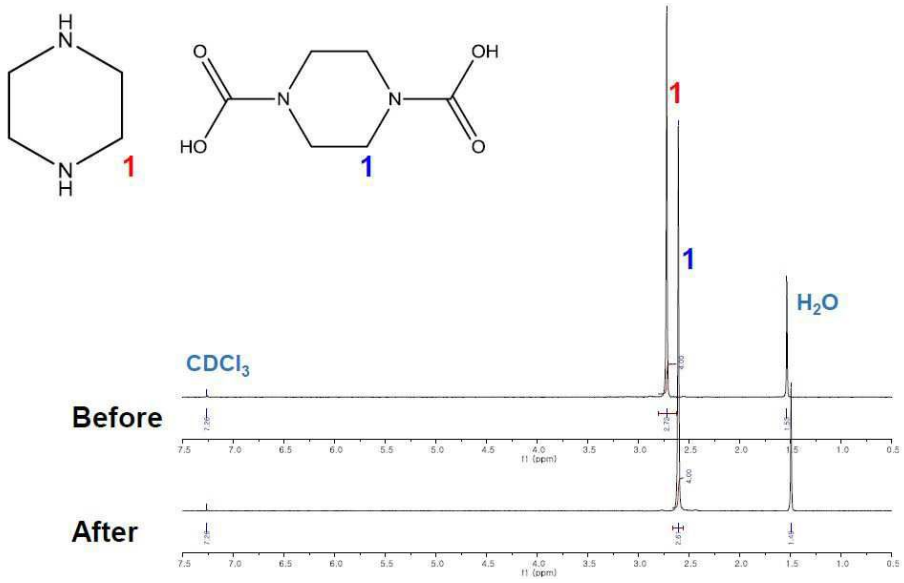
도면2



도면3


Transmittance (a.u.)
-NH2
-NH
-CH2
-COO-
-COO-
PZ (Before)
PZ (After)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)
Transmittance (a.u.)
PZ (Before)
PZ (After)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

도면4


H
N
N
H
1
O
OH
HO
N
N
O
1
1
1
H2O
CDCl3
Before
After
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (ppm)