



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월30일
(11) 등록번호 10-1475705
(24) 등록일자 2014년12월17일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 207/16 (2006.01) C07D 207/12 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01G 11/58 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0008859(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2014년01월24일
심사청구일자 2014년01월24일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0037159</p> <p>(43) 공개일자 2014년03월26일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2012-0043228
원출원일자 2012년04월25일
심사청구일자 2012년04월25일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
US06489064 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
이원실
대전광역시 동구 대전로340번길 20, 103동 804호
(대성동, 삼익세라믹아파트)</p> <p>(72) 발명자
이원실
대전광역시 동구 대전로340번길 20, 103동 804호
(대성동, 삼익세라믹아파트)</p> <p>(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

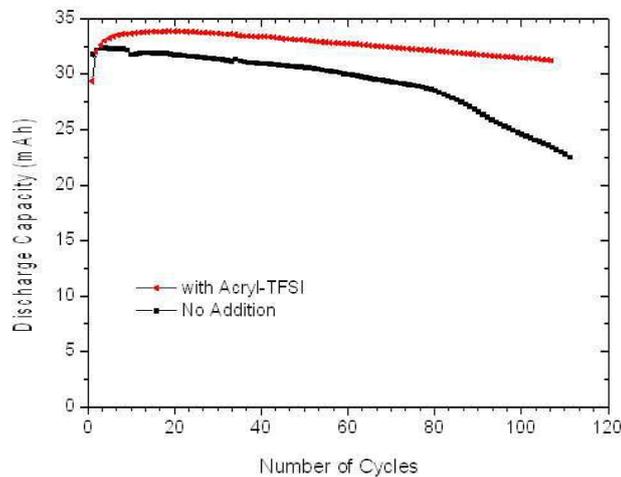
심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 음이온 수용체와 이를 포함한 전해질 및 이를 함유한 리튬 이온 전지 및 리튬 이온 캐패시터

(57) 요약

본 발명은 음이온 수용체 화합물을 포함하는 전해질을 제공하는 것으로, 본 발명에 따른 전해질은 이온 전도도가 높고 전기화학적 안정성이 높아 본 발명에 따른 전해질을 채용한 전기화학 전지 및 리튬 이온 캐패시터는 높은 효율과 안정성을 가진다.

대표도 - 도1

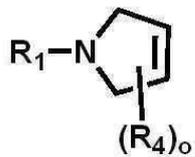


특허청구의 범위

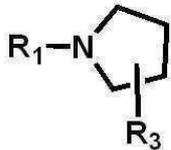
청구항 1

하기 화학식 4 또는 10으로 표시되는 것인 화합물.

[화학식 4]



[화학식 10]



[상기 화학식 4 및 화학식 10에서,

R₁ 은 -SO₂CF₃, 또는 -SO₂CN이며;

R₃ 은 할로젠 또는 (C₁-C₂₀)알킬이고;

R₄ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며;

o는 1 내지 4의 정수이다.]

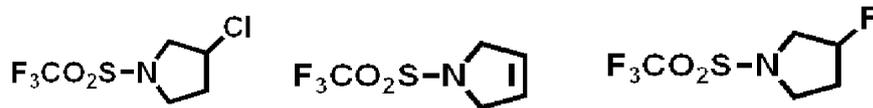
청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 4 또는 화학식 10은 하기 화합물에서 선택되는 것인 화합물.



청구항 4

제 1항 및 제 3항에서 선택되는 어느 항의 화합물을 포함하는 전해질.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전해질은 총전해질 100중량%에 대해 상기 화학식 4 또는 화학식 10의 화합물이 0.01-40중량%로 포함된 것인 전해질.

청구항 6

제 4항의 전해질을 사용하여 제조된 고분자 전해질 막막.

청구항 7

제 4항의 전해질을 사용하여 제조된 전지.

청구항 8

제 4항의 전해질을 사용하여 제조된 리튬 이온 캐패시터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 음이온 수용체와 이를 포함하는 전해질과 이러한 전해질을 이용하여 제조된 전지 및 리튬 이온 캐패시터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 도입된 음이온 수용체와 이를 첨가한 전해질과 이러한 전해질을 이용하여 제조된 전지 및 리튬 이온 캐패시터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 지구의 온난화와 화석연료의 고갈에 따라 무공해 친환경적인 전기자동차의 개발과 스마트폰 등 점점 다양한 용도가 복합된 정보통신기기 및 전자제품에 대한 동력원으로서의 요구에 부응하기 위해서는 고출력 · 고효율의 전력저장 장치의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 이러한 동력원으로 리튬 이차 전지와 전기 이중층 캐패시터를 조합하여 높은 에너지 밀도와 출력 특성을 갖는 새로운 개념의 전기 화학 캐패시터로서 리튬 이온 캐패시터에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 한편 이들 동력원의 성능을 좌우하는 부품 소재 중 전해질은 그 자체로서 뿐만 아니라 전극의 성능에도 크게 영향을 미치는바, 종래의 이차전지에서 사용되는 전해액을 그대로 사용할 경우 장시간 충방전에 따라 전극 및 전해액의 열화에 의한 전기화학적 안정성이 급격히 떨어지는 문제가 있다.

[0005] 이러한 전해질의 문제점을 극복하고자 음이온 수용체에 대한 연구가 진행 중이며, 음이온 수용체는 음이온 수용체는 루이스 산-염의 상호작용에 의해 음이온 안정성을 향상시킨다. 음이온 수용체들은 전자가 부족한 원자(N, B)를 갖는 화합물로서 전자가 풍부한 음이온을 주변에 배위시킴으로써 음이온과 리튬 양이온이 이온쌍으로 결합하는 것을 방해하여 리튬 양이온의 이동을 수월하게 한다. 음이온 수용체로 알려진 첫 번째 화합물로는 퍼플루오로알킬술폰닐 치환체에 의해 치환된 아민기의 질소 원자를 전자가 결합된 상태로 만들어 쿨롱 인력을 통해 전자가 풍부한 음이온과 적절히 상호작용을 할 수 있도록 하여주는 환형 또는 선형 아미드로 구성된 아자-에테르가 있다 (J. Electrochem. Soc., **143**(1996)3825, **146**(2000)9).

[0006] 그러나 이들 아자-에테르는 전형적인 비수성 전해질로 채택된 극성 용매에 대하여 제한된 용해도를 보이며, LiCl 염이 첨가된 전해질의 전기화학적 안정창 (Electrochemical stability window)은 상용되는 양극 물질에 대해 요구되는 4.0V를 충족시키지 못할 뿐만 아니라 LiPF₆에 불안정하다는 것이 발견되었다 (J. Electrochem. Solid-State Lett., **5**(2002)A248). 즉 LiPF₆는 화학적, 열적으로 불안정하여, 상온에서도 고체인 LiF와 기체인 PF₅로 평형을 이루는데, 이 기체 생성물인 PF₅의 발생이 더욱 평형을 PF₅가 생성되는 쪽으로 기울게 한다.



[0008] 비수계 용매에서 PF₅는 개환 중합이나 산소 또는 질소 등 비공유 전자쌍을 갖는 원자로 구성된 에테르 결합을 끊는 등 일련의 반응을 개시하는 경향이 있다. 강한 루이스 산인 PF₅는 전자쌍을 공격하는데, 아자-에테르는 전자 밀도가 크기 때문에 PF₅의 즉각적인 공격을 받는 원인이 된다 (J. Power Sources, **104**(2002)260).

[0009] 따라서, 상기와 같은 문제점을 극복하기위한 연구가 한국공개특허공보 제2008-0023294호에 제안되어 있으나 여전히 전기화학적 불안정성, 리튬염에 대한 불안정성을 해소하고, 이온 전도성을 높일 수 있는 새로운 물질에 대

한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2008-0023294호

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3825, 146 (2000) 9

(비특허문헌 0002) J. Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) A 248

(비특허문헌 0003) J. Power Sources, 104 (2002) 260

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 도입된 음이온 수용체와 이를 포함하는 전해질을 제공한다.

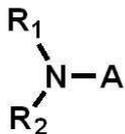
[0013] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 음이온 수용체를 포함한 전해질을 이용하여 제조된 전지 및 리튬 이온 캐패시터를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 신규한 음이온 수용체와 이온전도도와 양이온 운반율을 향상시키기 위해 신규한 음이온 수용체가 포함된 전해질을 제공한다.

[0015] 본 발명의 음이온 수용체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

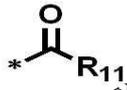
[0016] [화학식 1]



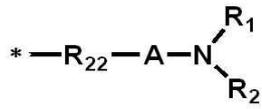
[0017]

[0018] [상기 화학식 1에서,

[0019] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 H, $-SO_2CF_3$, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-COCF_3$ 또는 $-SO_2CN$ 이며, R_1 와 R_2 가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0020] A는 (C_1-C_{20}) 시클로알킬, 말단에 (C_3-C_{20}) 의 헤테로시클로알킬이 치환된 (C_1-C_{20}) 알킬,  이거나, R_1 또는 R_2 와 (C_2-C_{20}) 알킬렌 또는 (C_2-C_{20}) 알케닐렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며, 상기 R_{11} 은 (C_2-C_{20}) 알케닐 또는 (C_2-C_{20}) 알킬닐이며;

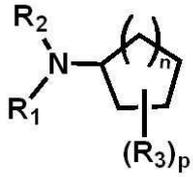
[0021] 상기 A의 시클로알킬, 알킬, 헤테로시클로알킬 및 치환족 고리와 R_{11} 의 알케닐 또는 알킬닐은 할로젠, (C_1-C_{20}) 알



킬 또는 로 더 치환될 수 있으며, R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이다.]

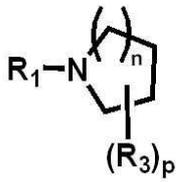
[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 7로 표시될 수 있다.

[0023] [화학식 2]



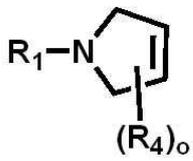
[0024]

[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027] [화학식 4]



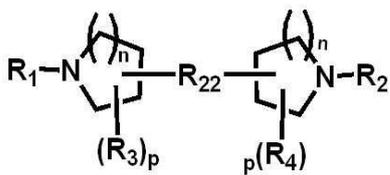
[0028]

[0029] [화학식 5]



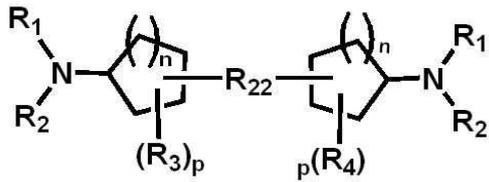
[0030]

[0031] [화학식 6]



[0032]

[0033] [화학식 7]



[0034]

[0035] [상기 화학식 2 내지 7에서,

[0036] R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 H, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 또는 -SO₂CN이며, R₁ 와 R₂가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0037] R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며,

[0038] R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이며;

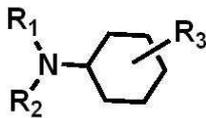
[0039] n은 1 내지 10의 정수이며;

[0040] o는 1 내지 4의 정수이며;

[0041] p는 n의 정수에 따라 결정되는 정수로 4 내지 9의 정수이다.]

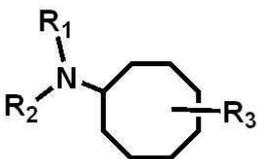
[0042] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2는 하기 화학식 8 또는 9로 표시되며, 상기 화학식 3은 하기 화학식 10으로 표시되며, 상기 화학식 6은 하기 화학식 11로 표시되며, 상기 화학식 7은 하기 화학식 12로 표시될 수 있다.

[0043] [화학식 8]



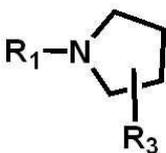
[0044]

[0045] [화학식 9]



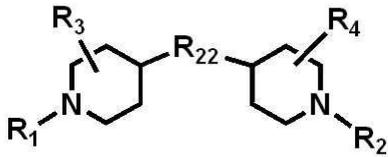
[0046]

[0047] [화학식 10]



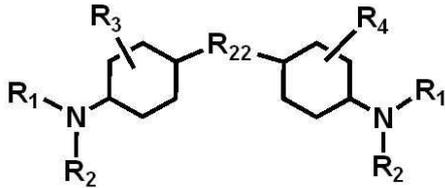
[0048]

[0049] [화학식 11]



[0050]

[0051] [화학식 12]



[0052]

[0053] [상기 화학식 8 내지 12에서,

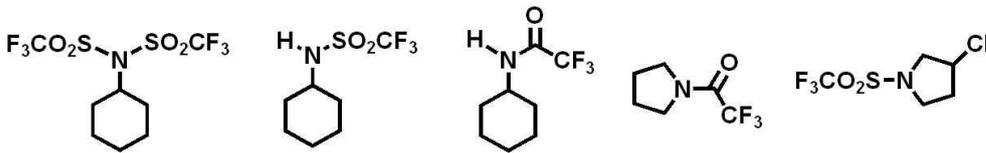
[0054] R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 H, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 또는 -SO₂CN이며, R₁ 와 R₂가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0055] R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며,

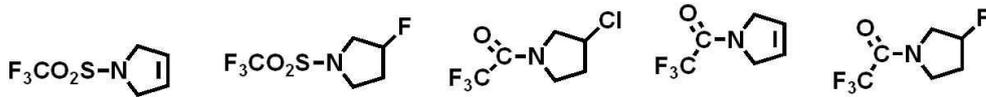
[0056] R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이다.]

[0057] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

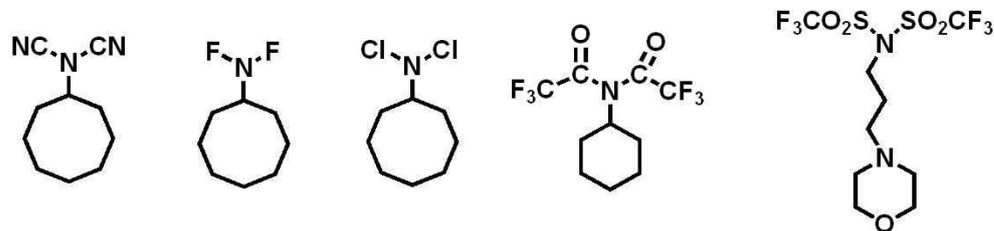
[0058]



[0059]

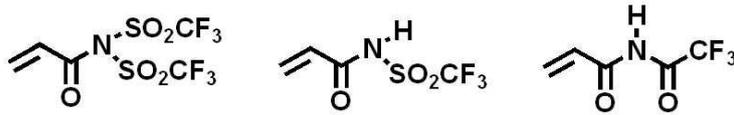


[0060]



[0061]





[0062]

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은 상기 화학식 1의 화합물을 전해질 100중량%에 대해 상기 화학식 1의 화합물이 0.01 ~ 40중량%로 포함될 수 있다.

[0064] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 음이온 수용체가 포함된 전해질과 이러한 전해질을 이용하여 제조된 고분자 전해질 박막, 전지 및 리튬 이온 캐패시터를 제공한다.

[0065] 본 발명에 따른 전지 또는 리튬 이온 캐패시터는 전기화학적 안정성이 높아 충방전에 따른 전극 수명 특성이 높다.

발명의 효과

[0066] 본 발명의 전해질은 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 도입된 음이온 수용체가 포함되어 이온전도도 및 양이온 운반율이 매우 높다.

[0067] 또한 본 발명의 전해질은 아크릴 또는 비닐렌 등의 이중결합의 탄화수소가 도입된 음이온 수용체가 포함되어 전극 표면에 SEI(Solid Electrode Interface)막을 형성시켜 전해질의 사용에 따른 열화 생성물에 의한 전극 표면의 손상을 억제시킴으로써 전극 수명을 높여준다.

[0068] 또한 본 발명의 전해질은 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 도입된 음이온 수용체가 포함되어 전해질의 사용에 따라 전해질에 포함된 리튬염의 분해에 의해 HF 등 강산이 생성되는 것을 억제시켜 전지 및 리튬 이온 캐패시터의 충방전에 따른 수명을 높여 준다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명의 실시예 25(with Acryl-TFSI) 및 비교예 3(No Addition)의 리튬 이온 전지의 리튬 사이클링 성능을 나타내는 그래프이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명은 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 도입된 음이온 수용체와 이러한 음이온 수용체가 첨가된 전해질을 제공하는 것으로, 본 발명의 음이온 수용체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

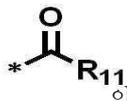
[0071] [화학식 1]



[0072]

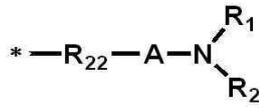
[0073] [상기 화학식 1에서,

[0074] R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 H, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 또는 -SO₂CN이며, R₁ 와 R₂가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0075] A는 (C₁-C₂₀)시클로알킬, 말단에 (C₃-C₂₀)의 헤테로시클로알킬이 치환된 (C₁-C₂₀)알킬,  이거나, R₁ 또는 R₂와 (C₂-C₂₀)알킬렌 또는 (C₂-C₂₀)알케닐렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며, 상기 R₁₁은 (C₂-C₂₀)알

케닐 또는 (C₂-C₂₀)알킬닐이며;

[0076] 상기 A의 시클로알킬, 알킬, 헤테로시클로알킬 및 지환족 고리와 R₁₁의 알케닐 또는 알킬닐은 할로겐, (C₁-C₂₀)알



킬 또는 로 더 치환될 수 있으며, R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이다.]

[0077] 본 발명에 따른 음이온 수용체는 아민기 또는 고리 내 질소 원자에 전자를 끄는 작용기가 치환된 화합물로 본 발명의 음이온 수용체는 전해질에 포함되어 전자가 부족한 원자인 질소 원자를 가져 전자가 풍부한 음이온을 배위시킴으로써 음이온과 리튬양이온이 이온쌍으로 결합하는 것을 방해하여 리튬 양이온의 이동을 수월하게 하여 이온 전도도를 높일 수 있으며, 또한 질소 원자에 전자를 끄는 작용기가 치환되어 양이온의 이동을 보다 용이하게 하면서도 동시에 전기화학 전지 또는 리튬이온 전지에 채용되었을 때 전기화학적 안정성을 높여 전극의 수명 특성을 높일 수 있다.

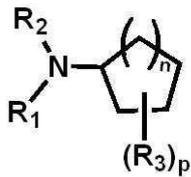
[0078] 보다 구체적으로 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자는 알칼리 금속염의 해리를 증진시킴으로써 전기 음성도와 양이온 이동도를 높이는데 사용된다. 즉, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 및 -SO₂CN 등과 같은 전자를 끄는 작용기에 의해 아민기 또는 고리 내의 질소는 전자가 결핍된 상태가 됨에 따라 알칼리 금속염의 음이온 종과 전기적으로 중성인 착체를 형성하여 알칼리 금속염의 해리를 증진시킨다. 또한 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기의 질소원자와 고리내 질소원자를 탄화수소 사슬의 말단에만 위치하도록 하도록 하여 결합체 중간에 공격받기 쉬운 질소원자가 존재하여 생기는 전기화학적 불안정성, 리튬염 (특히 LiPF₆)에 대한 불안정성 및 입체장애를 해소할 수 있으며, 질소의 중심부가 더욱 노출되어 부피가 큰 음이온이 쉽게 접근 가능하기 때문에 리튬염의 해리를 증진시키고 양이온 이동도를 증가시킴으로써, 높은 이온전도도를 얻을 수 있다.

[0079] 본 발명에 기재된 「알킬」 또는 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C₇-C₂₀)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다.

[0080] 본 발명의 음이온 수용체인 화학식 1에서 A가 R₁ 또는 R₂와 (C₂-C₂₀)알킬렌 또는 (C₂-C₂₀)알케닐렌으로 연결되어 고리를 형성할 때의 고리는 중심 원소인 N을 포함하는 헤테로 고리이며 이 헤테로 고리의 탄소원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

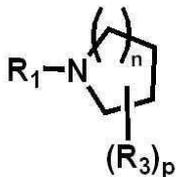
[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 7로 표시될 수 있다.

[0082] [화학식 2]



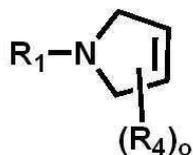
[0083]

[0084] [화학식 3]



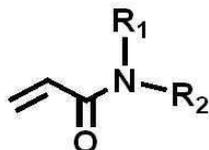
[0085]

[0086] [화학식 4]



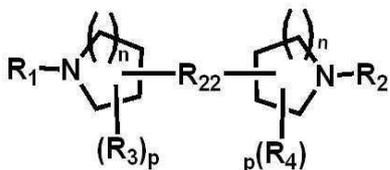
[0087]

[0088] [화학식 5]



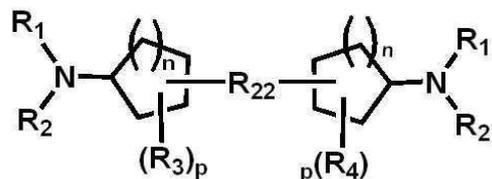
[0089]

[0090] [화학식 6]



[0091]

[0092] [화학식 7]



[0093]

[0094] [상기 화학식 2 내지 7에서,

[0095] R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 H, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 또는 -SO₂CN이며, R₁ 와 R₂가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0096] R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며,

[0097] R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이며;

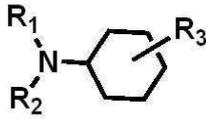
[0098] n은 1 내지 10의 정수이며;

[0099] o는 1 내지 4의 정수이며;

[0100] p는 n의 정수에 따라 결정되는 정수로 4 내지 9의 정수이다.]

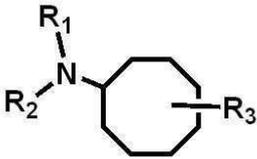
[0101] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2는 하기 화학식 8 또는 9로 표시되며, 상기 화학식 3은 하기 화학식 10으로 표시되며, 상기 화학식 6은 하기 화학식 11로 표시되며, 상기 화학식 7은 하기 화학식 12로 표시될 수 있다.

[0102] [화학식 8]



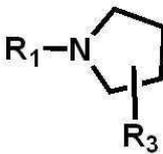
[0103]

[0104] [화학식 9]



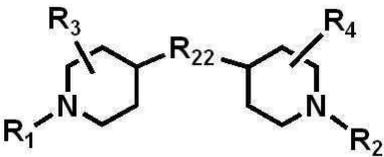
[0105]

[0106] [화학식 10]



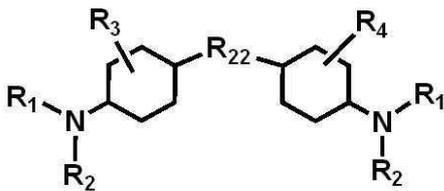
[0107]

[0108] [화학식 11]



[0109]

[0110] [화학식 12]



[0111]

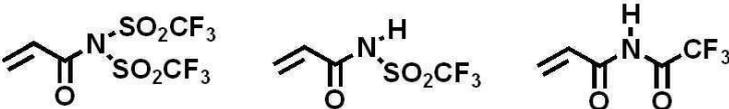
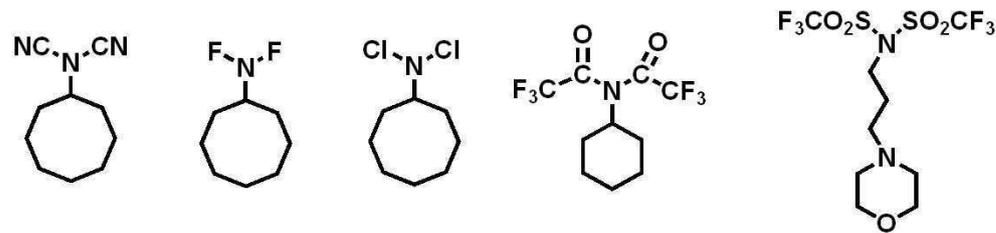
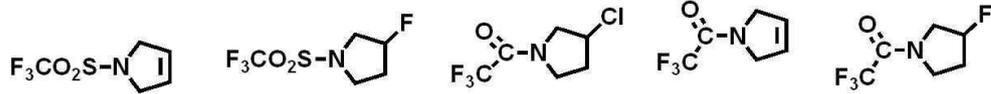
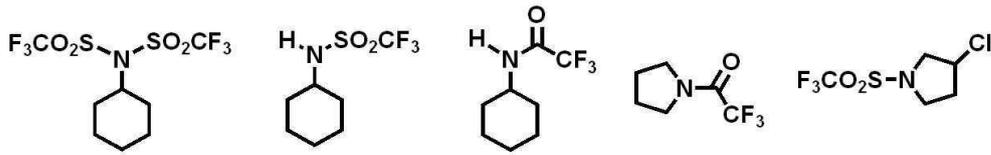
[0112] [상기 화학식 8 내지 12에서,

[0113] R₁ 및 R₂은 서로 독립적으로 H, -SO₂CF₃, -CN, -F, -Cl, -COCF₃ 또는 -SO₂CN이며, R₁ 와 R₂가 동시에 수소인 경우는 제외되며;

[0114] R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 (C₁-C₂₀)알킬이며,

[0115] R₂₂는 (C₁-C₂₀)알킬이다.]

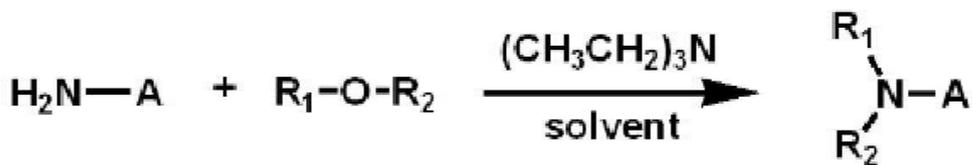
[0116] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.



[0122] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은 상기 화학식 1의 화합물을 전해질 100중량%에 대해 0.01 ~ 40중량%를 포함한다. 여기서 0.01중량%보다 적게 포함되면 이온전도도를 향상시켜주지 못하며 40중량% 보다 높으면 전해질의 이온 전도도가 오히려 낮아진다. 따라서 이러한 이온 전도도를 높이기 위해서 보다 바람직하게는 0.1~ 20중량%로 포함될 수 있다.

[0123] 본 발명의 상기 화학식 1은 공지의 방법으로 합성될 수 있으며, 이러한 일례로 하기 반응식 1로 나타낼 수 있으나 이는 한정이 있는 것은 아니다.

[0124] [반응식 1]

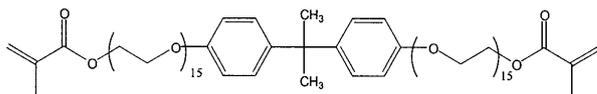


[0125] [반응식 1에서, R₁, R₂ 및 A는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0127] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 음이온 수용체를 포함하는 전해질을 제공하며, 본 발명의 전해질은 전지 또는 리튬 이온 캐패시터에 사용될 수 있으나 바람직하게는 비수계 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 및 고체 고분자 전해질로 사용될 수 있다.

[0128] 구체적으로 본 발명의 전해질의 일 실시예는,

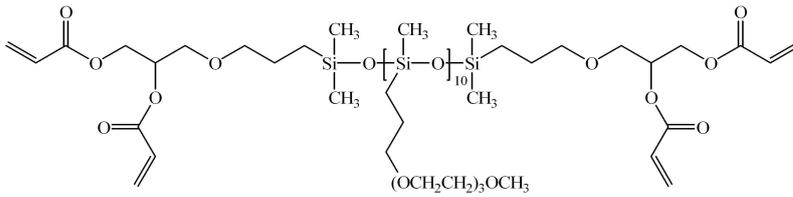
- [0129] (i) 상기 화학식 1 의 음이온 수용체;
- [0130] (ii) 비수계 용매; 및
- [0131] (iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질로 이루어진 비수계 액체 전해질일 수 있다. 본 발명의 또 다른 일 실시예는,
- [0132] (i) 상기 화학식 1 의 음이온 수용체;
- [0133] (ii) 고분자 지지체;
- [0134] (iii) 비수계 용매; 및
- [0135] (iv) 알칼리 금속이온 함유물질로 이루어진 겔형 고분자 전해질일 수 있다.
- [0136] 그리고 본 발명의 또 다른 일 실시예는,
- [0137] (i) 상기 화학식 1 의 음이온 수용체;;
- [0138] (ii) 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물; 및
- [0139] (iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질로 이루어진 고체 고분자 전해질일 수 있다.
- [0140] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 고분자 전해질은 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 및 비수계 용매 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0141] 이때 상기 전해질에서 사용되는 비수계 용매는 에틸렌카보네이트 (EC), 디메틸카보네이트 (DMC), 디에틸카보네이트 (DEC), 프로필렌카보네이트, 에테르, 유기카보네이트, 락톤, 포르메이트, 에스테르, 설포네이트, 나이트라이트, 옥사졸리디논, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 1,3-디옥소란, 1,2-디메톡시에탄, 디메톡시에탄, γ -부티로락톤, 메틸포르메이트, 설펜, 아세토니트릴, 3-메틸-2-옥사졸리디논, N-메틸-2-피롤리디논 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며;
- [0142] 상기 알칼리 금속 이온 함유 물질은 LiSO_3CF_3 , $\text{LiCOOC}_2\text{F}_5$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiI , LiBr , LiCl 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0143] 또한, 상기 겔형 고분자 전해질에 사용되는 고분자 지지체는 특별히 제한되지는 않지만, 폴리아크릴로니트릴 (PAN)계 고분자 또는 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)-헥사플루오로프로필렌계 고분자를 사용할 수 있다.
- [0144] 또한, 상기 고체 고분자 전해질에 사용되는 망상형, 빗살형 또는 분지형 고분자 화합물도 역시 특별히 제한되지는 않지만 유연한 무기계 고분자 또는 선형 폴리에테르로 구성된 것을 사용할 수 있고, 가교 가능한 고분자 화합물로는 유연한 무기계 고분자 또는 선형 폴리에테르 주사슬을 기본 골격으로 하고 아크릴, 에폭시, 트리메틸실릴, 실란올, 비닐메틸 또는 디비닐모노메틸 등의 작용기가 말단에 도입된 것을 사용할 수 있다.
- [0145] 이때 상기 유연한 무기계 고분자는 바람직하게는 폴리실록산 또는 폴리포스파젠이고, 선형 폴리에테르는 폴리알킬렌 옥사이드인 것이 바람직하다.
- [0146] 상기 가교 가능한 고분자 화합물의 예로는 하기 화학식 11의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트 또는 하기 화학식 12의 TA-10을 들 수 있다:
- [0147] [화학식 11]



Bis-15m

[0148]

[0149] [화학식 12]



TA-10

[0150]

[0151]

상기 고체 고분자 전해질에 포함될 수 있는 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 또는 비수계 용매는 본 발명의 음이온 수용체와 같이 가소제로서의 역할을 하는 것으로서,

[0152]

폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르의 예로는 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르 (PEGDME), 폴리에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디프로필에테르, 폴리에틸렌글리콜디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 디부틸에테르 말단의 폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 공중합체 또는 디부틸에테르 말단의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 등이 있다.

[0153]

또한, 상기 고체 고분자 전해질이 가교 가능한 고분자 화합물을 포함하는 경우에는 경화형 개시제를 더 포함한다.

[0154]

이때 경화형 개시제는 광경화형 개시제, 열경화형 개시제 또는 이들의 혼합하여 사용할 수 있는데,

[0155]

상기 광경화형 개시제는 디메틸페닐 아세토폰 (DMPA), t-부틸퍼옥시피발레이트, 에틸 벤조인 에테르, 이소프로필 벤조인 에테르, α-메틸 벤조인 에틸에테르, 벤조인 페닐에테르, α-아실옥심 에스테르, α, α-디에톡시아세토폰, 1,1-디클로로아세토폰, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤질 벤조에이트, 벤조일 벤조에이트, 미클러스 케톤 (Michler's ketone) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고,

[0156]

상기 열경화형 개시제는 아조이소부틸로니트릴계 화합물, 퍼옥사이드계 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0157]

상기 본 발명의 전해질에서, 상기 음이온 수용체는 전체 조성 중 0.01~40중량%로 함유되고, 상기 알카리 금속이온 함유물질은 3~60 중량% 함유되는 것이 바람직하다.

[0158]

상기 본 발명의 겔형 고분자 전해질에서, 상기 고분자 지지체를 5~40 중량% 함유하는 것이 바람직하다.

[0159]

상기 본 발명의 고체 고분자 전해질에서, 상기 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물을 10~95 중량% 함유되고, 경화형 개시제는 0.5~5 중량% 함유되는 것이 바람직하다.

[0160]

상기 고체 고분자 전해질에 포함되는 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 및 비수계 용매 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 화합물은 10 ~ 50 중량% 함유할 수 있다.

[0161]

또한, 본 발명에서는 상기 음이온 수용체를 함유하는 알칼리 금속 전지를 제공하는데, 상기 본 발명의 액체 또는 겔형 고분자 전해질을 사용한 알칼리 금속 전지는 음극, 양극, 세퍼레이터를 포함하며, 본 발명의 고체 고분자 전해질을 사용한 전지는 음극, 양극을 포함한다.

[0162]

본 발명의 알칼리 금속 전지에 사용되는 음극 및 양극은 통상의 전지에서 사용되는 음극 및 양극의 제조방법에 따라 제조된 것을 사용할 수 있으며, 알칼리 금속 전지의 조립도 통상의 음극, 양극 및 전해질을 조립하는 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0163]

상기 음극은 리튬; Li-Al, Li-Si 또는 Li-Cd 등의 리튬 합금; 리튬-카본 인터칼레이션 화합물; 리튬-그래파이트 인터칼레이션 화합물; Li_xWO_2 또는 $LiMoO_2$ 와 같은 리튬 금속 산화물의 인터칼레이션 화합물; $LiTiS_2$ 등의 리튬 금속 황화물 인터칼레이션 화합물; 이들의 혼합물 또는 이들과 알칼리 금속의 혼합물로 이루어진다.

[0164]

상기 양극은 전이금속 산화물, 전이금속 칼코게나이드, 폴리(카본디설파이드) 폴리머, 유기-디설파이드 레독스 폴리머, 폴리아닐린, 유기-디설파이드/폴리아닐린 복합체 또는 이들과 옥시클로라이드를 함유한 혼합물로 이루어진다.

어진다.

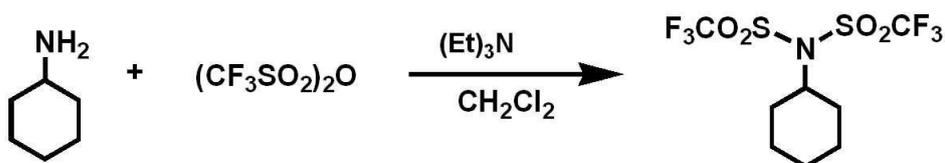
- [0165] 이하, 본 발명의 알카리 금속 전지의 구성예를 기재한다.
- [0166] 본 발명의 음이온 수용체를 함유한 비수계 액체 전해질로 이루어진 이차전지는,
- [0167] (i) 리튬, 리튬합금, 리튬-카본 인터칼레이션 화합물, 리튬-그래파이트 인터칼레이션 화합물, 리튬 금속 산화물 인터칼레이션 화합물, 이들을 함유한 혼합물 또는 알카리 금속을 함유한 음극;
- [0168] (ii) 전이금속 산화물, 전이금속 칼코게나이드, 폴리(카본디설파이드) 폴리머, 유기-디설파이드 레독스 폴리머, 폴리아닐린, 유기-디설파이드/폴리아닐린 복합체 그리고 옥시클로라이드를 함유한 양극, 예를 들면 SO_2 , CuO , CuS , Ag_2CrO_4 , I_2 , PbI_2 , PbS , $SOCl_2$, V_2O_5 , MoO_3 , MnO_2 또는 폴리카본모노플루오라이드 $(CF)_n$ 를 함유한 양극;
- [0169] (iii) 전술한 본 발명의 비수계 액체 전해질; 및
- [0170] (iv) 세퍼레이터로 구성되며,
- [0171] 양극, 음극의 제조 및 전지의 조립은 공지의 방법으로 만들 수 있다.
- [0172] 또한, 본 발명의 음이온 수용체를 함유한 비수계 액체 전해질로 이루어진 이차전지는,
- [0173] (i) 리튬; $Li-Al$, $Li-Si$, $Li-Cd$ 등의 리튬 합금; 리튬-카본 인터칼레이션 화합물, 리튬-그래파이트 인터칼레이션 화합물; Li_xWO_2 또는 $LiMoO_2$ 등의 리튬 금속 산화물 인터칼레이션 화합물; 또는 $LiTiS_2$ 등의 리튬 금속 황화물 인터칼레이션 화합물과 같이 리튬 금속 또는 리튬 금속이 가역적으로 작용할 수 있는 물질을 함유한 음극;
- [0174] (ii) $Li_{2.5}V_6O_{13}$, $Li_{1.2}V_2O_5$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서 M은 Co, Mg, Al 또는 Ti), $LiMn_2O_4$ 또는 $LiMnO_2$ 등의 리튬을 인터칼레이트할 수 있는 전이금속 산화물; 전이금속 할라이드; 또는 $LiNbSe_3$, $LiTiS_2$ 또는 $LiMoS_2$ 등의 칼코게나이드 등을 함유한 양극;
- [0175] (iii) 전술한 본 발명의 비수계 액체 전해질; 및
- [0176] (iv) 세퍼레이터로 구성되며, 양극, 음극의 제조 및 전지의 조립은 공지의 방법으로 만들 수 있다.
- [0177] 본 발명의 음이온 수용체를 함유한 겔형 고분자 전해질로 이루어진 이차전지는, 상기 비수성 액체 전해질로 이루어진 이차전지에 사용되는 음극, 양극, 세퍼레이터와 함께, 본 발명의 겔형 고분자 전해질로 구성된다.
- [0178] 본 발명의 음이온 수용체 화합물을 함유한 고체 고분자 전해질로 이루어진 이차전지는, 상기 비수성 액체 전해질로 이루어진 이차전지에 사용되는 음극, 양극과 함께, 본 발명의 고체 고분자 전해질로 구성될 수 있다.
- [0179] 또한, 본 발명에서는 본 발명의 전해질을 이용하여 고분자 전해질 박막을 제공한다.
- [0180] 이하 본 발명의 성분을 포함하는 겔형 또는 고체 고분자 전해질 박막을 제조하는 방법에 대하여 상술한다.
- [0181] 먼저, 겔형 고분자 전해질의 경우는 비수계 용매, 화학식 1의 음이온 수용체 화합물 및 알칼리 금속 이온 함유 물질을 적절한 혼합비로 용기에 넣어, 혼합물을 교반기로 교반하여 용액을 제조한 후 고분자 지지체를 첨가하여 서로 혼합한다. 고분자 지지체를 혼합할 때, 필요한 경우 소정의 열을 가하여 녹여서 본 발명의 겔형 고분자 전해질 박막을 제조하기 위한 조성물 혼합액을 만든다. 제조된 용액을 적절한 두께로 유리 또는 폴리에틸렌으로 만든 지지 기관, 또는 상용 마일러 필름(Mylar film)에 코팅한다. 그리고 이 코팅된 기관을 건조시키거나 전자선, 자외선 또는 감마선에 노출시키거나, 가열하여 경화반응을 일으켜, 박막을 형성시킨다.
- [0182] 다음, 고체 고분자 전해질의 경우는 먼저, 음이온 수용체 또는 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 또는 비수계 용매 및 알카리 금속 이온 함유 물질을 적절한 혼합비로 용기에 넣어, 혼합물을 교반기로 교반하여 용액을 제조한 후 망상형, 분지형 또는 빗살형인 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물을 첨가하여 서로 혼합한다. 망상형, 분지형 또는 빗살형인 고분자 화합물을 혼합할 때, 필요한 경우 소정의 열을 가하여 녹인다. 이 혼합액에 가교 가능한 고분자 화합물인 경우 경화형 개시제를 첨가하고 교반하여 본 발명의 고체 고분자 전해질을 제조하기 위한 조성물 혼합액을 만든다. 제조된 용액을 적절한 두께로 유리 또는 폴리에틸렌으로 만든 지지 기관, 또는 상용 마일러 필름에 코팅한다. 그리고 이 코팅된 기관을 건조시키거나 전자선, 자외선 또는 감마선에 노출시키거나, 가열하여 경화반응을 일으켜, 박막을 형성시킨다.

[0183] 박막을 제조하는 또 다른 방법은 다음과 같다. 상기 지지 기판 상에 조성물 혼합액을 도포하고, 지지 기판 양끝에 두께 조절용 스페이서 (spacer)를 고정시킨 후 그 위에 다른 지지 기판을 덮은 후, 상기 경화용 조사기 또는 열원을 이용하여 경화반응을 시켜 겔형 또는 고체 고분자 전해질 박막을 제조한다.

[0184] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 음이온 수용체가 포함된 전해질을 이용하여 제조된 고분자 전해질 박막, 전기화학 전지 및 리튬 이온 캐패시터를 제공한다.

[0185] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0186] [실시예 1]

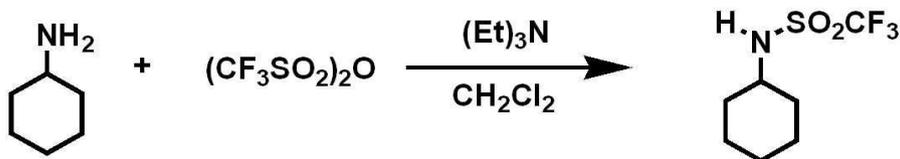


[0187]

[0188] 100 ml 클로로포름에 시클로헥실아민 9.92 g과 트리에틸아민 24.3 g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1 g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 시클로헥실-(비스-트리플루오로메탄설포닐)이미드 [Cyclohexyl-(bis-trifluoromethane sulfonyl)imide: Cyclohexyl-TFSI]를 얻었다.

[0189] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.21-1.29(m,6H), 1.48-1.51(m,4H), 2.54-2.61(m,1H)

[0190] [실시예 2]



[0191]

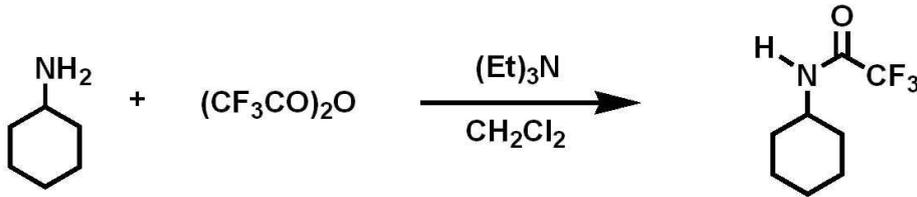
[0192] 40ml의 디클로로메탄에 시클로헥실아민 1.74 g과 트리에틸아민 2.0 g을 -40℃에서 혼합한 혼합물에 5.0g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 4시간 동안 교반한 후 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 남아 있는 점성이 있는 액체를 4몰의 수산화나트륨에 용해시킨 후, 25ml의 디클로로메탄으로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 수용성분을 염산으로 중화시키고 30ml의 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시킨 후, 진공 하에서 디클로로메탄을 제거하여 생성물 시클로헥실-트리플루오로메탄설포나미드 [Cyclohexyl-trifluoromethanesulfonamide: Cyclohexyl-TFSA]를 얻었다.

[0193] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.21-1.29(m,6H), 1.48-1.51(m,4H), 2.54-2.61(m,1H), 5.9 (m, 1H)

[0194] IR: ν N-H 3315 cm⁻¹

[0195]

[0196] [실시예 3]



[0197]

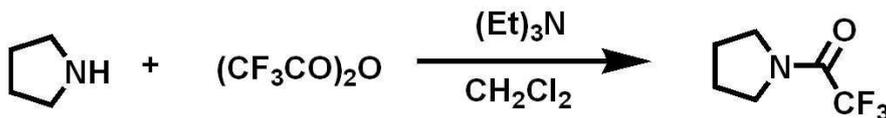
[0198] 100ml의 클로로포름에 시클로헥실아민 19.8 g과 트리에틸아민 24.3 g 및 46.9g의 트리플루오로아세트 무수물 (trifluoroacetic anhydride)을 실시예 2의 반응식 5와 같이 반응시켜 생성물 시클로헥실-트리플루오로아세트아미드 [Cyclohexyl-trifluoroacetamide: Cyclohexyl-TFAC]를 얻었다.

[0199] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.19-1.25(m,6H), 1.43-1.50(m,4H), 2.52-2.58(m,1H), 5.75 (m, 1H)

[0200] IR: ν N-H 3315 cm⁻¹

[0201]

[0202] [실시예 4]



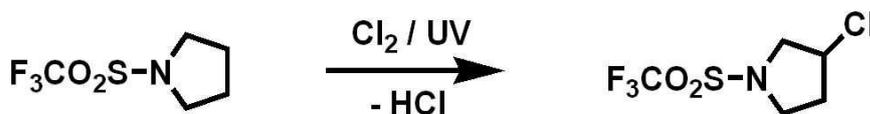
[0203]

[0204] 100 ml 클로로포름에 피롤리딘 14.22 g과 트리에틸아민 24.3 및 46.9 g의 트리플루오로아세트 무수물 (trifluoroacetic anhydride)을 실시예 2의 반응식 5와 같은 방법으로 합성하여 생성물 피롤리딘-트리플루오로아세트아미드 [Pyrrolidine-trifluoroacetamide: Pyrrolidine-TFAC]를 얻었다.

[0205] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.58-1.61(m,4H), 2.76-2.81(m,4H)

[0206]

[0207] [실시예 5]



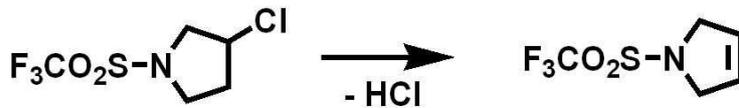
[0208]

[0209] 14.82Kg의 Pyrrolidine-TFSI를 8L의 회수 용기에 넣고 가열한 후 150W UV 고압 수은램프 (Heraeus TQ150)가 장착된 광조사 반응기로 순환시켰다. 광조사 반응기내의 반응온도는 40 내지 45℃의 범위 내에서 유지하였다. 염소기체는 시간당 약 200L의 속도로 광조사 반응기의 하부로부터 연속적으로 공급되었다. 질소기체는 시간당 800L의 속도로 광조사 반응기의 상부에 공급되었다. 또한 두 번째 흐름 질소기체는 시간당 800L의 속도로 회수 용기의 하부에서 액상 내로 공급되었다. 액상 반응물은 분당 2내지 3L의 속도로 순환시켰다. 4.6Kg의 염소가 도입된 후 반응을 종료 시켰다. 반응 생성물을 감압 증류 장치로 이송하여 3torr에서 온도를 올리면서 감압 증류하였다. 온도가 70 내지 80℃에서 증류된 물질을 수득한 결과 순도 99%의 클로로피롤리딘-트리플루오로메탄설포닐이미드 [Chloropyrrolidine-trifluoromethanesulfonylimide; Chloropyrrolidine-TFSI]를 얻었다.

[0210] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.78-1.81(m,2H), 2.76-2.81(m,4H), 3.5-3.8(m 1H)

[0211]

[0212] [실시예 6]



[0213]

[0214]

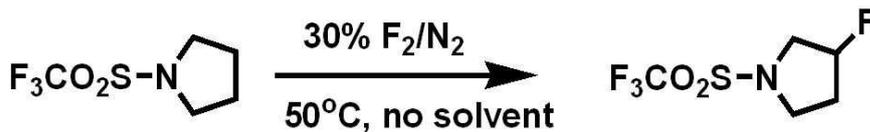
규조토류 여과보조제인 Hyflo Super Cell[®] 1Kg을 115L의 부틸메틸에테르에 현탁시킨 후 64L의 트리에틸아민을 가하였다. 혼합물은 환류 콘덴서가 장착된 교반 반응기에서 가열 하였다. 용매가 환류 되기 시작할 때 상기에서 제조된 115Kg의 클로로피롤리딘-트리플루오로메탄설포닐이미드가 함유된 혼합물을 45분간 반응기 내에 가하였다. 18시간 동안 환류시킨 후 상온으로 냉각시키고 80L의 부틸메틸에테르를 가한 용액에 물을 가하고, 유기층을 분리한 후 물로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 t-부틸메틸에테르를 제거하여 생성물 비닐렌-트리플루오로메탄설포닐이미드 [Vinylene-trifluoromethane sulfonylimide: Vinylene-TFSI]를 얻었다.

[0215]

¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 3.18-3.31(m,4H), 5.76-5.81(m,2H)

[0216]

[0217] [실시예 7]



[0218]

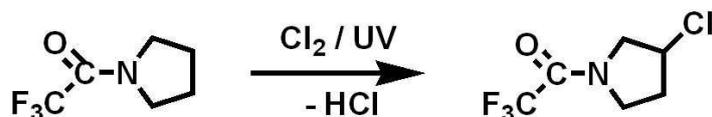
[0219]

교반기 및 콘덴서가 장치된 2L 반응기에 피롤리딘-TFSI 2437g과 불화칼륨(KF) 600g을 넣고 80℃에서 약 30분간 질소로 퍼지하였다. 반응기 헤드에 장치된 적가 퍼널(dropping funnel)에 설피릴클로라이드(SO₂Cl₂) 1145ml를 넣고 1시간동안 교반하면서 적가하였으며, 이어서 2,2'-Azoisobutironitrile(AIBN) 719mg을 디클로로메탄 20 ml에 녹인 후, 이 용액을 4회에 걸쳐 적가하였다. 반응에서 발생된 HCl 기체는 콘덴서에 연결된 포화 수산화나트륨 수용액이 담긴 베이스 트랩(base trap)에서 중화되었다. 적가가 끝난후 반응 온도를 100℃로 하여 10시간 동안 교반하였으며, 반응물은 여과지를 통해 염들을 제거하고 80℃, 30 torr 조건에서 증류하여 순도 90.3 %의 생성물을 얻었으며 이를 다시 특정 온도 및 압력하에서 감압증류를 실시하였다. 이때 사용된 단수는 20단이며 탑상부 응축기에서 응축되어 정제된 플루오로피롤리딘-트리플루오로메탄설포닐이미드 [Fluoropyrrolidine-trifluoromethane sulfonylimide: Fluoro-pyrrolidine -TFSI]를 NMR, MASS 및 가스 크로마토그래프 (gas chromatograph, Agilent Technologies, 6890N, column: J&W Scientific HP-5)로 분석하였다. NMR 및 MASS로 확인한 결과, 모노 치환된 플루오르에틸렌카 보네이트라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가스 크로마토그래피의 검출기(detector, FID)상의 피크 면적%로 나타난 결과, 순도 98.51%의 플루오로피롤리딘-TFSI 를 얻었다. 이를 14℃에서 재결정하여 순도 99.9 %의 플루오로피롤리딘-TFSI를 얻었다.

[0220]

¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.78-1.81(m,2H), 2.76-2.81(m,4H), 3.5-3.8(m 1H)

[0221] [실시예 8]



[0222]

[0223]

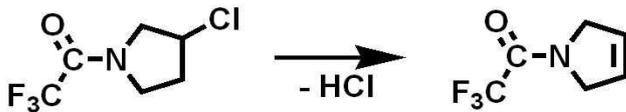
12.23Kg의 피롤리딘-TFAC를 8L의 회수 용기에 넣고 가열한 후 150W UV 고압 수은램프 (Heraeus TQ150)가 장착된 광조사 반응기로 순환시켰다. 광조사 반응기내의 반응온도는 40 내지 45℃의 범위 내에서 유지하였다. 염소

기체는 시간당 약 200L의 속도로 광조사 반응기의 하부로부터 연속적으로 공급되었다. 질소기체는 시간당 800L의 속도로 광조사 반응기의 상부에 공급되었다. 또한 두 번째 흐름 질소기체는 시간당 800L의 속도로 회수 용기의 하부에서 액상 내로 공급되었다. 액상 반응물은 분당 2내지 3L의 속도로 순환시켰다. 4.6Kg의 염소가 도입된 후 반응을 종료 시켰다. 반응 생성물을 감압 증류 장치로 이송하여 3torr에서 온도를 올리면서 감압 증류하였다. 온도가 70 내지 80℃에서 증류된 물질을 수득한 결과 순도 99%의 클로로피롤리딘-트리플루오로아세트아미드[Chloropyrrolidine-trifluoroacetamide: Chloropyrrolidine-TFAC]를 얻었다.

[0224] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3):ppm 1.74-1.80(m,2H), 2.74-2.83(m,4H), 3.3-3.9(m 1H)

[0225]

[실시예 9]



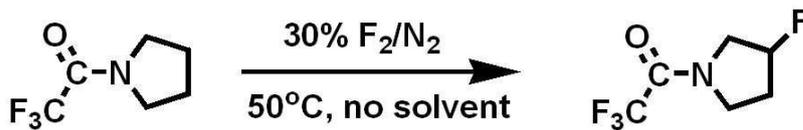
[0227]

[0228] 규조토류 여과보조제인 Hyflo Super Cell[®] 1Kg을 115L의 부틸메틸에테르에 현탁시킨 후 64L의 트리에틸아민을 가하였다. 혼합물은 환류 콘덴서가 장착된 교반 반응기에서 가열 하였다. 용매가 환류 되기 시작할 때 상기에서 제조된 97.5Kg의 클로로피롤리딘-트리플루오로아세트아미드가 함유된 혼합물을 45분간 반응기 내에 가하였다. 18시간 동안 환류시킨 후 상온으로 냉각시키고 80L의 부틸메틸에테르를 가한 용액에 물을 가하고, 유기층을 분리한 후 물로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 t-부틸메틸에테르를 제거하여 생성물 비닐렌-트리플루오로아세트아미드 [Vinylene-trifluoroacetamide: Vinylene-TFAC]를 얻었다.

[0229] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3):ppm 3.18-3.31(m,4H), 5.76-5.81(m,2H)

[0230]

[실시예 10]

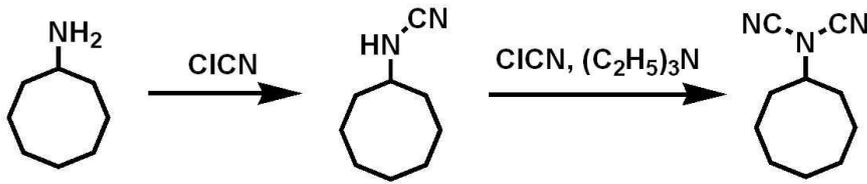


[0232]

[0233] 교반기 및 콘덴서가 장착된 2L 반응기에 피롤리딘-TFAC 1943g과 불화칼륨(KF) 600g을 넣고 80℃에서 약 30분간 질소로 퍼지하였다. 반응기 헤드에 장치된 적가 퍼널(dropping funnel)에 설퍼틸클로라이드(SO2Cl2) 1145ml를 넣고 1시간동안 교반하면서 적가하였으며, 이어서 2,2'-Azobisobutyronitrile(AIBN) 719mg을 디클로로메탄 20 ml에 녹인 후, 이 용액을 4회에 걸쳐 적가하였다. 반응에서 발생된 HCl 기체는 콘덴서에 연결된 포화 수산화나트륨 수용액이 담긴 베이스 트랩(base trap)에서 중화되었다. 적가가 끝난 후 반응 온도를 100℃로 하여 10시간 동안 교반하였으며, 반응물은 여과지를 통해 염들을 제거하고 80℃, 30 torr 조건에서 증류하여 순도 90.3 %의 생성물을 얻었으며 이를 다시 특정 온도 및 압력하에서 감압증류를 실시하였다. 이때 사용된 단수는 20단이며 탑상부 응축기에서 응축되어 정제된 플루오로피롤리딘-TFAC 를 NMR, MASS 및 가스 크로마토그래프 (gas chromatograph, Agilent Technologies, 6890N, column: J&W Scientific HP-5)로 분석하였다. NMR 및 MASS로 확인한 결과, 모노 치환된 플루오로피롤리딘-트리플루오로아세트아미드[Fluoropyrrolidine-trifluoroacetamide: Fluoropyrrolidine-TFAC]라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가스 크로마토그래피의 검출기 (detector, FID)상의 피크 면적%로 나타난 결과, 순도 98.51%의 플루오로피롤리딘-TFAC를 얻었다. 이를 14℃에서 재결정하여 순도 99.9%의 플루오로피롤리딘-TFAC를 얻었다.

[0234] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3):ppm 1.74-1.80(m,2H), 2.74-2.83(m,4H), 3.3-3.9(m 1H)

[0235] [실시예 11]



[0236]

[0237]

염화시아민(86g, 1.4mol)을 $-10^{\circ}C$ 로 냉각시킨 무수에테르 150ml에 녹였다. 200ml의 무수에테르에 녹인 시클로옥틸아민(127.23g, 1.0mol) 용액을 $-5^{\circ}C$ 이하의 온도를 유지하면서 2시간 동안 가하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 상온을 유지하여 생성된 흰색 침전물을 걸러 100ml의 무수에테르로 1회 세척하고 75ml의 무수에테르로 2회 세척하였다. $-15^{\circ}C$ 로 냉각시킨 무수에테르 150ml에 녹인 염화시아민(30.7g, 0.5mol) 용액을 여과액에 교반하면서 적가하였다. 동시에 150ml의 무수에테르에 녹인 트리에틸아민(50.6g, 0.5mol)을 $-10^{\circ}C$ 가 초과되지 않도록 하면서 가하였다. 첨가가 끝난 후 15분 동안 교반과 냉각을 지속시킨 후 반응 혼합물의 온도를 $+10^{\circ}C$ 가 되도록 올렸다. 생성된 침전물을 여과한 후 100ml의 무수에테르로 1회 75ml의 무수에테르로 2회 세척하였다. 에테르 용액을 증발시킨 후 잔류물을 15cm의 비그릭스 칼럼으로 질소분위기에서 감압 하에서 분별증류 하였다. 디에틸 시안아미드가 제거된 디시아나아미드를 얻기 위해서 비그릭스 칼럼으로 한번 더 증류하여 생성물인 시클로옥틸디시아나아미드(Cyclooctyldicyanamide, Cyclooctyl-DCN)를 얻었다.

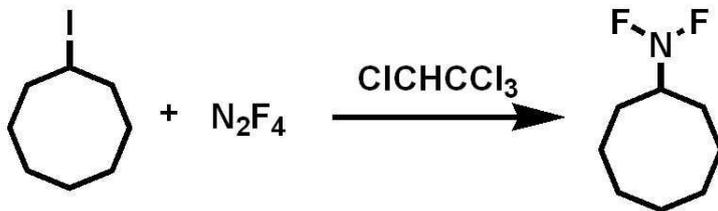
[0238]

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$):ppm 1.29(m,10H), 1.51(m,4H), 2.63(m,1H)

[0239]

[0240]

[실시예 12]



[0241]

[0242]

시클로옥틸요오드(21.0g, 100mmol)와 35ml의 테트라클로로에탄을 팽창밸브가 장착된 유리 매니폴드 시스템이 연결된 100ml의 둥근플라스크에 넣고 전체 시스템을 진공 하에서 냉동-해동 과정을 3회 실시하여 공기를 제거하였다. 테트라플루오로히드라진(6.70g, 64mmol)을 시스템에 충전하고 혼합물을 $60^{\circ}C$ 로 2시간 동안 가열하였다. 이 과정 중 압력을 최저 525mm에서 368mm로 떨어 뜨렸다. 매스펙트로스코피에 의한 과잉의 기체 분율을 시험한 결과 5.63g(54mmol)의 테트라플루오로히드라진이 소모되었음을 알 수 있었다. 생성된 어두운 색의 용액을 수은으로 처리하여 용해된 요오드를 제거하여 투명에 가까운 용액을 얻었다. 이 용액을 증류하여 생성물인 시클로옥틸디플루오로아민(Cyclooctyldifluoroamine, Cyclooctyl-DFA)을 얻었다.

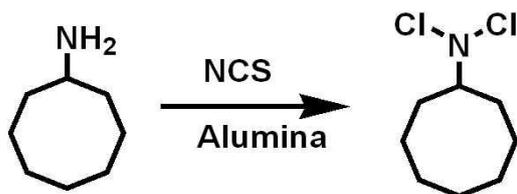
[0243]

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$):ppm 1.29(m,10H), 1.51(m,4H), 2.63(m,1H)

[0244]

^{19}F NMR($CDCl_3$):ppm -53.7 (s)

[0245] [실시예 13]



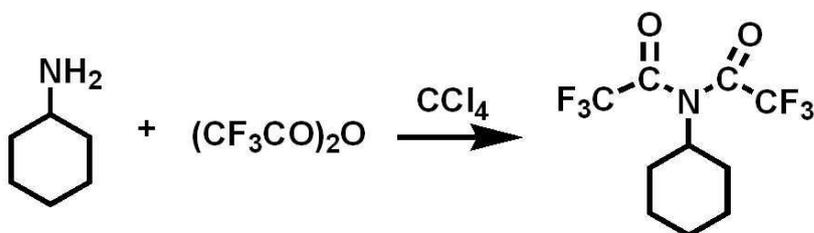
[0246]

[0247] 크로마토그래픽 알루미나 106g와 혼합된 염소화제인 N-클로로숙신이미드(40g, 0.3mol)를 반응기 튜브(60cm x 40 cm)에 채웠다. 염소화제를 50cm의 거리에 있는 두 장의 석영섬유(quartz wool) 사이에 수평으로 분배시켰다. -30℃로 미리 냉각시킨 시클로옥틸아민 (12.7g, 0.1mol)을 1시간 동안 계 내에 천천히 도입시켰다. 증기상이 액체질소트랩에서 응축되어 생성물인 N,N-디클로로시클로옥틸아민(N,N-Dichlorocyclooctylamine: Cyclooctyl-DCA)을 얻었다.

[0248] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.29(m,10H), 1.51(m,4H), 2.63(m,1H)

[0249]

[0250] [실시예 14]



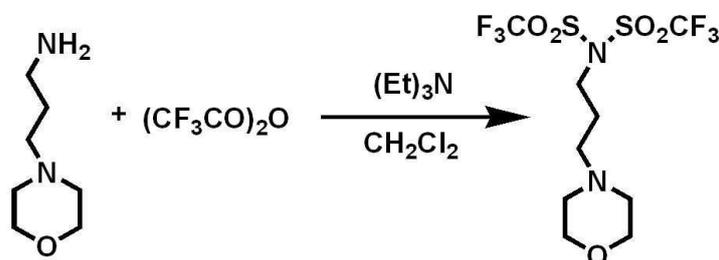
[0251]

[0252] 시클로헥실아민(0.206g, 2.08mmol)과 무수트리플루오로아세트산(0.49mL, 3.2mmol) 및 3mL의 사염화탄소에 녹인 2,6-디-터셔리-부틸-4-메틸-피리딘(0.637g, 3.11mmol)을 4시간 반응시키고 피리디늄트리플레이트를 여과하여 제거하여 생성물 N-시클로헥실-2,2,2-트리플루오로-N-(2,2,2-트리플루오로아세틸)-아세트아미드(N-Cyclohexyl-2,2,2-trifluoro-N-(2,2,2-trifluoro-acetyl)-acetamide, Cyclohexyl-di-TFAC)를 얻었다.

[0253] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.29(m,6H), 1.51(m,4H), 3.58(m,1H)

[0254]

[0255] [실시예 15]



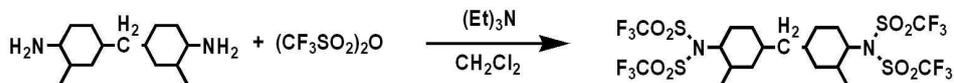
[0256]

[0257] 100 ml 클로로포름에 3-몰포리노프로필아민 14.42 g과 트리에틸아민 24.3 g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1 g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 MgSO₄로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 3-몰포리노프로필-(비스-트리플루오로메탄설포닐)이미드 [3-Morpholinopropyl-(bis-trifluoromethane sulfonyl)imide: 3-Morpholino-propyl-TFSI]를 얻었다.

[0258] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.65(m,2H), 2.36(m,6H), 2.65(m,2H), 3.67(m,4H).

[0259]

[0260] [실시예 16]



[0261]

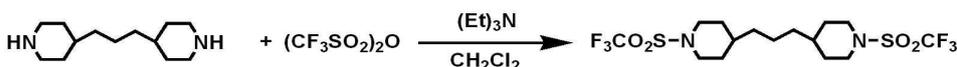
[0262] 100 ml 클로로포름에 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민) 11.92 g과 트리에틸아민 24.3 g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1 g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 MgSO₄로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실-(비스-트리플루오로메탄설포닐)이미드) [4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexyl-(bis-trifluoromethane-

[0263] sulfonyl) imide): 4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexyl-TFSI)]()g을 얻었다.

[0264] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.06(m,6H), 1.21-1.25(m,10H), 1.47(m,2H), 1.51(m,4H), 1.88(m,2H), 2.6(m,2H)

[0265]

[0266] [실시예 17]



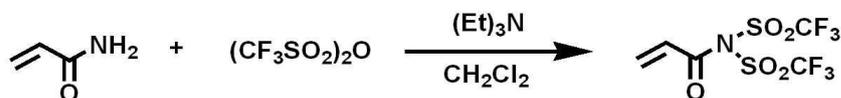
[0267]

[0268] 100 ml 클로로포름에 4,4'-트리메틸렌디피페리딘 21.04 g과 트리에틸아민 24.3 g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1 g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 MgSO₄로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 4,4'-트리메틸렌디피페리딘트리플루오로메탄설포닐아미드 [4,4'-Trimethylenedipiperidinetrifluoromethanesulfonylamide: 4,4'-Trimethylenedipiperidine-TFSA]를 얻었다.

[0269] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 1.25(m,4H), 1.29(m,2H), 1.46(m,4H), 1.49(m,2H), 2.7(m,8H)

[0270]

[0271] [실시예 18]



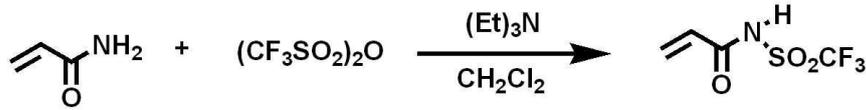
[0272]

[0273] 100 ml 클로로포름에 아크릴아미드 2.55 g과 트리에틸아민 24.3 g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1 g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 아크릴-(비스-트리플루오로메탄설포닐)이미드 [Acryl-(bis-trifluoromethane sulfonyl) imide: Acryl-TFSI]를 얻었다.

[0274] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 5.71(m,1H), 6.17(m,1H), 6.48(m,1H)

[0275]

[0276] [실시예 19]



[0277]

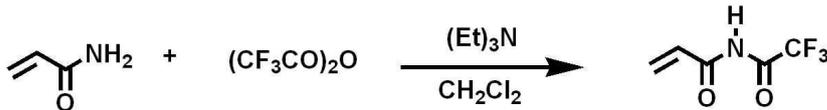
[0278] 40ml의 디클로로메탄에 아크릴아미드 1.25g과 트리에틸아민 2.0g을 -40℃에서 혼합한 혼합물에 5.0g의 트리플릭 무수물 (triflic anhydride)을 질소 분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 4시간 동안 교반한 후 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 남아 있는 점성이 있는 액체를 4몰의 수산화나트륨에 용해시킨 후, 25ml의 디클로로메탄으로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 수용성분을 염산으로 중화시키고 30ml의 디클로로메탄으로 3회 추출하였다. 유기 추출물을 무수 황산마그네슘 (Magnesium sulfate anhydrous)으로 건조시킨 후, 진공 하에서 디클로로메탄을 제거하여 생성물 아크릴아미드-트리플루오로메탄설포나미드 [Acrylamide-trifluoromethanesulfonamide: Acrylamide-TFSA]를 얻었다.

[0279] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 4.9(s,1H), 5.71(m,1H), 6.17(m,1H), 6.48(m,1H)

[0280] IR: ν N-H 3315 cm⁻¹

[0281]

[0282] [실시예 20]



[0283]

[0284] 40ml의 디클로로메탄에 아크릴아미드 1.25g과 트리에틸아민 2.0g 및 3.72g의 트리플루오로아세트 무수물 (trifluoroacetic anhydride)을 실시예 19의 반응식 22와 같이 반응시켜 생성물 아크릴아미드-트리플루오로아세트아미드 [Acrylamide-trifluoroacetamide: Acrylamide-TFAC]를 얻었다.

[0285] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃):ppm 4.9(s,1H), 5.71(m,1H), 6.17(m,1H), 6.48(m,1H)

[0286] IR: ν N-H 3315 cm⁻¹

[0287]

[0288] [실시예 21] 이온 전도성 박막 제조

[0289] 실시예 19에서 제조한 음이온 수용체 화합물인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설포나미드 (0.25g)를 가교제인 상기 화학식 11의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트 (Aldrich사로부터 구입, Mw=1,700, "BIS-15m", 0.25 g), 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 (Mw=350, "PEGDME 300", 0.5 g) 및 리튬 트리플루오로메탄설포나미드 (Li(CF₃SO₂)₂N, 0.3943g)와 혼합하였으며 이러한 혼합물의 조성을 하기 표 1에 나타내었다. 이 혼합물에, 디메틸페닐 아세트페논 (DMPA, 0.0075 g)을 첨가하고, 혼합물 용액을 전도성 유리 기판에 도포한 다음, 질소 분위기 하에서 350 nm 파장의 자외선에 30분간 노출시켰다. 이 광조사로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0290]

[0291] [비교예 1] 음이온 수용체를 포함하지 않는 박막 제조

[0292] 사용하는 화합물의 조성을 하기 표 1과 같이 하여 상기 실시예 21과 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

표 1

[0293]

	가교제	음이온 수용체 화합물	가소제	리튬염	개시제
	사용량	사용량	사용량	사용량	사용량

실시예 21	Bis-15m	실시예 19	PEGDME	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DMPA
	0.25 g	0.25 g	0.50 g	0.3943 g	0.0075 g
비교예 1	Bis-15m	-	-	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DMPA
	0.250	-	-	0.1270 g	0.0075 g

[0294]

[실시예 22] 이온 전도도 실험

[0295]

본 발명에 따른 실시예 19에서 합성한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설포나미드를 사용하여 상기 실시예 21에서와 같이 고체 고분자 전해질 박막을 제조한 박막과 비교예 1에서 제조된 박막의 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도는 하기의 방법으로 측정하였다.

[0296]

고체 고분자 전해질 조성물을 밴드형의 전도성 유리 기판 또는 리튬-구리 호일 위에 도포시킨 후, 광경화시키고, 충분히 건조시킨 다음, 질소 분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치형 전극간의 AC 임피던스를 측정하고, 측정값을 주파수 응답 분석기로 분석하여 복소 임피던스를 해석하는 방법으로 구하였다.

[0297]

밴드형 전극은 폭 0.5-2 mm 사이의 마스킹 테이프를 거리 0.5-2 mm 정도의 간격으로 전도성 유리(ITO) 중앙에 부착하고 에칭 용액에 넣어 에칭 시킨 다음, 세척 및 건조시켜 제조하여 사용하였다. 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 22의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 상기와 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30℃ 온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0298]

	이온 전도도 σ (S/cm)
실시예 22	1.68×10^{-5}
비교예 1	4.62×10^{-6}

[0299]

표 2에서 보이는 바와 같이 본 발명에 따른 음이온 수용체를 이용하여 제조된 고체 고분자 전해질 박막이 음이온 수용체를 포함하지 않고 제조된 고체 고분자 전해질 박막보다 월등히 높은 이온 전도도를 가지는 것을 알 수 있으며 이온 전도도가 높아 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 박막을 채용한 전기화학적 전지 및 리튬 이온 캐패시터는 높은 효율을 가질 수 있다.

[0300]

[실시예 23] 음이온 수용체를 포함한 겔형 고분자 전해질을 사용한 리튬 이온 폴리머 전지 제조

[0301]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설포나미드 (0.2g)을 가교제인 상기 화학식 4의 비스페놀 A 에톡실레이트 디아크릴레이트 (Aldrich사로부터 구입, Mw=688, "BIS-4", 0.133 g), 유기용제 EC/DMC/DEC(1:1:1, 1M LiPF₆)(0.667g) 및 t-부틸퍼옥시피발레이트 (LUPEROX 11M70, 0.004 g)과 혼합하였다. 리튬 및 니켈 금속 사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리에틸렌 세퍼레이터를 끼워 봉합한 리튬 이온 폴리머 전지를 80℃에서 2시간 동안 오븐에 넣어 열경화시켰다. 전형적인 2-전극 전기화학적 전지를 제조하였다. 니켈금속은 작업전극 (Working Electrode)으로 사용되었으며, 리튬 금속은 기준전극 (Reference Electrode) 및 상대전극 (Counter Electrode)으로 사용되었다. 전지는 글로브박스 내에서 조립되었으며, 금속이 라미네이트된 폴리에틸렌 백을 사용하여 진공 봉합하여 제조하였다.

[0302]

[0303]

[비교예 2] 음이온 수용체를 포함하지 않은 겔형 고분자 전해질을 사용한 리튬 이온 폴리머 전지 제조

[0304]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설포나미드를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 22에서와 동일한 방법으로 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하였다.

[0305]

[실시예 24] 전기화학적 안정성 실험

[0306]

본 발명의 실시예 23 및 비교예 2에서 제조한 리튬 이온 폴리머 전지의 전기화학적 안정성 평가는

Potentiostat (EG&G사, model 270 A)을 이용하여 순환전류전압법 (Cyclic Voltammography) 및 전위주사법 (Linear Sweep Voltammography)으로 측정하였다. CV는 30℃의 온도에서 -0.5V ~ 6.0V의 범위에서 전위주사속도 5 mV/sec의 속도로 측정하였다. 음이온 수용체를 포함하지 않은 전해질을 사용하여 제조한 리튬 이온 폴리머 전지의 경우 4.0V 부근의 전위에서 열화 되는 것에 비하여, 음이온 수용체를 포함한 전해질을 사용하여 제조한 리튬 이온 폴리머 전지는 4.9 V의 산화전위에도 열화 없이 안정함을 나타내었으며, 작업전극에 대해 리튬의 가역적인 산화환원 반응을 나타내었다.

[0307]

[실시예 25] 음이온 수용체를 포함한 액체 전해질을 사용한 리튬 이온 전지 제조

[0308]

[0309]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드 (0.01g)을 유기용제 EC/DMC/EMC (1:1:1, 1M LiPF₆)(1.0g)과 혼합하였다. 드라이 룬 (습도: 3% 이내)에서 LiCoO₂양극과 그라파이트 카본 음극 사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리프로필렌 세퍼레이터를 끼워 진공 봉합하여 리튬 이온 전지를 조립하였다. LiCoO₂양극은 94 wt. %의 LiCoO₂(NipponChemicalIndustry), 3wt. %의 아세틸렌블랙, 3 wt. %의 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다.

[0310]

[0311]

[비교예 3] 음이온 수용체를 포함하지 않은 액체 전해질을 사용한 리튬 이온 전지 제조

[0312]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 24에서와 동일한 방법으로 리튬 이온 전지를 제조하였다.

[0313]

[0314]

[실시예 26] 리튬 이온 전지의 리튬 사이클링 성능 및 효율 실험

[0315]

본 발명의 실시예 25 및 비교예 3에서 제조한 리튬 이온 전지의 리튬사이클링 성능 및 효율은 충방전 실험장치 (Maccor 4000)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 충전 및 방전은 0.2, 0.5, 1 C로 수행하였다. 리튬 이온 전지는 LiCoO₂상대전극에 대하여 0.6 mA/cm² (충전), 1.5 mA/cm² (방전)의 일정한 전류밀도로 3.0 V와 4.2V 사이에서 충방전 되었다.

[0316]

본 발명의 음이온 수용체 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드를 포함한 전해액과 첨가제 화합물을 포함하지 않은 전해액을 사용하여 제조한 리튬 이온 전지 셀의 사이클링 수에 대한 방전용량 비교를 도 1에 나타내었다. 최초 몇 사이클을 제외하고 본 발명의 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드를 포함한 전해질을 사용한 리튬 이온 전지가 포함하지 않은 전해질을 사용한 리튬 이온 전지 보다 고용량을 나타내었다. 또한 음이온 수용체를 포함한 전지의 방전용량이 20사이클에 도달할 때까지 증가하였으며 그 이후로 서서히 감소하였다. 그러나 음이온 수용체를 첨가하지 않은 전지의 용량은 사이클이 진행됨에 따라 현저히 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 음이온 수용체의 첨가에 의해 리튬이온 전지의 성능이 향상됨을 보여주고 있다.

[0317]

[0318]

[실시예 27] 첨가제 화합물을 포함한 전해액을 사용한 리튬 이온 캐패시터 셀의 제조

[0319]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드 (0.007g)을 유기용제 EC/DMC/EMC(1:1:1, 1M LiPF₆)(1.0g)와 혼합하여 전해액을 제조하였다. Li₄Ti₅O₁₂양극은 82.5 wt. %의 Li₄Ti₅O₁₂, 10wt. %의 카본블랙(DB-100), 7.5 wt. %의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다. 음극은 85 wt. %의 활성화(activated) 카본, 10 wt. %의 카본블랙(DB-100), 10 wt. %의 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다. 드라이 룬(습도: 3% 이내)에서 Li₄Ti₅O₁₂양극과 활성화 카본 음극사이에 상기의 혼합물 용액을 함침 시킨 폴리프로필렌 분리막을 끼워 진공 봉합하여 조립하였다.

[0320]

[0321]

[비교예 4] 첨가제 화합물을 포함하지 않은 전해액을 사용한 리튬 이온 캐패시터 셀의 제조

[0322]

실시예 19에서 제조한 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드를 사용하지 않은 것을 제외

하고 실시예 26에서와 동일한 방법으로 리튬 이온 캐패시터 셀을 제조하였다.

[0323]

[실시예 28] 리튬 이온 캐패시터 셀의 리튬 사이클링 성능 및 효율 시험

[0324]

[0325]

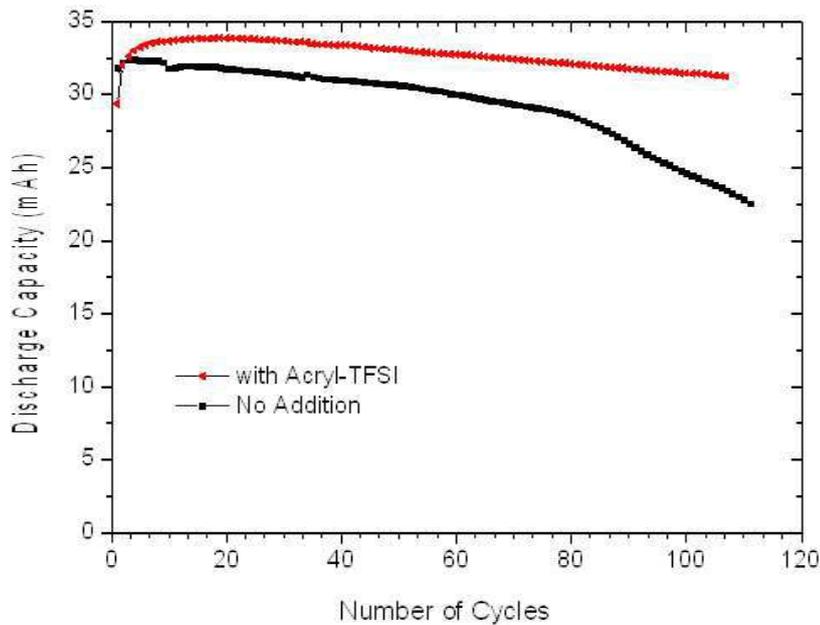
본 발명의 실시예 27 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이온 캐패시터 셀의 리튬사이클링 성능 및 효율은 충방전 실험장치(Maccor 4000)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 충전 및 방전은 0.2, 0.5, 1 C 로 수행하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 상대전극에 대하여 0.6 mA/cm^2 (충전), 1.5 mA/cm^2 (방전)의 일정한 전류밀도로 1.5 V와 3.5 V 사이에서 충방전 되었다.

[0326]

본 발명의 음이온 수용체인 아크릴아미드-트리플루오로메탄설폰아미드를 포함한 전해액을 사용한 리튬 이온 캐패시터 셀이 포함하지 않은 전해액을 사용한 리튬 이온 캐패시터 셀보다 고용량을 나타내었으며 현저히 우수한 안정성을 보이고 있다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경진】

화학식 3

【변경후】

화학식 4