



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월19일
(11) 등록번호 10-0879363
(24) 등록일자 2009년01월12일

(51) Int. Cl.⁹

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0108942

(22) 출원일자 2007년10월29일

심사청구일자 2007년10월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005045225 A

EP1542248 A2

US5829527 A

KR1020060104164 A

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

김훈식

서울시 성북구 상월곡동 동아아파트 110-604

이제승

서울시 강북구 번3동 주공1단지 108-1404

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유수미

전체 청구항 수 : 총 11 항

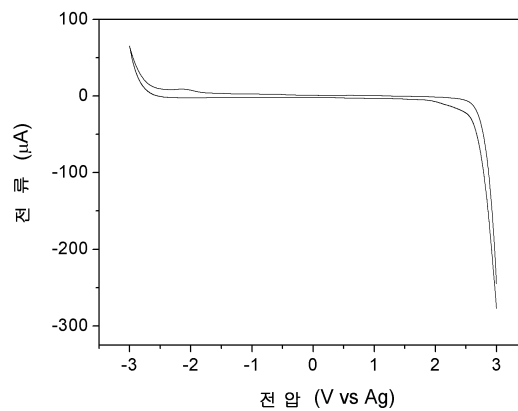
심사관 : 조준배

(54) 에스터기가 치환된 이미다졸류계 양쪽성 이온 및 그를포함하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물

(57) 요약

본 발명은 에스터기 및 설포네이트기가 치환된 이미다졸류계 양쪽성 이온, 이의 제조방법, 이를 함유하는 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 에스터기 및 설포네이트기가 치환된 이미다졸류계 양쪽성 이온을 첨가제로 함유하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물은 전기화학적 안정성 및 충방전 성능이 현저히 우수하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정민석

서울시 노원구 중계1동 청구3차아파트 109-702

배현우

서울시 노원구 월계2동 롯데캐슬 루나A 105-1003

전은희

서울시 동대문구 회기동 3-274 A동 7호

이현주

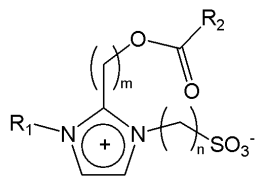
경기도 광명시 철산3동 주공아파트 1317-601

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸류계 양쪽성 이온:

[화학식 1]



상기 식에서,

m은 1 또는 2인 정수이고,

n은 3 또는 4인 정수이며,

R₁은 C₁-C₆의 알킬기, C₁-C₆의 알케닐기, 또는 C₁-C₆의 알킬에스터기이고,

R₂는 C₁-C₆의 알킬기 또는 C₁-C₆의 알케닐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

m은 1 또는 2인 정수이고,

n은 3 또는 4인 정수이며,

R₁은 C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알케닐기이고,

R₂는 C₁-C₆의 알킬기인 것을 특징으로 하는 양쪽성 이온.

청구항 3

제1항에 있어서,

m은 1 또는 2인 정수이고,

n은 3 또는 4인 정수이며,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁-C₆의 알킬기인 것을 특징으로 하는 양쪽성 이온.

청구항 4

제1항에 있어서,

m은 1이고, n은 3이며,

R₁은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고,

R₂는 메틸인 것을 특징으로 하는 양쪽성 이온.

청구항 5

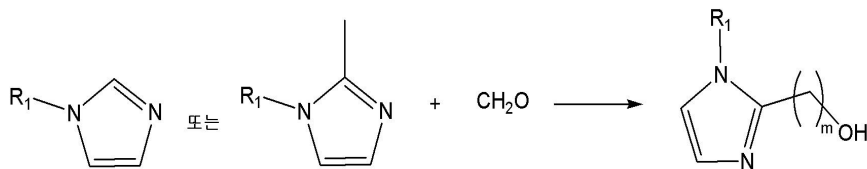
(i) 하기 반응식 1에서와 같이, 1-알킬이미다졸 또는 1,2-디알킬이미다졸과 파라포름알데히드를 반응시켜 1-알킬-2-히드록시알킬이미다졸을 수득하는 제1단계;

(ii) 하기 반응식 2에서와 같이, 상기 제 1 단계에서 수득한 1-알킬-2-히드록시알킬이미다졸과 카르복시산 무수

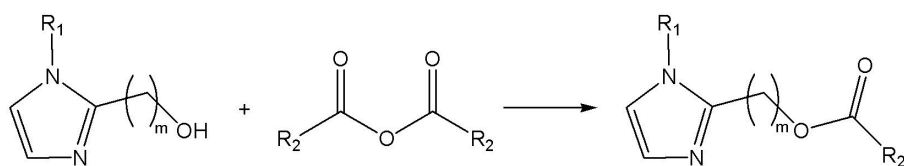
화물을 반응시켜 1-알킬-2-알킬케톤옥시알킬이미다졸을 수득하는 제2단계; 및

(iii) 하기 반응식 3에서와 같이, 상기 제 2 단계에서 수득한 1-알킬-2-알킬케톤옥시알킬이미다졸과 1,3-프로판설통 또는 1,4-부탄설통을 반응시키는 제3단계를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온의 제조방법:

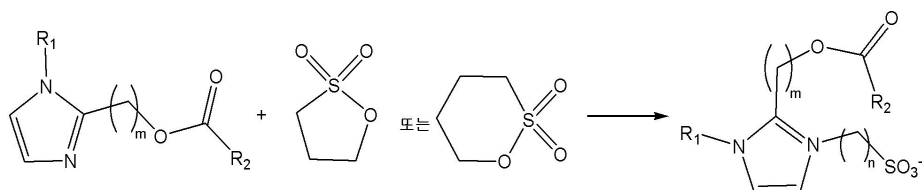
[반응식 1]



[반응식 2]



[반응식 3]



상기 식에서,

m은 1 또는 2인 정수이고,

n은 3 또는 4인 정수이며,

R₁은 C₁-C₆의 알킬기, C₁-C₆의 알케닐기, 또는 C₁-C₆의 알킬에스터기이고,

R₂는 C₁-C₆의 알킬기 또는 C₁-C₆의 알케닐기이다.

청구항 6

제1항의 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온, 리튬염 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 리튬염이 리튬니트레이트, 과염소산리튬, 리튬아세테이트, 리튬트리플루오로아세테이트, 리튬트리플레이트, 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 리튬테트라플루오로보레이트 또는 리튬헥사플루오로포스페이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 유기용매가 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 감마-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메틸설폭시드, 설포란, 1-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메톡시에탄, 디글림(diglyme), 트리글림 및 테트라글림으로 구성되는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해질

조성물.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이온성 액체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 이온성 액체가 피롤리디늄, 이미다졸륨, 피페리디늄, 피리디늄, 암모늄 및 몰폴리늄으로 구성되는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 11

제6항의 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 에스터기 및 설포네이트기가 치환된 이미다졸륨계 양쪽성 이온, 이의 제조방법, 이를 함유하는 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 C-2 위치에 에스터기가 도입된 이미다졸륨계 설포화된 양쪽성 이온, 이의 제조방법, 이를 함유하는 전기화학적 안정성 및 리튬 이차전지의 충방전 성능이 현저히 우수한 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 전지는 화학물질의 산화-환원 반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로서, 그 사용 특성에 따라 비가역 반응으로 내부 에너지가 고갈되면 폐기해야 하는 일차전지(primary battery)와 지속적인 충전 및 방전을 통하여 재사용이 가능한 이차전지(secondry battery)로 구분할 수 있다. 최근 전자, 통신 및 컴퓨터 산업 등의 급속한 발전으로 캠코더, 휴대폰 및 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자제품의 사용이 일반화됨에 따라, 기기의 소형, 경량화 및 고기능화에 대한 관심 및 수요가 증대되고 있어 이러한 수요에 상응하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 상용화되어 시판되고 있는 고성능 이차전지 중에서는 리튬이온 전지가 가장 최근에 개발된 전지이다. 리튬이온 전지는 높은 에너지 밀도, 급속 충방전 특성, 싸이클 성능이 우수하여, 핸드폰이나 노트북 컴퓨터 배터리 등으로 급속하게 그 시장을 확대하여 가고 있다.

<3> 리튬 이차전지의 전해질 용액은 용매와 리튬염으로 구성되며, 경우에 따라서는 전지의 특성을 향상시키거나 문제점을 개선하기 위해 첨가제를 추가한다. 현재 용매로는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC) 등의 환형 또는 사슬형 카보네이트를 혼합한 비양성자성 혼합 유기용매가 널리 사용되며, 리튬염으로는 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 과염소산리튬(LiClO₄), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiN(SO₂CF₃)₂), 리튬비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드(LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) 등이 일반적으로 사용되고 있다.

<4> 리튬 이차전지의 초기 충전 시 전해질 내의 리튬이온은 환원되어 음극인 탄소전극 사이에 삽입이 되며, 양극인 리튬금속 산화물은 전해액에 용해되어 전해질의 리튬이온 농도를 유지한다. 이 과정에서 리튬이온과 유기용매 또는 리튬염의 음이온 등이 일부 분해되며 탄소전극 표면위에 얇은 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 피막을 형성하게 되는데, 이 SEI 피막은 탄소전극 표면에 리튬이온의 원활한 이동을 도와주는 일종의 통로역할을 하며, 리튬이온에 비해 분자량이 큰 유기용매 등이 탄소전극 사이에 삽입되며 전극구조를 파괴하는 것을 방지해 주는 역할을 한다. 따라서 전지의 초기 충전 시 음극 표면에 형성되는 SEI 피막의 성분 및 구조가 전지의 안정성 및 충방전 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 즉, SEI 피막이 과량 생성되면 리튬이온의 통로를 막아 충방전이 원활하지 못해 전지성능을 저하시킬 수 있다. 반면에 SEI 피막이 안정적으로 형성되지 못하면 유기용매가 탄소전극에 과량 유입되어 유기용매의 추가적 분해를 촉진시키거나 전극이 팽윤되는 등의 문제가 발생하게 된다. 따라서 고성능 이차전지를 구현하기 위해서 유기용매 보다 낮은 전위에서 먼저 분해하여 안정한

SEI 피막을 형성할 수 있는 기능성 첨가제의 개발이 절실히 요구되어 왔다.

- <5> 탄소전극 표면에 SEI를 형성하는 것으로 알려진 유기용매로는 EC, 비닐카보네이트(VC), DMC, EMC 등이 있으며, 유기용매의 환원 분해반응으로 인한 전지 성능의 저하를 최소화하기 위하여, 전해액에 이산화탄소 (일본 특허공개 평7-176323), 설파이드계 화합물 (일본 특허공개 평7-320779), 비닐 에스테르계 화합물 (대한민국 특허 제 10-0412527호), 과불소화 설편 및 디비닐 설편 (대한민국 특허 제10-0485901호), 비닐 실레인계 및 보레이트계 화합물 (대한민국 특허 제10-0736909호) 등을 첨가제로 부가하는 방법이 제시된 바 있다.
- <6> 최근에는 비휘발성, 비가연성 및 높은 이온전도도 등의 뛰어난 물성으로 인해 이온성 액체(ionic liquid)를 이차전지용 전해질의 첨가제로 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 이미다졸륨계 이온성 액체에 대한 연구가 가장 광범위하게 진행되어져 왔다. 그러나 이미다졸륨은 C-2 위치의 양성자가 비교적 쉽게 해리되어 전극 표면에서 부반응이 일어날 수 있음이 보고된 이후, 이를 극복하기 위한 일환으로 C-2 위치에 알킬기가 치환된 이미다졸륨에 대한 연구가 이루어져 왔으나, 유기용매에 비해 상대적으로 높은 점도로 인한 이온전도도의 저하 등의 문제로 인해 전지에 대한 응용 예는 그리 많지 않다.
- <7> 한편, 호주 모나쉬 대학의 맥파레인(McFarlane) 등은 프로판설폰네이트가 치환된 피롤리디늄 구조의 양쪽성 이온(zwitterion) 화합물의 리튬염 용액 내에서의 전기화학적 안정성에 대한 연구를 보고한 바 있다 (Advanced Materials 2005, 17, 2497; WO 2006/017898).
- <8> 이와 같이 소량의 유기 또는 무기물을 첨가제로 사용함으로써 초기 충전 시 안정한 SEI 피막을 형성하여 이차전지의 충방전 성능을 향상시키기 위한 노력이 진행되어 왔으나, 첨가되는 화합물의 특성에 따라 오히려 비가역 용량을 증가시키거나 음극인 탄소전극과 반응하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하는 등 아직 개선해야 할 여지가 많이 존재하였다. 특히 이러한 경향은 고온이나 고율의 충방전 시 보다 심하게 나타났다.

발명의 내용

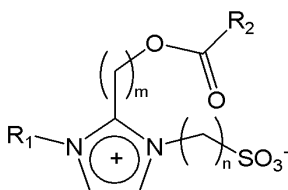
해결 하고자하는 과제

- <9> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 리튬 이차전지의 충방전 시 탄소 음전극에의 원활한 리튬이온의 이동성과 유기용매의 삽입 및 반응에 의한 전지성능 저하를 개선하기 위하여, 탄소 음전극 표면에 안정적인 SEI 피막 형성에 도움이 되는 새로운 첨가제를 개발하기 위하여 연구하던 중, 이미다졸륨계 양쪽성 이온의 전기화학적 안정성을 향상시키기 위하여 C-2 위치에 에스터 작용기를 도입한 결과, 기존 이미다졸륨계 양쪽성 이온에 비해 현저히 향상된 전기화학적 안정성 및 리튬 이차전지의 충방전 성능을 보임을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- <10> 따라서, 본 발명의 목적은 열적 및 전기화학적으로 안정한, 에스터기와 설폰네이트기가 치환된 이미다졸륨계 양쪽성 이온에 관한 것이다.
- <11> 본 발명의 다른 목적은 상기 양쪽성 이온을 용이하고 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <12> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 양쪽성 이온을 첨가제로서 함유하는 전해질 조성물에 관한 것이다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

과제 해결수단

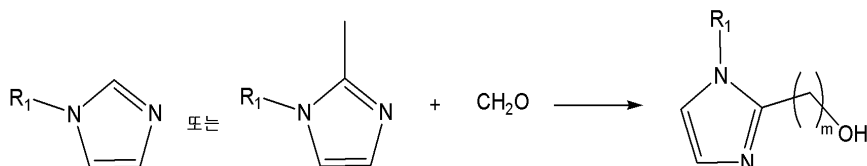
- <14> 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질의 첨가제로서 사용될 수 있는, 화학식 1로 표시되는 에스터기와 설폰네이트기가 치환된 이미다졸륨계 양쪽성 이온에 관한 것이다.

- <15> [화학식 1]

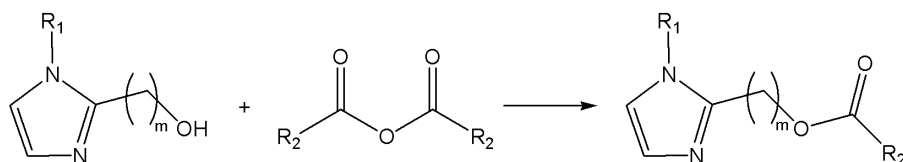


- <16>

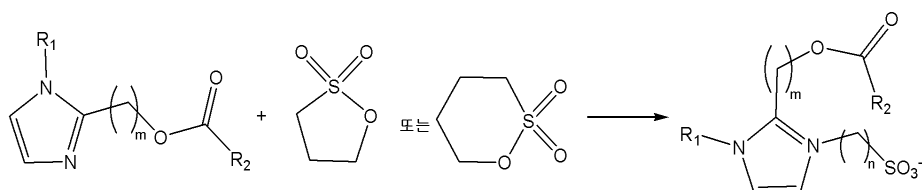
- <17> 상기 식에서,
- <18> m은 1 또는 2인 정수이고,
- <19> n은 3 또는 4인 정수이며,
- <20> R₁은 C₁-C₆의 알킬기, C₁-C₆의 알케닐기, 또는 C₁-C₆의 알킬에스터기이고,
- <21> R₂는 C₁-C₆의 알킬기 또는 C₁-C₆의 알케닐기이다.
- <22> 본 명세서에서, C₁-C₆의 알킬기는 탄소수 1 내지 6개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <23> 또한, C₁-C₆의 알케닐기는 탄소수 1 내지 6개로 구성된 직쇄형 또는 분지형의 이중결합을 가지는 불포화 탄화수소를 의미하며, 예를 들어 에틸렌일, 프로필렌일, 부틸렌일 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <24> 아울러, C₁-C₆의 알킬에스터기는 상기에서 정의된 바와 같은 C₁-C₆의 알킬기가 치환된 에스터기를 의미하며, 예를 들어 메틸에스터, 에틸에스터, 프로필에스터 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <25> 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 에스터기와 설포네이트기가 치환된 이미다졸류계 양쪽성 이온의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은
- <26> (i) 하기 반응식 1에서와 같이, 1-알킬이미다졸 또는 1,2-디알킬이미다졸과 파라포름알데히드를 반응시켜 1-알킬-2-히드록시알킬이미다졸을 수득하는 제1단계;
- <27> (ii) 하기 반응식 2에서와 같이, 상기 제 1 단계에서 수득한 1-알킬-2-히드록시알킬이미다졸과 카르복시산 무수화물을 반응시켜 1-알킬-2-알킬케톤옥시알킬이미다졸을 수득하는 제2단계; 및
- <28> (iii) 하기 반응식 3에서와 같이, 상기 제 2 단계에서 수득한 1-알킬-2-알킬케톤옥시알킬이미다졸과 1,3-프로판설통 또는 1,4-부탄설통을 반응시키는 제3단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온의 제조방법에 관한 것이다.
- <29> [반응식 1]



- <30>
- <31> [반응식 2]



- <32>
- <33> [반응식 3]



- <34>

- <35> 상기 식에서,
- <36> m은 1 또는 2인 정수이고,
- <37> n은 3 또는 4인 정수이며,
- <38> R₁은 C₁-C₆의 알킬기, C₁-C₆의 알케닐기, 또는 알킬에스터기이고,
- <39> R₂는 C₁-C₆의 알킬기 또는 C₁-C₆의 알케닐기이다.
- <40> 또 다른 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 에스터기와 설포네이트기가 치환된 이미다졸륨계 양쪽성 이온, 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물에 관한 것이다.
- <41> 상기 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온의 함량은 전해질 조성물 총 중량에 대하여 1 ~ 15 중량%인 것이 바람직하며, 1 ~ 5 중량%가 보다 바람직하다.
- <42> 상기 리튬염으로는, 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 리튬염, 예를 들어 리튬니트레이트, 과염소산리튬, 리튬아세테이트, 리튬트리플루오로아세테이트, 리튬트리플레이트, 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬비스(퍼플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬테트라플루오로보레이트 또는 리튬헥사플루오로포스페이트가 사용될 수 있다. 리튬염의 함량은 전해질 조성물 총 중량에 대하여 5 ~ 30 중량%인 것이 바람직하며, 10 ~ 20 중량%가 보다 바람직하다.
- <43> 상기 유기용매로는, 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 유기용매, 예를 들어 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸아세테이트, 아세톤, 아세토니트릴, 감마-부티로락톤, 테트라히드로퓨란, 1,4-디옥산(dioxane), 2-메틸테트라히드로퓨란, 디메틸설폭시드, 설포란(sulforane), 1-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메톡시에탄, 디글림(diglyme), 트리글림(triglyme) 및 테트라글림(tetraglyme)으로 구성되는 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 유기용매의 함량은 전해질 조성물 총 중량에 대하여 50 ~ 95 중량% 인 것이 바람직하다.
- <44> 본 발명의 전해질 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온, 리튬염 및 유기용매와 함께 이온성 액체를 추가로 포함할 수 있다.
- <45> 상기 이온성 액체는, 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 이온성 액체, 예를 들어 피롤리디늄, 이미다졸륨, 피페리디늄, 피리디늄, 암모늄 및 몰폴리늄으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다. 상기 이온성 액체의 함량은 전해질 조성물 총 중량에 대하여 10 ~ 50 중량% 인 것이 바람직하다.
- <46> 또한, 본 발명의 전해질 조성물은 전해질의 기계적 강도 및 전극과의 계면 성능 등을 향상시키기 위하여 접착성 개선제, 충전제 등과 같은 각종 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- <47> 또 다른 한편으로, 본 발명은 상기 전해질 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

효 과

- <48> 본 발명에 따른 에스터기 및 설포네이트기가 치환된 이미다졸륨계 양쪽성 이온은 높은 열적 및 전기화학적 안정성을 가지며, 이를 첨가제로 함유하는 리튬 이차전지용 전해질 조성물은 종래의 이미다졸륨 계열의 양쪽성 이온보다 높은 전기화학적 안정성 및 향상된 충방전 성능을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <49> 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- <50> 실시예 1: 1-메틸-2-히드록시메틸이미다졸의 제조
- <51> 교압반응기에 1-메틸이미다졸 15.0 g (0.183 몰)과 과라포름알데히드 9.0 g (0.3 몰)을 50 mL의 아세토니트릴과 함께 넣고, 120 °C의 온도에서 12 시간 동안 교반하여 노란색의 투명한 액체 상태의 반응 혼합물을 얻었다. 반응 혼합물을 감압 건조하여 얻은 흰색 고체를 에탄올 15 mL에 녹인 후 저온에서 재결정하였다. 그런 다음, 얻어진 고체를 냉각한 에탄올로 2회 세척한 후 진공 건조하여 흰색 고체를 얻었다 (수율 70%).

- <52> ^1H NMR (400 MHz, CD_3Cl , 25°C): δ (ppm) = 6.81 (s, 1H, CHN), 6.78 (s, 1H, CHN), 6.74 (b, 1H, OH), 4.59 (s, 2H, CH_2O), 3.70 (s, 3H, NCH_3).
- <53> 실시예 2: 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸의 제조
- <54> 둥근바닥 플라스크에 실시예 1에서 수득한 1-메틸-2-히드록시메틸이미다졸 7.0 g (0.062 몰)을 아세트산 무수화물 30 mL (0.317 몰) 및 30 mL의 피리딘과 함께 넣고 상온에서 6 시간 동안 교반하여 투명한 갈색 액체를 얻었다. 감압 건조한 후 디메틸클로라이드 (MC) 50 mL에 녹인 다음 Na_2CO_3 수용액으로 중화하였다. 그런 다음, MC 층을 분리한 후 MgSO_4 로 수분을 모두 제거한 후 감압 건조하여 연한 갈색의 액체 상태의 생성물을 얻었다 (수율 65%).
- <55> ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C): δ (ppm) = 6.96 (s, 1H, CHN), 6.84 (s, 1H, CHN), 5.12 (s, 2H, CH_2O), 3.63 (s, 3H, NCH_3), 2.02 (s, 3H, COCH_3).
- <56> 실시예 3: 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트의 제조
- <57> 상기 실시예 2에서 얻은 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸 1.54 g (0.01 몰)을 20 mL의 아세톤에 넣고 1,3-프로판설포네이트 1.47 g (0.012 몰)을 첨가한 후 12 시간 동안 환류반응시켰다. 반응 혼합물을 여과한 후 아세톤으로 수 회 세척하여 흰색 분말을 얻었다. 얻어진 흰색 분말을 메탄올에서 재결정하여 흰색 고체 상태의 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트를 얻었다 (수율 80%).
- <58> ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C): δ (ppm) = 7.87 (s, 1H, CHN), 7.79 (s, 1H, CHN), 5.42 (s, 2H, CH_2O), 4.39 (t, 2H, CH_2), 3.88 (s, 3H, NCH_3), 2.42 (t, 2H, CH_2), 2.10 (m, 3H, 2H, COCH_3 , CH_2).
- <59> 실시예 4: 1-부틸-2-히드록시메틸이미다졸의 제조
- <60> 고압반응기에 1-부틸이미다졸 15.14 g (0.122 몰)과 파라포름알데히드 6.0 g (0.2 몰)을 50 mL의 디메틸설포사이드 (DMSO)와 함께 넣고, 120°C 의 온도에서 12 시간 동안 교반하여 노란색의 투명한 액체 상태의 반응 혼합물을 얻었다. 반응 혼합물을 감압 건조하여 얻은 열은 노란색의 액체를 저온에서 보관하여 흰색 고체 상태의 1-부틸-2-히드록시메틸이미다졸을 얻었다 (수율 83%).
- <61> ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ (ppm) = 6.86 (s, 1H, CHN), 6.83 (s, 1H, CHN), 4.63 (s, 2H, CH_2), 4.00 (t, 2H, CH_2), 1.77 (m, 2H, CH_2), 1.37 (m, 2H, CH_2), 0.95 (t, 3H, CH_3).
- <62> 실시예 5: 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸의 제조
- <63> 둥근바닥 플라스크에 실시예 4에서 수득한 1-부틸-2-히드록시메틸이미다졸 9.56 g (0.062 몰)을 아세트산 무수화물 30 mL (0.317 몰) 및 30 mL의 피리딘과 함께 넣고 상온에서 6 시간 동안 교반하여 투명한 갈색 액체를 얻었다. 감압 건조한 후 디메틸클로라이드 (MC) 50 mL에 녹인 다음 Na_2CO_3 수용액으로 중화하였다. 그런 다음, MC 층을 분리한 후 MgSO_4 로 수분을 모두 제거한 후 감압 건조하여 연한 갈색의 액체 상태의 생성물을 얻었다 (수율 75%).
- <64> ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C): δ (ppm) = 7.22 (s, 1H, CHN), 6.88 (s, 1H, CHN), 5.09 (s, 2H, CH_2O), 3.95 (t, 2H, CH_2N), 2.04 (s, 3H, NCH_3), 1.66 (m, 2H, CH_2), 1.28 (m, 2H, CH_2), 0.88 (t, 3H, CH_3).
- <65> 실시예 6: 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트의 제조
- <66> 상기 실시예 5에서 얻은 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸 1.96 g (0.01 몰)을 20 mL의 아세톤에 넣고 1,3-프로판설포네이트 1.47 g (0.012 몰)을 첨가한 후 12 시간 동안 환류반응시켰다. 반응 혼합물을 여과한 후 아세톤으로 수 회 세척하여 흰색 분말을 얻었다. 얻어진 흰색 분말을 메탄올에서 재결정하여 흰색 고체 상태의 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트를 얻었다 (수율 85%).
- <67> ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25°C): δ (ppm) = 7.93 (s, 1H, CHN), 7.90 (s, 1H, CHN), 5.44 (s, 2H, CH_2O),

4.38 (t, 2H, NCH₂), 4.22 (t, 2H, NCH₂), 2.43 (m, 2H, CH₂), 2.09 (m, 3H, 2H, COCH₃, CH₂S), 1.75 (m, 2H, CH₂), 1.29 (m, 2H, CH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

<68> 실시예 7: 1-비닐-2-히드록시메틸이미다졸의 제조

<69> 고압반응기에 1-비닐이미다졸 17.22 g (0.183 몰)과 파라포름알데히드 9.0 g (0.3 몰)을 50 mL의 아세트니트릴과 함께 넣고, 120 °C의 온도에서 12 시간 동안 교반하여 노란색의 투명한 액체 상태의 반응 혼합물을 얻었다. 반응 혼합물을 감압 건조하여 얻은 흰색 고체를 테트라히드로퓨란 (THF)에서 재결정하여 흰색 고체 상태의 1-비닐-2-히드록시메틸이미다졸을 얻었다 (수율 50%).

<70> ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 7.62 (s, 1H, CHN), 7.24 (m, 1H, vinyl-CH), 6.88 (s, 1H, CHN), 5.43 (m, 1H, vinyl-CH₂), 4.89 (m, 1H, vinyl-CH₂), 4.53 (s, 2H, CH₂O),

<71> 실시예 8: 1-비닐-2-아세톡시메틸이미다졸의 제조

<72> 둥근바닥 플라스크에 실시예 7에서 수득한 1-비닐-2-히드록시메틸이미다졸 7.70 g (0.062 몰)을 아세트산 무수화물 30 mL (0.317 몰) 및 30 mL의 피리딘과 함께 넣고 상온에서 6 시간 동안 교반하여 투명한 갈색 액체를 얻었다. 감압 건조한 후 디메틸클로라이드 (MC) 50 mL에 녹인 다음 Na₂CO₃ 수용액으로 중화하였다. 그런 다음, MC 층을 분리한 후 MgSO₄로 수분을 모두 제거한 후 감압 건조하여 연한 갈색의 액체 상태의 생성물을 얻었다 (수율 60%).

<73> ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 7.72 (s, 1H, CHN), 7.20 (m, 1H, vinyl-CH), 7.00 (s, 1H, CHN), 5.50 (m, 1H, vinyl-CH₂), 5.16 (s, 2H, CH₂O), 4.97 (m, 1H, vinyl-CH₂), 2.04 (s, 3H, COCH₃).

<74> 실시예 9: 1-비닐-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트의 제조

<75> 상기 실시예 8에서 얻은 1-비닐-2-아세톡시메틸이미다졸 1.66 g (0.01 몰)을 20 mL의 아세톤에 넣고 1,3-프로판설포네이트 1.47 g (0.012 몰)을 첨가한 후 12 시간 동안 환류반응시켰다. 반응 혼합물을 여과한 후 아세톤으로 수 회 세척하여 흰색 분말을 얻었다. 얻어진 흰색 분말을 메탄올에서 재결정하여 흰색 고체 상태의 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트를 얻었다 (수율 80%).

<76> ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ (ppm) = 8.31 (s, 1H, CHN), 8.05 (s, 1H, CHN), 7.44 (m, 1H, vinyl-CH), 5.97 (d, 1H, vinyl-CH₂), 5.53 (m, 1H, vinyl-CH₂), 5.50 (s, 2H, CH₂O), 4.26 (t, 2H, NCH₂), 2.48 (t, 2H, CH₂S), 2.12 (m, 2H, CH₂), 2.08 (s, 3H, COCH₃).

<77> 실시예 10: 1-메틸-2-히드록시에틸이미다졸의 제조

<78> 고압반응기에 1,2-디메틸이미다졸 8.79 g (0.092 몰)과 파라포름알데히드 9.0 g (0.3 몰)을 50 mL의 디메틸설포사이드 (DMSO)와 함께 넣고, 120 °C의 온도에서 12 시간 동안 교반하여 노란색의 투명한 액체 상태의 반응 혼합물을 얻었다. 반응 혼합물을 감압 건조하여 얻은 연한 노란색의 고체를 THF에서 재결정하여 흰색 고체 상태의 1-메틸-2-히드록시에틸이미다졸을 얻었다 (수율 60%).

<79> ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ (ppm) = 6.90 (s, 1H, CHN), 6.80 (s, 1H, CHN), 4.02 (t, 2H, CH₂O), 3.57 (s, 3H, CH₃), 2.85 (t, 2H, CH₂).

<80> 실험예 1: 본 발명의 첨가제의 전기화학적 안정성 측정

<81> 상기 실시예 3에서 제조한 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸류-3-프로판설포네이트를 1 M 농도로 LiPF₆가 용해되어 있는 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):디메틸카보네이트(DMC)의 1:1:1 혼합용액에 1 ~ 5 중량% 녹인 다음, 전기화학 분석기(Electrochemical Analyzer; CH Instruments사, Model 660A)로 순환전압전류를 측정하였다. 이때, 전극으로는 유리탄소(glassy carbon) 전극을 사용하였고, 상대 전극으로는 백금선을, 기준 전극으로는 은선을 사용하였다. 측정 속도는 10 mV s⁻¹로 하였다.

<82> 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, -2.5 V에서 2.5 V(vs. Ag)에 걸쳐, 약 5.0 V의 넓은 전기화학적 안정성을 보임을 확인하였다.

<83> 실험예 2: 본 발명의 첨가제의 충방전 성능 측정

<84> 상기 실시예 6에서 제조한 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트를 1 M 농도로 LiPF_6 가 용해되어 있는 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):디메틸카보네이트(DMC)의 1:1:1 혼합용액에 1 ~ 5 중량% 녹여 전해질을 제조하였다. 리튬이차전지는 양전극으로 LiCoO_2 를, 음전극으로는 탄소전극을 사용하여 무습실에서 제작하였으며, 전지 싸이클러(Cycler; 원아텍, WBC 3000)를 이용해서 제작된 리튬이차전지의 충방전 성능을 측정하였다.

<85> 그 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이, 1/2 C에서 50회에 걸쳐 반복적인 충방전을 실시한 결과 본 발명에 의한 C-2 위치에 에스테르기가 도입된 이미다졸륨계 설포화된 양쪽성 이온을 첨가제로 사용한 경우, C-1 위치에 에스테르기가 도입되거나 에스테르기가 전혀 도입되지 않은 이미다졸륨계 설포화된 양쪽성 이온에 비해 현저히 향상된 충방전 성능을 보임을 확인하였다.

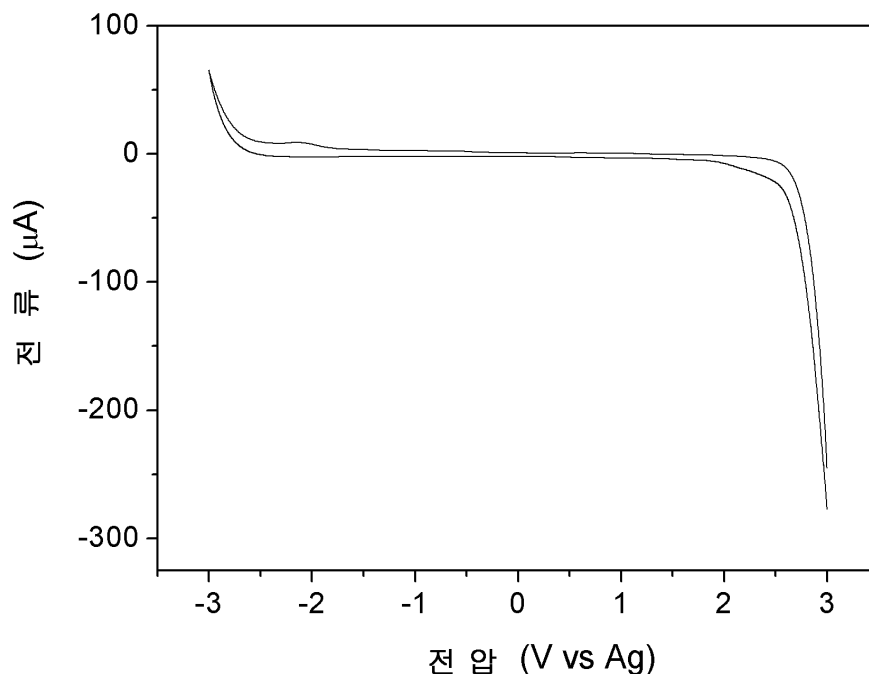
도면의 간단한 설명

<86> 도 1은 1-메틸-2-아세톡시메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트의 전기화학적 안정성을 나타낸 그래프이다.

<87> 도 2는 1-부틸-2-아세톡시메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트(1-Bu-2-Es), 1-아세톡시메틸-2-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트(1-Es-2-Me) 및 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트(1-Me-2-H)를 첨가제로 사용한 리튬 이차전지의 충방전 성능을 비교한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

