



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월05일

(11) 등록번호 10-2775615

(24) 등록일자 2025년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0148224

(22) 출원일자 2021년11월01일

심사청구일자 2021년11월01일

(65) 공개번호 10-2022-0120429

(43) 공개일자 2022년08월30일

(30) 우선권주장

1020210023360 2021년02월22일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Organometallic Chemistry, 332

(1987) 69-13 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

자인에너지 주식회사

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청송대길
10,309호

(72) 발명자

이주영

대전광역시 동구 대전로340번길 20, 103동 804호
(대성동, 삼익세라믹아파트)

(74) 대리인

특허법인(유한) 해담

전체 청구항 수 : 총 17 항

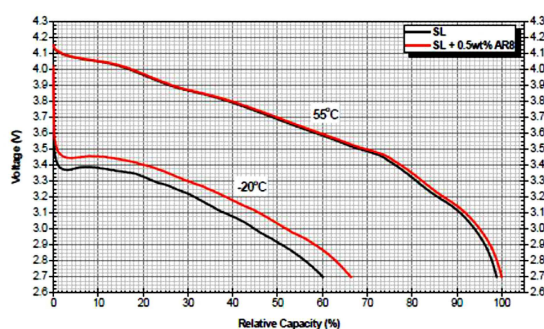
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 신규한 음이온 수용체 및 이를 포함하는 전해질

(57) 요약

본 발명은 신규한 음이온 수용체 및 이를 포함하는 전해질에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물, 이를 포함하는 전해질 조성물 및 전해질에 관한 것이다. 더욱이, 상기 전해질을 이용한 전지 및 재사용 전지에 더 관련된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

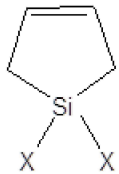
명세서

청구범위

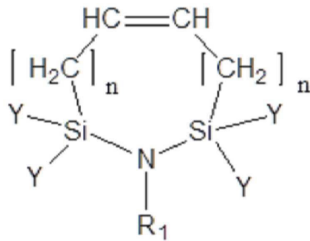
청구항 1

하기 화학식 1 내지 화학식 3-c-1 중 어느 하나로 표시되고, 신규한 음이온 수용체인, 화합물:

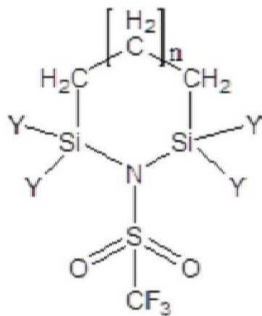
[화학식 1]



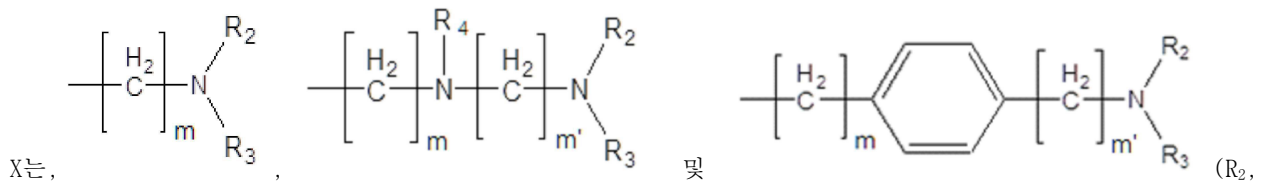
[화학식 2]



[화학식 3-c-1]



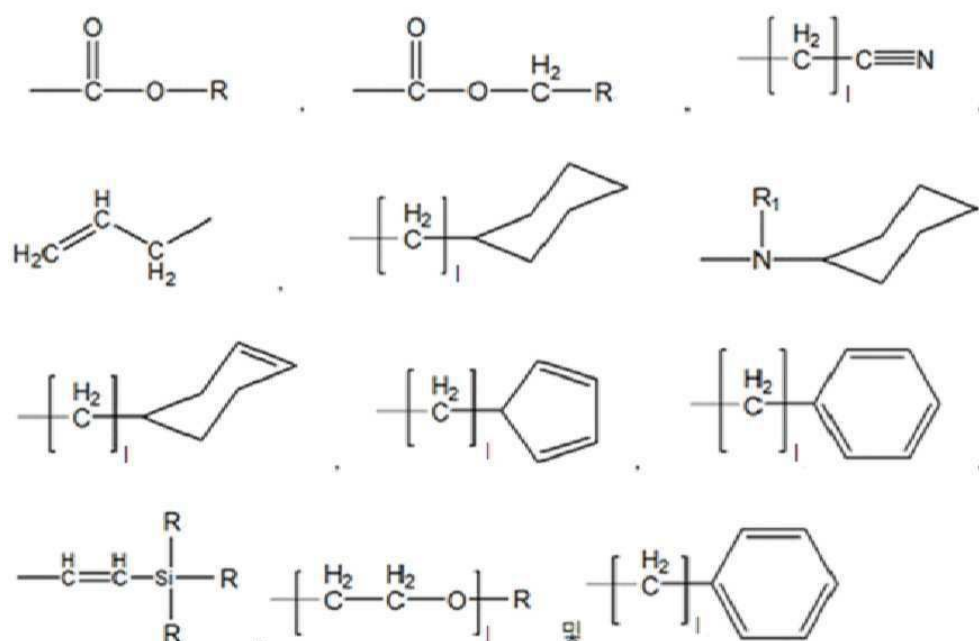
(상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3-c-1에서,



X는, $\left[\text{CH}_2 \right]_m \text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$, $\left[\text{CH}_2 \right]_m \text{N}(\text{R}_4) \left[\text{CH}_2 \right]_{m'} \text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ 및 $\left[\text{CH}_2 \right]_m \text{C}_6\text{H}_4 \left[\text{CH}_2 \right]_{m'} \text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ (R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 단, R_2 , R_3 및 R_4 가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m' 은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서 선택되고,

Y는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, $-\text{COR}$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기), $-\text{OR}$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), $-\text{ROR}'$ (R 및 R' 는, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), $-\text{Si}(\text{R})_3$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소

수 1 내지 20의 알킬기), $-O-Si(R)_3$ (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기),



(여기서, R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택되고, R₁은, 할로젠 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, l은, 0 내지 20의 정수이다)에서 선택되고,

상기 R₁은, 할로겐 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되
고,

n 은 0 내지 20의 정수이다.)

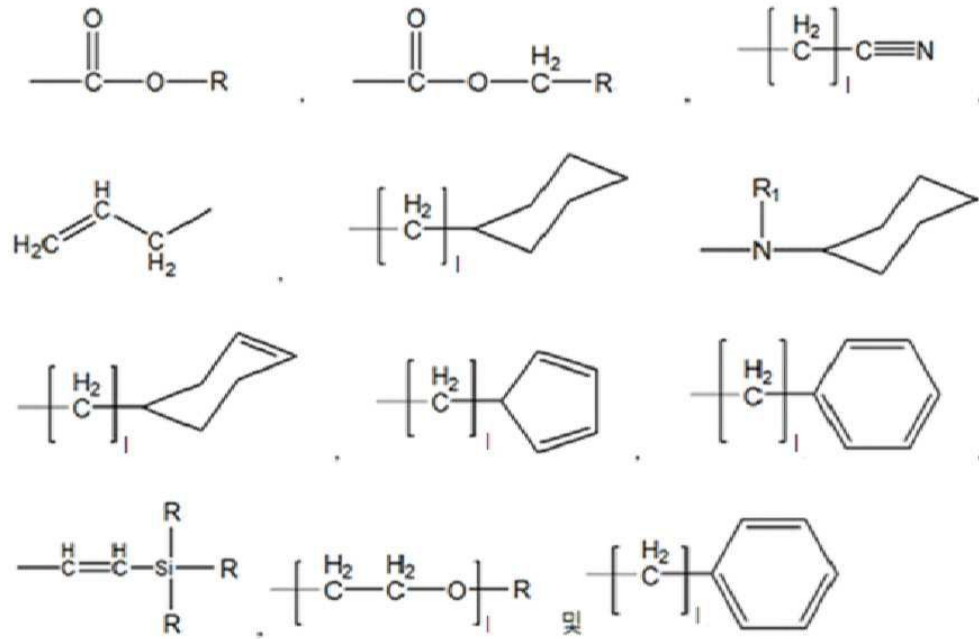
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₁은 -SO₂CF₃, -COCF₃ 및 -CF₃에서 선택되고,

상기 R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 $-SO_2CF_3$, $-COCF_3$ 및 $-CF_3$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 단, R_2 , R_3 및 R_4 가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m' 은, 각각, 0 내지 10의 정수이며,

상기 Y는, -F, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH=CH₂, -CO-CH=CH₂, -OCH₃, -CH₂OCH₃, -OCH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -O-CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, -Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₃,

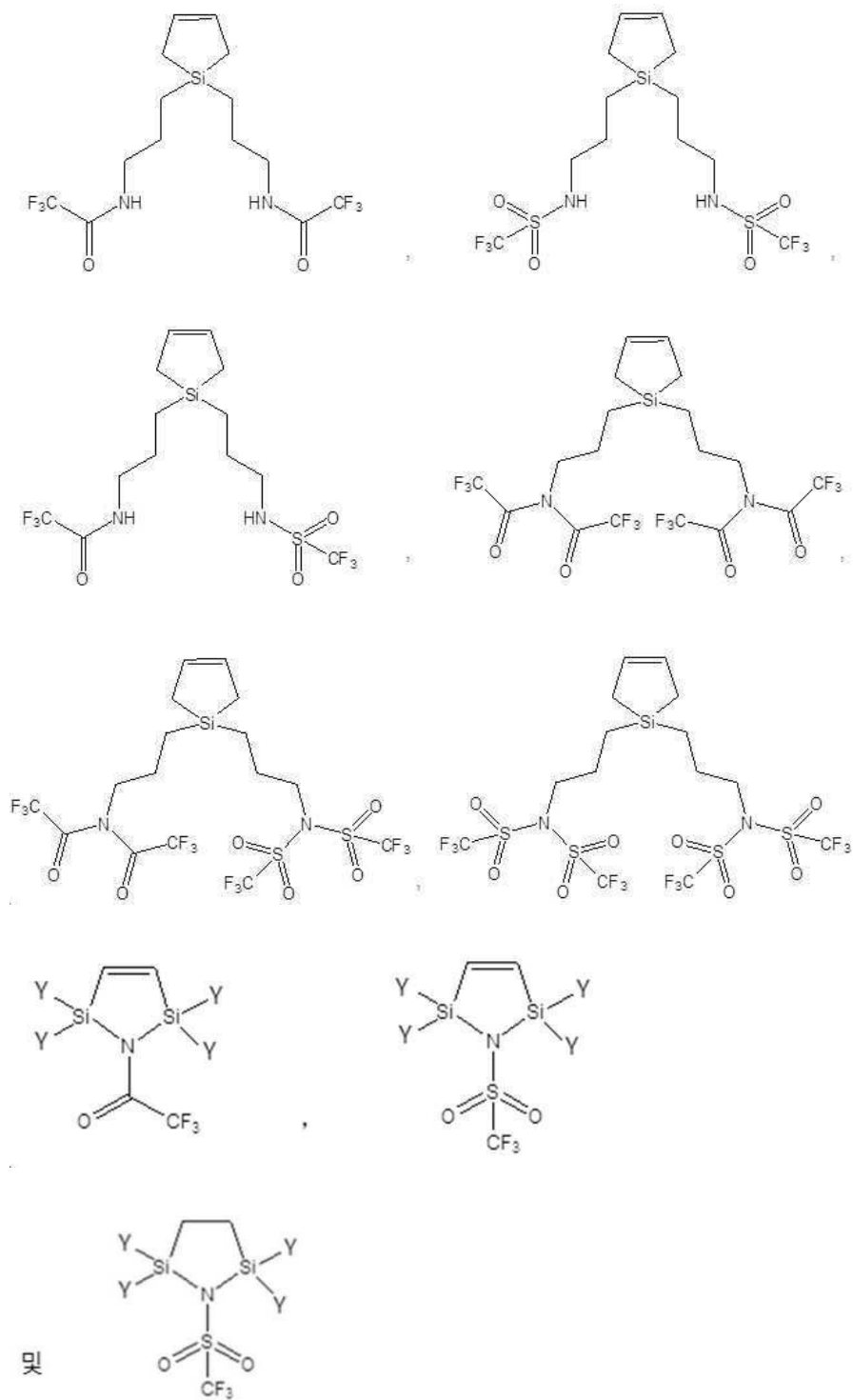


(여기서, R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 선택되고, R₁은, 할로젠 원자; 및 -SO₂CF₃, -COCF₃ 및 -CF₃에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 1은, 0 내지 10의 정수이다)에서 선택되고, n은, 0 내지 10의 정수인 것인, 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기의 화합물에서 선택되는 것인, 화합물:



(Y는 -F, -CH₃, -CH₂CH₃ 및 -CH=CH₂에서 선택된다.)

청구항 4

제1항의 화학식 1 내지 화학식 3-c-1로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 음이온 수용체;
를 포함하는,

전해질 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 음이온 수용체는,
상기 전해질 조성물 중 0.01 중량% 내지 40 중량%인 것인,
전해질 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 전해질 조성물은,
알칼리 금속이온 함유 전해질염; 및
비수계 용매;
를 더 포함하는 것인,
전해질 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 전해질 조성물은,
가교 가능한 고분자 화합물;
를 더 포함하고,
상기 가교 가능한 고분자 화합물은, 상기 전해질 조성물 중 20 중량% 내지 90 중량%인 것인,
전해질 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서,
상기 전해질 조성물은,
중합 금지제;
를 더 포함하고,
상기 중합 금지제는, 상기 전해질 조성물 중 0.01 중량% 내지 3 중량%인 것인,
전해질 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서,
상기 전해질 조성물은,
액체, 겔형 또는 고체 전해질을 형성하는 것인,

전해질 조성물.

청구항 10

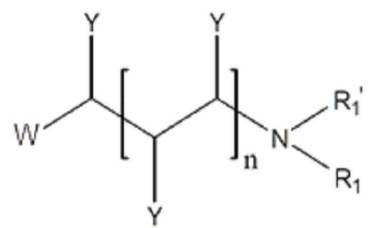
제4항에 있어서,

상기 음이온 수용체는, 하기 화학식 4 내지 화학식 13으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상;

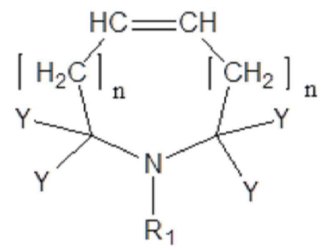
을 더 포함하는 것인,

전해질 조성물:

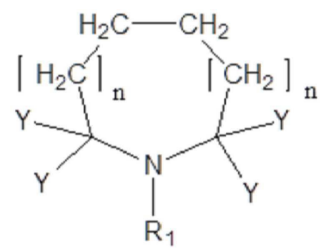
[화학식 4]



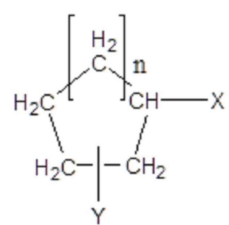
[화학식 5]



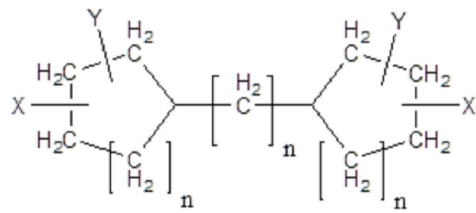
[화학식 6]



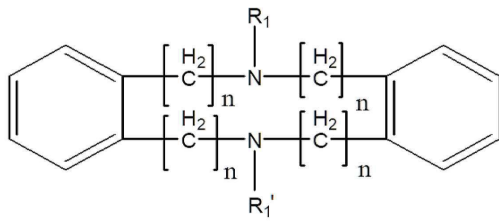
[화학식 7]



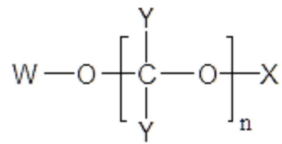
[화학식 8]



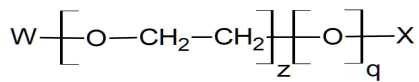
[화학식 9]



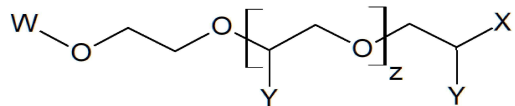
[화학식 10]



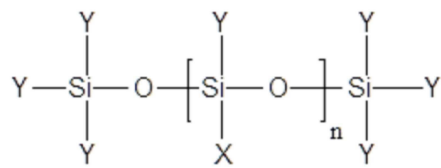
[화학식 10-1]



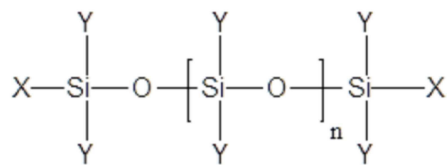
[화학식 10-2]



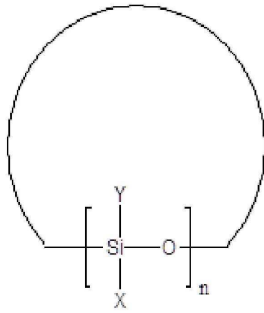
[화학식 11]



[화학식 12]



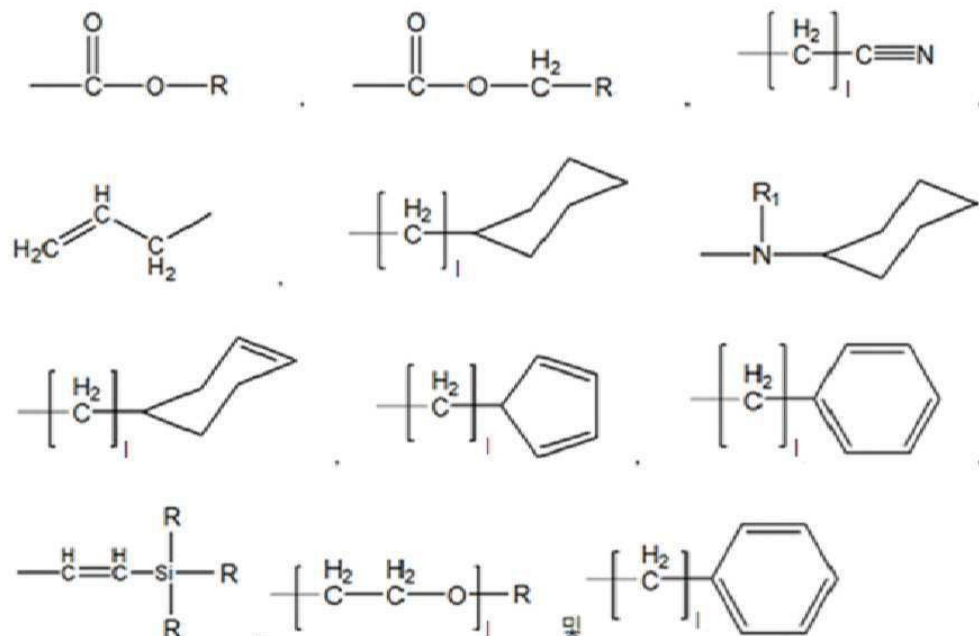
[화학식 13]



(상기 화학식 4 내지 화학식 13에서

X는, $\left[\text{H}_2 - \text{C} \right]_m - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, $\left[\text{H}_2 - \text{C} \right]_m - \text{N}^{\text{R}_4} \left[\text{H}_2 - \text{C} \right]_{m'} - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ 및 $\left[\text{H}_2 - \text{C} \right]_m - \text{C}_6\text{H}_4 - \left[\text{H}_2 - \text{C} \right]_{m'} - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ (R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 단, R_2 , R_3 및 R_4 가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m' 은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서 선택되고,

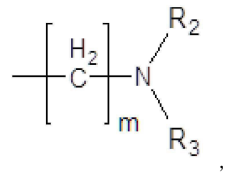
Y는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, $-\text{COR}$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기), $-\text{OR}$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), $-\text{ROR}'$ (R 및 R' 는, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), $-\text{Si}(\text{R})_3$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_3$ (R 은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기),



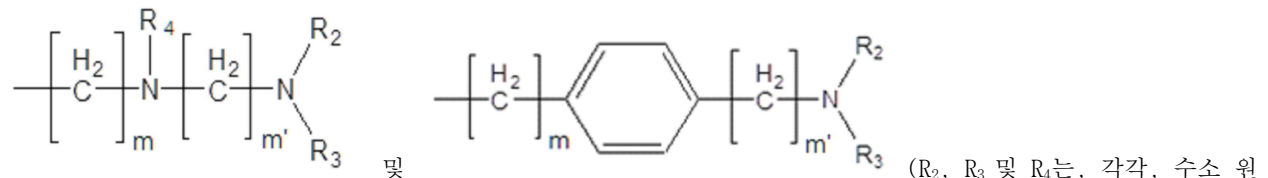
(여기서, R 은, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택되고, R_1 은, 할로젠 원자, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, l 은, 0 내지 20의 정수이다)에서 선택되고,

상기 R_1 및 R_1' 은, 각각, 수소 원자, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에
서 선택되고, 상기 R_1 및 R_1' 은, 동일한 분자 내에서 동시에 수소 원자가 되지 않으며,

W 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지



20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기,



(R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각, 수소 원
자; 할로젠 원자; 및 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고,
단, R_2 , R_3 및 R_4 가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m' 은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서
선택되고,

z 는, 1 내지 20의 정수이고,

n 및 q 는, 각각, 0 내지 20의 정수이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 4 내지 화학식 13으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상은,

상기 음이온 수용체 중 0.01 중량% 내지 50 중량%인 것인,

전해질 조성물.

청구항 12

제4항의 전해질 조성물로 제조된, 전해질.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전해질은,

비수계 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질인 것인,

전해질.

청구항 14

제4항의 전해질 조성물로 제조된, 고형화 전해질.

청구항 15

제4항의 전해질 조성물로 제조된, 고분자 전해질 박막.

청구항 16

음극,

양극 및

제4항의 전해질 조성물로 제조된 전해질;

을 포함하는,

전지.

청구항 17

폐전지에서 획득한 음극 및 양극; 및

제4항의 전해질 조성물로 제조된 전해질;

을 포함하는,

재사용 전지.

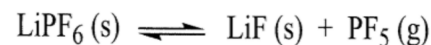
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 신규한 음이온 수용체 및 이를 포함하는 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음이온 수용체는 루이스 산-염의 상호작용에 의해 음이온 안정성을 향상시킨다. 이러한 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 질소원자를 전자가 결합된 상태로 만들어 쿨롱 인력을 통해 전자가 풍부한 음이온과 적절히 상호작용을 할 수 있도록 해주는 환형 또는 선형 아미드로 구성된 아자-에테르가 있다 (J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3825, 146 (2000) 9). 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 4.0 V를 충족시키지 못한다. 또한 아자-에테르는 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.

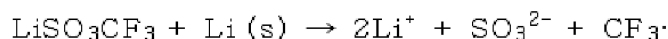


[0003]

[0004] 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). 여기에 아자-에테르 화합물이 상용화되는데 중대한 제약이 있다. 이러한 제약을 이유로 맥 브린 (McBreen) 등은, 동일한 수단을 사용하여 전자를 끌어당기는 성질을 가진 작용기로 치환되는, 전자가 결합된 원자로서 붕소를 선택한 음이온 수용체를 합성하였다 (J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2813, 149 (2002) A1460).

[0005] 한편, 고체 고분자 전해질은 전해액의 누출이 없으며 진동 및 충격에 대한 저항성이 높아 사용이 편리할 뿐 아니라 자기방전이 매우 낮고 고온에서도 사용이 가능하여 휴대용 전자 기기의 경량화와 소형화 추세, 그리고 정보통신 기기와 가전 제품의 무선화 추세에 부합될 뿐 아니라 전기자동차 등 대용량의 리튬 폴리머 이차전지에도

폭 넓게 적용이 가능하여 이들의 성능 향상을 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 1975년 라이트 (P. V. Wright)에 의해 폴리알킬렌옥사이드 (PAO; polyalkylene oxide) 계 고체 고분자 전해질이 발견된 이래 (British Polymer Journal, 7, 319), 이를 1978년 아만드 (M. Armand)가 "이온 전도성 고분자"로 명명하였다. 전형적인 고체 고분자 전해질은 리튬염 착체와 함께 산소, 질소, 인 등과 같은 전자 공여성 원자를 가진 고분자로 구성되어 있다. 지금까지 알려진 가장 대표적인 고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) 및 그 리튬염 착체인데, 이들은 상온에서 10^{-8} S/cm 정도의 낮은 이온 전도도를 갖기 때문에 상온에서 작동되는 전기화학 장치에 응용될 수 없다. 이들 PAO계 고체 고분자 전해질은 결정성이 높아 분자사슬의 운동에 제약을 받아 상온에서의 이온 전도도가 매우 낮다. 분자사슬 운동성을 높이기 위하여는 고분자 구조 내에 존재하는 결정성 영역을 최소화하고 무정형의 영역을 늘려야 하는데, 이를 위해 분자 사슬이 유연한 실록산 (Macromol. Chem. Rapid Commun., 7 (1986) 115) 또는 포스파젠 (J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6845)을 주사슬로 이용하거나 분자 길이가 비교적 짧은 PAO를 곁가지로 도입하는 연구가 진행되어 왔다 (Electrochem. Acta, 34 (1989) 635). 또한 PAO 말단에 가교 가능한 기능기를 한 개 이상 도입하여 망상 구조의 고체 고분자 전해질을 제조하는 연구가 진행되고 있으나 이들의 상온에서의 이온전도도가 10^{-5} 내지 10^{-4} S/cm 정도로, 상온에서 작동하는 리튬 전지에 사용하기에는 적합하지 못하여 이를 개선하기 위해 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 아브라함 (Abraham) 등은 저분자량의 폴리에틸렌옥사이드를 비닐리덴헥사플루오라이드-헥사플루오로프로펜 공중합체에 도입하여 이온전도도를 향상시킨 결과를 얻었다 (Chem. Mater., 9 (1997) 1978). 또한, PEO를 곁가지로 하고 실록산을 주사슬로 한 광경화형 가교체에 저분자량의 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르 (PEGDME)를 첨가함으로써 필름이 형성되는 조건에서 상온에서 최대 8×10^{-4} S/cm의 이온전도도를 보인 바 있다 (J. Power Sources 119-121 (2003) 448). 그러나 Ni 전극상의 계산된 사이클링 효율은 약 53% 정도에 머물렀다. 이러한 낮은 효율은 새롭게 증착된 리튬 표면의 급속한 부식에 의하여 전극 표면에 부동태화를 초래하기 때문인 것으로 설명된다 (Solid State Ionics 119 (1999) 205, Solid State Ionics 135 (2000) 283). 즉, 빈센트 (Vincen t)에 의하면 아래와 같이 리튬염과 리튬 금속과의 반응이 이루어지는데 (Solid State Chem. 17 (1987) 145),



[0006]

[0007]

여기서 생겨난 CF_3 라디칼이 PEO 고분자 사슬로부터 수소원자를 떼어내어 HCF_3 를 형성함으로써, 그 결과로 생겨난 $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 작용기에서 고분자의 주사슬이 절단되는 것으로 기재하고 있다. 이때 사슬의 절단에 의해 생성된 CH_3 는 CF_3 라디칼과 함께 사슬을 공격하거나 $-\text{C}-\text{O}-$ 결합을 절단하여 Li-O-R 형태의 화합물에 전극표면에 부착되어 부동태화를 일으키는 것으로 설명하고 있다.

[0008]

따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 아자-에테르와 같이 결합체 중간에 공격받기 쉬운 질소 원자가 존재하지 않은 구조의 화합물을 설계하거나 PAO계 가소제를 대체함으로써 전기화학적 불안정성, 리튬염에 대한 불안정성을 해소하고, 이온 전도성을 높일 수 있는 새로운 물질에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

본 발명은, 상술한 문제점을 해결하기 위해서, 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물을 제공하는 것이다.

[0010]

본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물을 포함하고, 전해질 내의 이온전도도 및 양이온 운반율을 향상시키고, 이들 전해질을 사용한 전지 (예 : 일차 전지 또는 이차전지)의 전기화학적 안정성을 높일 수 있고, 액체, 겔형 또는 고체 전해질을 제공할 수 있는, 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

[0011]

본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물을 포함하고, 상온에서의 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 현저히 향상된, 전해질을 제공하는 것이다.

[0012]

본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물을 포함하고, 일정 온도(예 : 약 130°C) 이상이 되면 급속히 경화되어 전지의 작동을 멈추게 하고, 전지의 열폭주에 의한 화재 발생을 방지할 수 있는, 고형화 전해질을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질 조성물을 이용하여 제조된, 고분자 전해질 박막을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질을 포함하는, 전지를 제공하는 것이다.

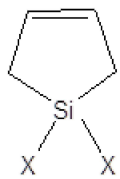
[0015] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질을 이용하여 폐전지의 구성부품으로 제조된 재사용 전지를 제공하는 것이다.

[0016] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

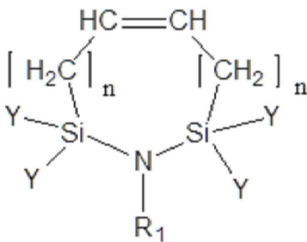
[0017] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되고, 신규한 음이온 수용체인, 화합물에 관한 것이다.

[0018] [화학식 1]



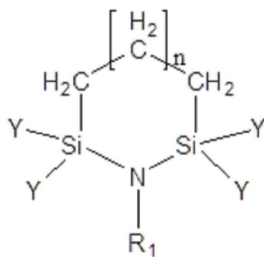
[0019]

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] [화학식 3]



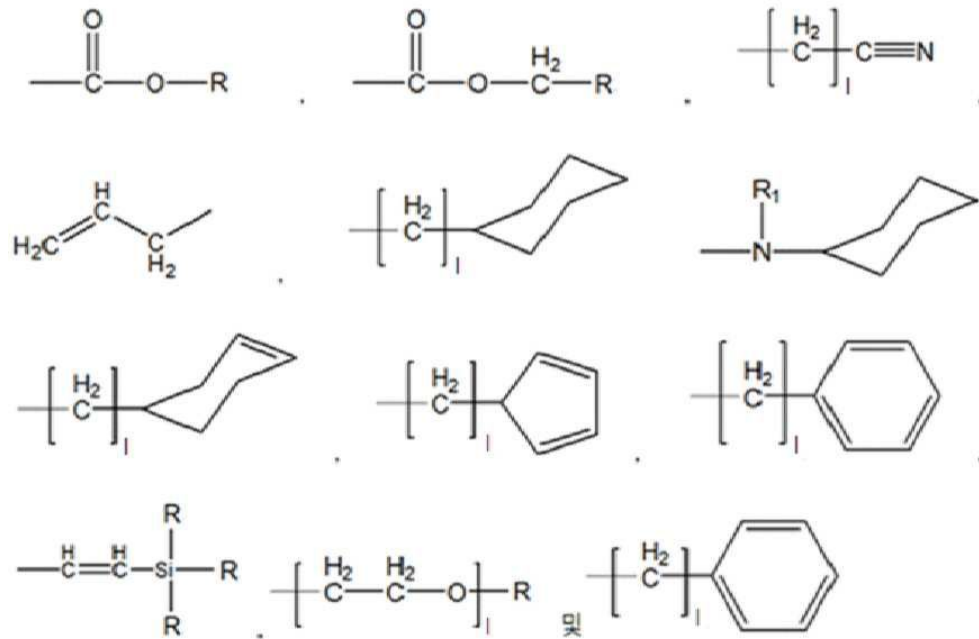
[0023]

[0024] (상기 화학식 1에서,

[0025] X는, $\left[\text{H}_2\text{C} \right]_m \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, $\left[\text{H}_2\text{C} \right]_m \text{N} \begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_3 \end{matrix} \left[\text{H}_2\text{C} \right]_{m'} \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ 및 $\left[\text{H}_2\text{C} \right]_m \text{C}_6\text{H}_4 \left[\text{H}_2\text{C} \right]_{m'} \text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ (R₂, R₃ 및 R₄는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; m에서 선택되고, 단, R₂, R₃ 및 R₄가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m'은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서 선택되고,

[0026] Y는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, -COR (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기), -OR (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기),

-ROR' (R 및 R'는, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), -Si(R)₃ (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), -O-Si(R)₃ (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기),



[0027]

[0028]

(R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택되고, R₁은, 할로겐 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 1은, 0 내지 20의 정수이다)에서 선택되고,

[0029]

상기 R₁은, 할로겐 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고,

[0030]

n은 0 내지 20의 정수이다.)

[0031]

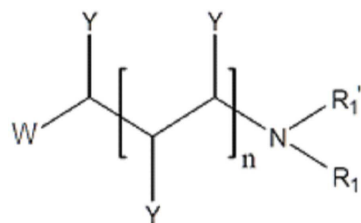
본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명에 의한 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 음이온 수용체; 를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다.

[0032]

본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체는, 하기의 화학식 4 내지 화학식 13항 중 적어도 하나 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.

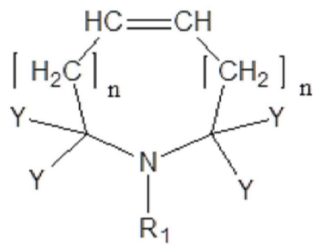
[0033]

[화학식 4]



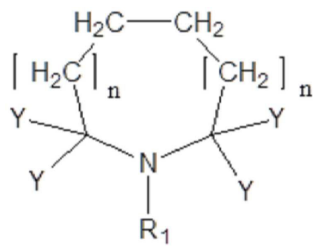
[0034]

[0035] [화학식 5]



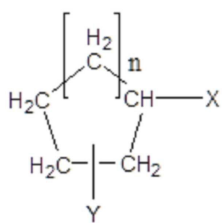
[0036]

[0037] [화학식 6]



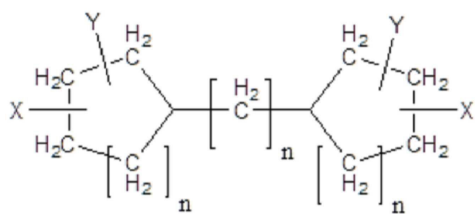
[0038]

[0039] [화학식 7]



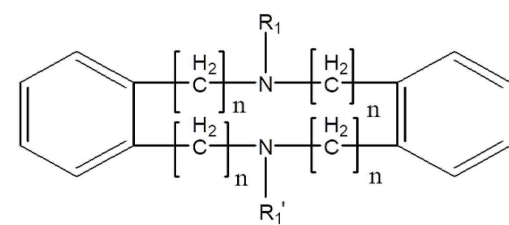
[0040]

[0041] [화학식 8]



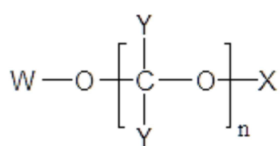
[0042]

[0043] [화학식 9]



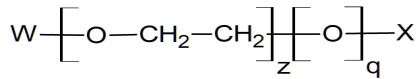
[0044]

[0045] [화학식 10]



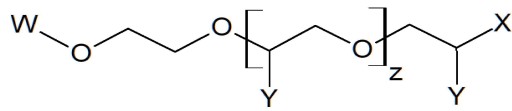
[0046]

[0047] [화학식 10-a]



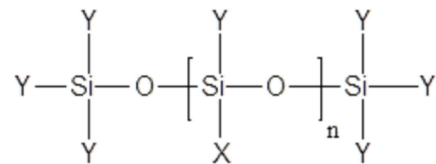
[0048]

[0049] [화학식 10-b]



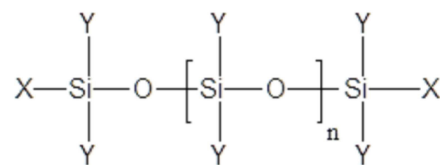
[0050]

[0051] [화학식 11]



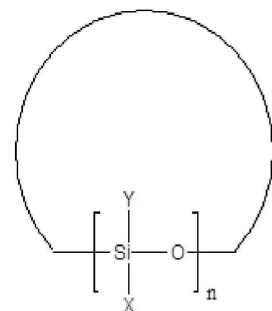
[0052]

[0053] [화학식 12]



[0054]

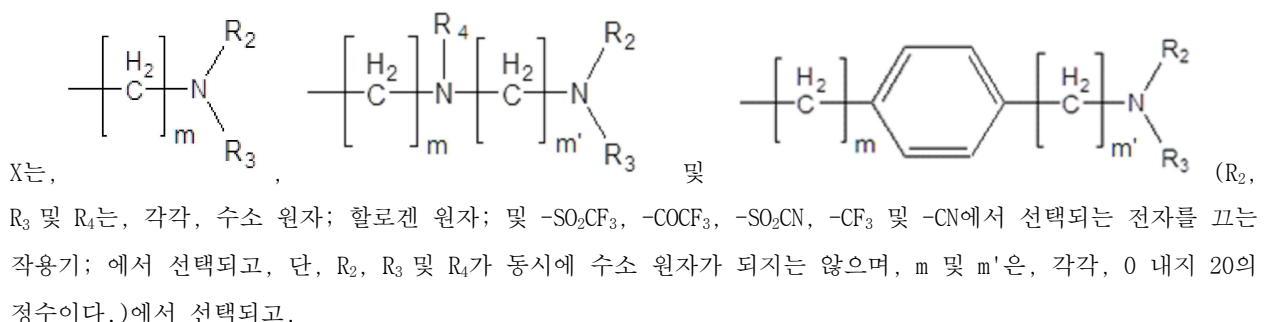
[0055] [화학식 13]



[0056]

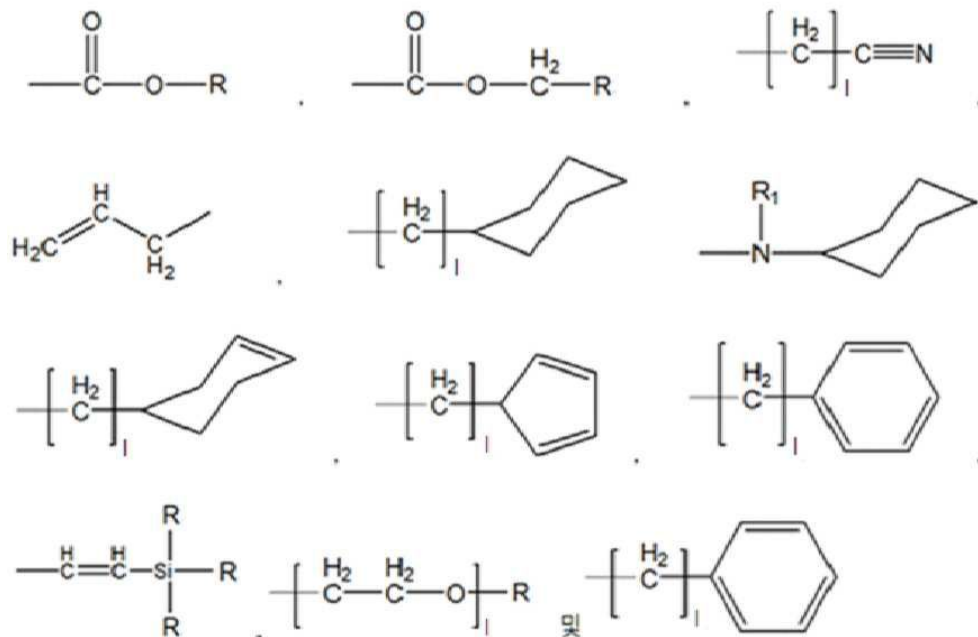
[0057] (상기 화학식 4 내지 화학식 13에서

[0058]



[0059]

Y는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, -COR (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기), -OR (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), -ROR' (R 및 R'는, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), -Si(R)₃ (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기), -O-Si(R)₃ (R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기),

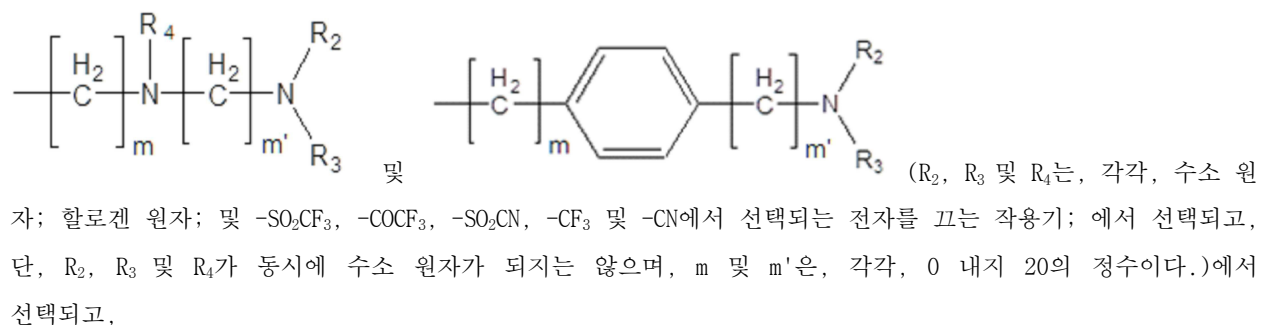
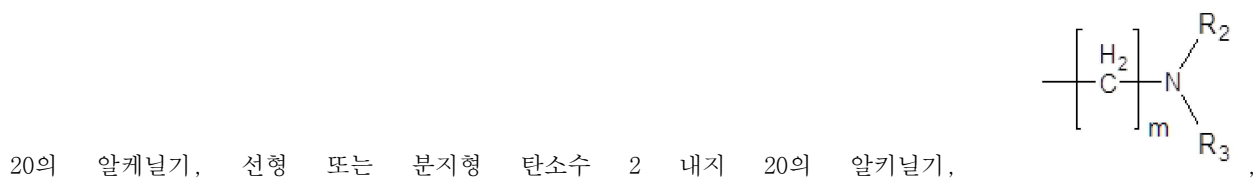


[0060]

[0061] (R 및 R₁은, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택되고, R₁은, 할로겐 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, l은, 0 내지 20의 정수이다)에서 선택되고,

[0062] 상기 R₁ 및 R₁'은, 각각, 수소 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 상기 R₁ 및 R₁'은, 동일한 분자 내에서 동시에 수소 원자가 되지 않으며,

[0063] W는, 수소 원자, 할로겐 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지



[0064] z는, 1 내지 20의 정수이고,

[0065] n 및 q는, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)

[0066] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된, 전해질에 관한 것이다.

[0067] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된, 고형화 전해질에 관한 것이다.

[0068] 본 발명은, 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된, 고분자 전해질 박막에 관한 것이다.

[0069] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 음극, 양극 및 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된 전해질; 을 포함하는, 전

지에 관한 것이다.

[0070] 본 발명은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 폐전지에서 획득한 음극 및 양극; 및 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된 전해질; 을 포함하는, 재사용 전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0071] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물 및 이를 포함하는 액체 전해질 (예 : 비수계 액체 전해질), 겔형 또는 고체 전해질 (예 : 겔형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질) 을 제공할 수 있다. 즉, 본 발명은, 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 신규한 환형 실리콘 화합물을 제공하고, 이를 활용하여 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 정보단말기 및 캠코더 등의 각종 전자기기에 적용되는 소형 리튬 폴리머 이차전지뿐만 아니라 전력평준화용 전력저장장치 및 전기자동차에 사용되는 대용량의 이차전지 (예 : 리튬 폴리머 이차전지)의 전해질 (예 : 겔형 또는 고체 고분자 전해질)로 폭 넓게 적용 가능한 전해질을 제공할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 신규한 실리콘계 음이온 수용체인 화합물 및 이를 포함하는 액체 전해질 (예 : 비수계 액체 전해질), 겔형 또는 고체 전해질 (예 : 겔형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질) 을 이용하여 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 현저히 향상된 전지를 제공할 뿐만 아니라, 전해질 교환 방식에 의해 폐전지를 재활용할 수 있는 방법 및 재사용 전지를 제공할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 열폭주에 의한 화재 발생 위험을 낮추어 전해질의 안전성을 확보하고, 전기자동차용 배터리뿐만 아니라 전력저장장치에 활용도를 높일 수 있는 고형화 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실험예 11에 따른 실시예 및 비교예의 저온 (-10°C)에서 전지의 성능 (사이클링 수에 대한 저온에서의 방전용량) 비교에 관한 그래프를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실험예 12에 따른 실시예 및 비교예의 고온 (55°C)과 저온 (-20°C)에서 전지의 성능 (상대방전용량 대비 전압에 대한 비교)에 관한 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실험예 15에 따른 실시예 16의 고체 전해질의 경화 전후의 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0076] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "도입되다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0077] 제1 또는 제2등의 용어를 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만, 예를 들어 실시예의 개념에 따른 권리 범위로부터 이탈되지 않은 채, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로도 명명될 수 있다.

[0078] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적

인 의미로 해석되지 않는다.

[0079] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

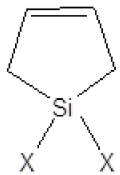
[0081] 이하, 본 발명의 신규한 음이온 수용체, 이의 제조방법 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 본 발명은, 신규한 음이온 수용체에 관한 것이다.

[0083] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체는, 신규한 실리콘 화합물이며, 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 신규한 환형 실리콘 화합물일 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체 화합물은, 하기의 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 화합물은, 전해질 조성물 (예 : 전해질)에서 음이온 수용체 역할을 수행하고, 전해질 조성물 (예 : 전해질)의 첨가제로 적용될 경우에 이온전도도 및 양이온 운반율을 향상시키고 이를 활용한 전지의 전기화학적 안정성을 높일 수 있다.

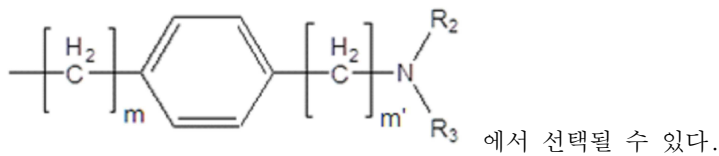
[0085] [화학식 1]



[0086]

[0087] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 실리콘에 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 도입된 신규한 환형 실리콘 화합물일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 X는, $\left[\text{C}(\text{H}_2) \right]_m \text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$, $\left[\text{C}(\text{H}_2) \right]_m \text{N}(\text{R}_4) \left[\text{C}(\text{H}_2) \right]_{m'} \text{N}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$ 및



[0089] 상기 X에서 R₂, R₃ 및 R₄는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택될 수 있다. 단, 한 분자 또는 상기 X 내에서 R₂ 및 R₃; 또는 R₂, R₃ 및 R₄가 동시에 수소 원자가 되지 않으며, 이들 중 적어도 하나는 전자를 끄는 작용기이다.

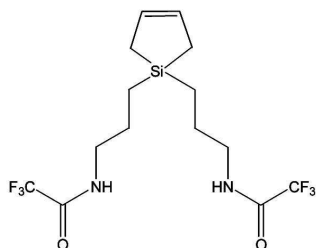
[0090] 상기 X에서 m 및 m'은, 각각, 0 내지 20의 정수일 수 있다. 다른 예로, 한 분자 또는 상기 X 내에서 m 및 m'이 동시에 "0" 이 되지 않을 수 있다.

[0091] 바람직하게는 상기 R₂, R₃ 및 R₄는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 -SO₂CF₃, -COCF₃ 및 -CF₃에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, m 및 m'은, 각각, 0 내지 10의 정수일 수 있다. 더 바람직하게는 상기 R₂, R₃ 및 R₄는, 각각, 수소 원자, -F, -Cl 및 -SO₂CF₃ 및 -COCF₃에서 선택되고, m 및 m'은, 각각, 0 내지 5의 정수일 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 n은, 0 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 n은, 0 내지 10의 정수일 수 있다.

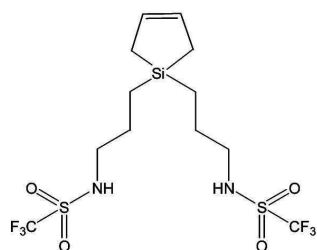
[0093] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:

[0094] [화학식 1-1]



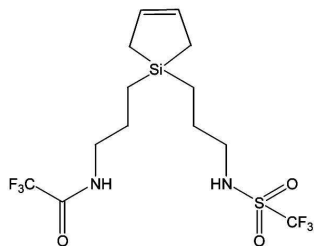
[0095]

[0096] [화학식 1-2]



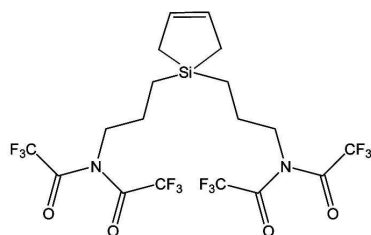
[0097]

[0098] [화학식 1-3]



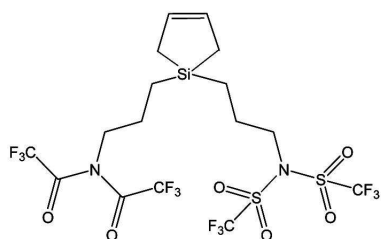
[0099]

[0100] [화학식 1-4]



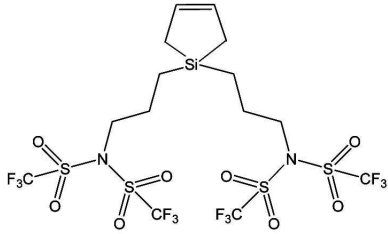
[0101]

[0102] [화학식 1-5]



[0103]

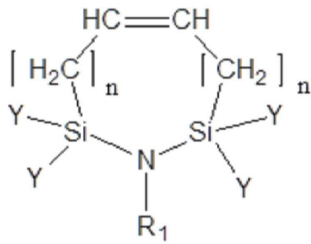
[0105] [화학식 1-6]



[0106]

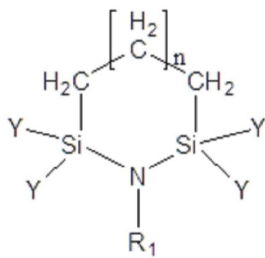
[0108] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 하기의 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물은, 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 신규한 환형 실리콘 화합물일 수 있다.

[0109] [화학식 2]



[0110]

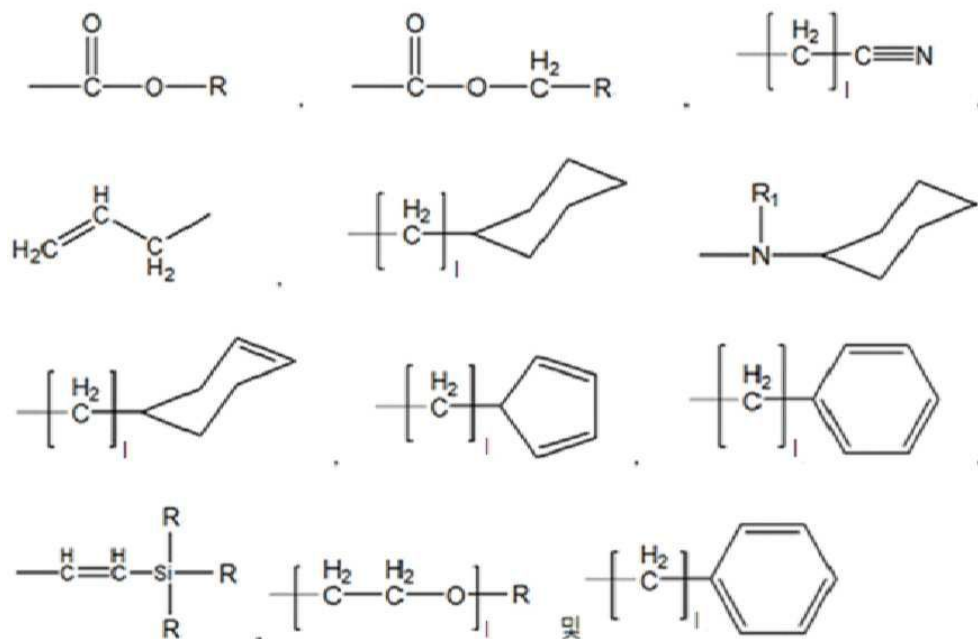
[0111] [화학식 3]



[0113]

[0114] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3에서 R₁은, 할로젠 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 바람직하게는 -SO₂CF₃, -COCF₃ 및 -CF₃에서 선택될 수 있다.

[0115] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3에서 Y는, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, -COR, -OR, -ROR', -Si(R)₃, -O-Si(R)₃,



[0116]

[0117]

에서 선택될 수 있다. 상기 Y에서 R, R' 및 R₁은, 각각, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 바람직하게는 R 및 R'은, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택되고, R₁은, 할로젠 원자, -SO₂CF₃, -COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 1은, 0 내지 20의 정수일 수 있다.

[0118]

바람직하게는 상기 Y에서

[0119]

“-COR”에서 R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 2 내지 20의 알케닐기에서 선택될 수 있다.

[0120]

“-OR”에서 R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0121]

“-ROR'”에서 R 및 R'은, 각각, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0122]

“-Si(R)₃”에서 R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0123]

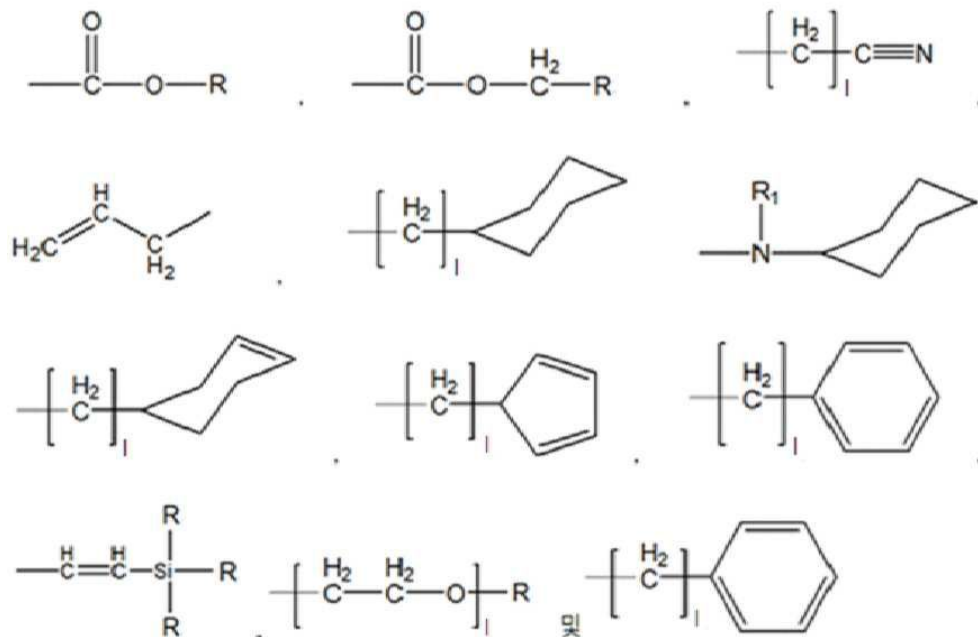
“-O-Si(R)₃”에서 R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0124]

상기 1은, 0 내지 10; 또는 0 내지 5의 정수일 수 있다.

[0125]

더 바람직하게는 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3에서 상기 Y는, -F, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH=CH₂, -CO-CH=CH₂, -OCH₃, -CH₂OCH₃, -OCH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -O-CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, -Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₃,



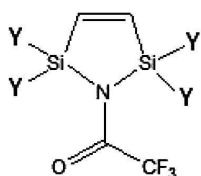
[0126]

[0127] (여기서, R은, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 선택되고, 더 바람직하게는 ---CH_3 이며, R_1 은, 할로젠 원자; 및 $\text{---SO}_2\text{CF}_3$, ---COCF_3 및 ---CF_3 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 더 바람직하게는 ---F , ---Cl , $\text{---SO}_2\text{CF}_3$ 및 ---COCF_3 에서 선택될 수 있다. 1은, 0 내지 10의 정수이고, 더 바람직하게는 0 내지 3일 수 있다.)에서 선택될 수 있다.

[0128] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2 및 화학식 3에서 n은 0 내지 20의 정수이며, 바람직하게는 n은, 0 내지 10의 정수일 수 있다.

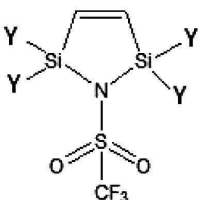
[0129] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:

[0130] [화학식 2-1]



[0131]

[0133] [화학식 2-2]

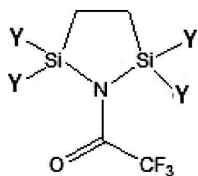


[0134]

[0135] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서 Y는, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택되고, 바람직하게는 ---F , ---CH_3 , $\text{---CH}_2\text{CH}_3$ 및 ---CH=CH_2 에서 선택되고, 더 바람직하게는 ---CH_3 일 수 있다.

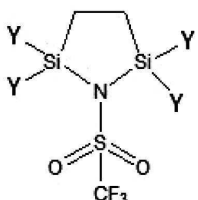
[0136] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:

[0137] [화학식 3-1]



[0138]

[0139] [화학식 3-2]



[0140]

[0142] 상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서 Y는, 할로젠 원자, 선행 또는 분지형 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택되고, 바람직하게는 -F, -CH₃, -CH₂CH₃ 및 -CH=CH₂에서 선택되고, 더 바람직하게는 -CH₃이다.

[0143] 본 발명의 일 예로, “할로젠 원자”는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 불소 원자 및 염소 원자이고, 더 바람직하게는 불소 원자일 수 있다.

[0144] 본 발명의 일 예로, “알킬기”는, 선형 또는 분지형이고, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 1 내지 10, 탄소수 1 내지 5; 또는 탄소수 1 내지 3일 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실 등일 수 있다.

[0145] 본 발명의 일 예로, “알케닐기”는, 선형 또는 분지형이고, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 2 내지 10, 탄소수 2 내지 5; 또는 탄소수 2 내지 3일 수 있다. 예를 들어, 비닐, 프로페닐, 이소프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐 등일 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 예로, “알키닐기”는, 선형 또는 분지형이고, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 2 내지 10, 탄소수 2 내지 5; 또는 탄소수 2 내지 3일 수 있다. 예를 들어, 아세틸레닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 등일 수 있다.

[0147] 본 발명의 일 예로, “n”은, 0 내지 20의 정수; 0 내지 15의 정수; 0 내지 10의 정수, 0 내지 5의 정수, 1 내지 20의 정수; 1 내지 15의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 예로, “m” 및 “m'”은, 각각, 0 내지 20의 정수; 0 내지 15의 정수; 0 내지 10의 정수; 1 내지 20의 정수; 0 내지 10; 0 내지 3; 1 내지 15의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0149] 본 발명의 일 예로, “l”은, 0 내지 20의 정수; 0 내지 15의 정수; 0 내지 10의 정수; 1 내지 20의 정수; 0 내지 10; 0 내지 3; 1 내지 15의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0150] 본 발명의 실시예에 따라, 상기 음이온 수용체는, 하기에 언급되는 전해질 조성물 또는 공정 조성물로 전기화학 전지 또는 이의 부품에 적용될 수 있다. 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 함침, 코팅, 성형 등의 방식으로 적용되거나 상기 전해질 조성물은, 액상, 겔형, 고형, 성형체 (필름, 박막, 다공성 구조체, 시트 등)의 형태로 적용될 수 있다.

[0151] 본 발명은, 본 발명에 의한 음이온 수용체의 제조방법에 관한 것이다.

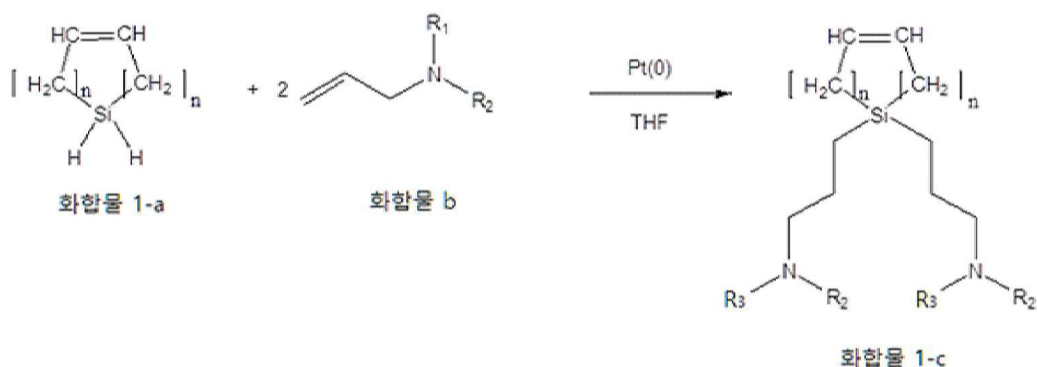
[0152] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체의 제조방법은, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물인 신규한 실리콘 화합물의 제조방법에 해당되며, 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물은, 하기의 반응식에 따라 제조될 수 있다.

[0153] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 화학 구조적 설계에 따라 최종 생성물을 획득하기 위해서 출발 물질, 촉매, 용매, 반응 조건, 반응 메커니즘, 후처리 (반응물 분리, 여과, 결정화, 세척 등) 공정은 본 발명의 기술분야에

서 알려진 방법을 적절하게 이용하거나 대체할 수 있다. 예를 들어, 물, 메탄올, 이소프로판올, 에탄올, 메틸렌 클로라이드, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 메틸-tert-부틸 에테르, 클로로포름, DMF 및 N,N-디메틸아세트아미드 등의 단일 용매 또는 혼합 용매 내에서 -40 ℃ 이상; -10 ℃ 이상; 0 ℃ 이상; 실온 이상; 40 ℃ 이상; 50 ℃ 이상; 80 ℃ 이상; 100 ℃ 이상; 또는 -40 ℃ 내지 130 ℃의 반응 온도에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 반응 온도는, 반응 혼합물의 환류 조건에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 또한, 백금 촉매 등의 촉매, 염기성 물질 (트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 피리딘 등) 등이 더 추가될 수 있다.

[0154] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 하기 반응식 1-a에 나타난 바와 같이 하기 화학식 1-a로 표시되는 실리콘 화합물과 하기 화학식 b로 표시되는 질소원자를 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COCF}_3$ 및 $-\text{SO}_2\text{CN}$ 등과 같은 전자를 끄는 작용기로 치환시킨 알릴 화합물을 백금촉매와 테트라하이드로푸란 용매에서 하이드로실릴레이션 반응을 유도하여 화학식 1-c로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.

[0155] [반응식 1]

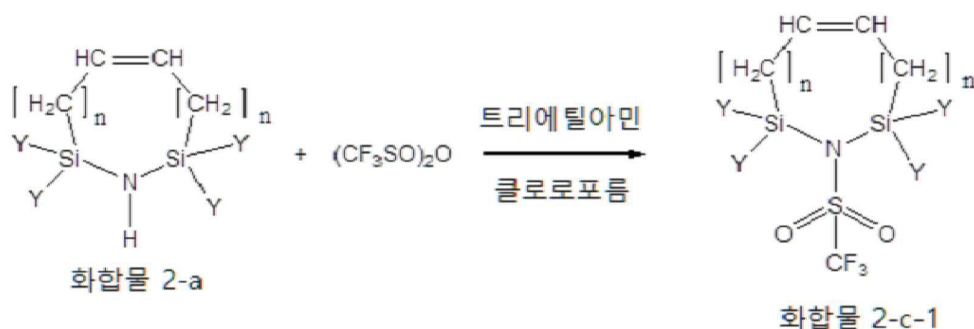


[0156]

[0157] (상기 반응식 1에서 R_2 , R_3 및 n 은, 각각, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.)

[0158] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 하기 반응식 2-a-1과 3-a-1에 나타난 바와 같이 하기 화학식 2-a 및 3-a로 표시되는 실리콘 화합물과 트리플루오르수소물($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$)과 트리에틸아민을 첨가한 클로로포름 용매에서 반응을 시켜 화학식 2-c-1과 3-c-1으로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.

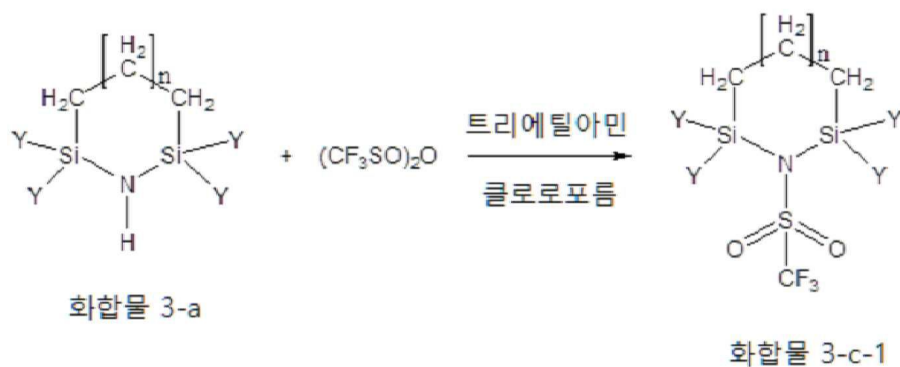
[0159] [반응식 2-a-1]



[0160]

[0161] (상기 반응식 2-a-1에서 Y 및 n 은, 각각, 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.)

[0162] [반응식 3-a-1]

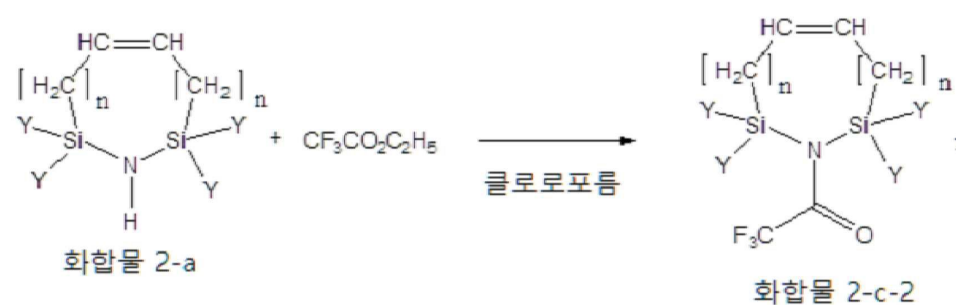


[0163]

[0164] (상기 반응식 3-a-1에서 Y 및 n은 각각 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.)

[0165] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 하기 반응식 2-a-2와 3-a-2에 나타난 바와 같이, 하기 화학식 2-a 및 3-a로 표시되는 실리콘 화합물과 에틸트리플루오로아세테이트[CF₃CO₂C₂H₅]를 클로로포름 용매에서 반응을 시켜 화학식 2-c-2와 3-c-2로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.

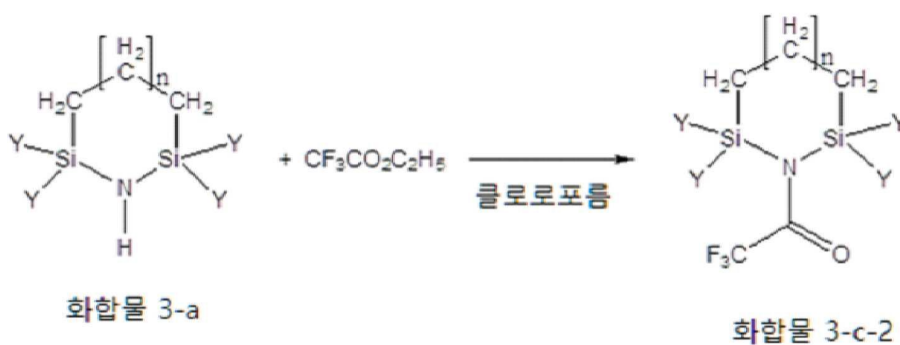
[0166] [반응식 2-a-2]



[0167]

[0168] (상기 반응식 2-a-2에서 Y 및 n은, 각각, 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.)

[0169] [반응식 3-a-2]



[0170]

[0171] (상기 반응식 3-a-2에서 Y 및 n은, 각각 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.)

[0172] 본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 음이온 수용체를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다.

[0173] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체는, 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 신규한 실리콘 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

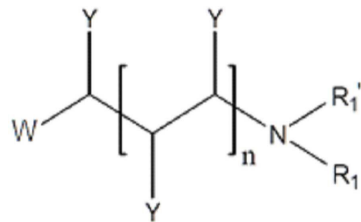
[0174] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 상기 언급한 신규한 실리콘 화합물;과, 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 내의 질소원자가 도입된 상기 화학식 4로 표시되는 선형탄화수소 화합물, 상기 화학식 5 내

지 9로 표시되는 환형탄화수소 화합물, 상기 화학식 10으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 상기 화학식 11 내지 13으로 표시되는 실록산 화합물 중 적어도 하나 이상의 화합물을 더 포함하고, 이는 상기 신규한 실리콘 화합물과 혼합되어 전해질 조성물에 포함될 수 있다.

[0175] 즉, 결과지로 도입된 관능기 중, 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자는 알칼리 금속염의 해리를 증진시킴으로써 전기 음성도와 양이온 이동도를 높일 수 있다. 예를 들어, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COCF}_3$ 및 $-\text{SO}_2\text{CN}$ 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 증진시킬 수 있다. 또한, 아민기의 수소원자가 전자를 끄는 작용기로 치환된 질소원자를 탄화수소 사슬의 말단에만 위치하도록 하였기 때문에 미국특허 제5,705,689호 및 제6,120,941호에 소개된 아자-에테르와 같이 결합체 중간에 공격받기 쉬운 질소원자가 존재하여 생기는 전기화학적 불안정성, 리튬염 (예 : LiPF_6)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.

[0176] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 4의 화합물은, 전해질 조성물 (또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있다.

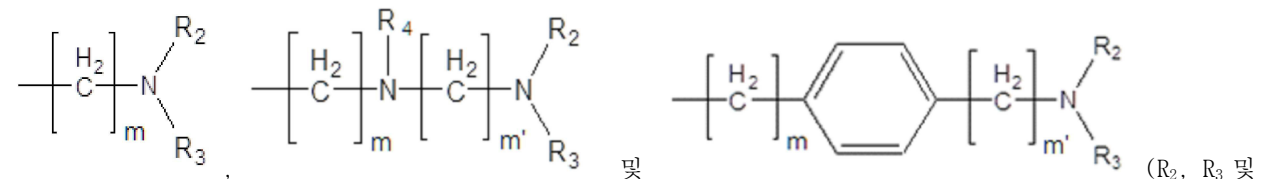
[0177] [화학식 4]



[0178]

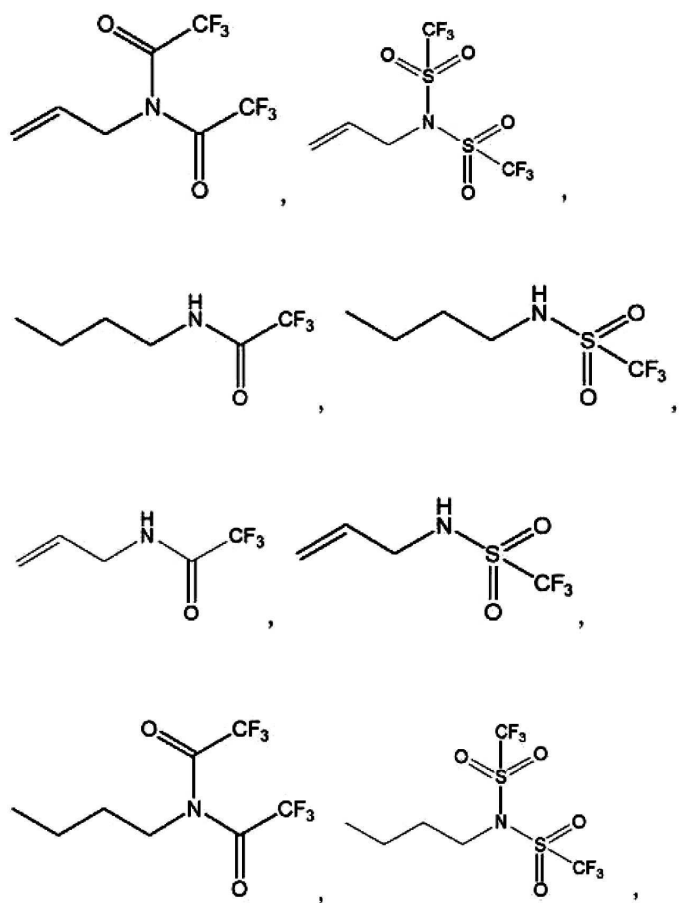
[0179] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 4에서 Y, X 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다. 상기 화학식 4에서 상기 R_1 및 R_1' 은, 각각, 수소 원자, 할로젠 원자- $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 상기 R_1 및 R_1' 은, 동일한 분자 내에서 동시에 수소 원자가 되지 않으며, 상기 R_1 및 R_1' 중 적어도 하나는 전자를 끄는 작용기이다.

[0180] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 4에서 W는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기,

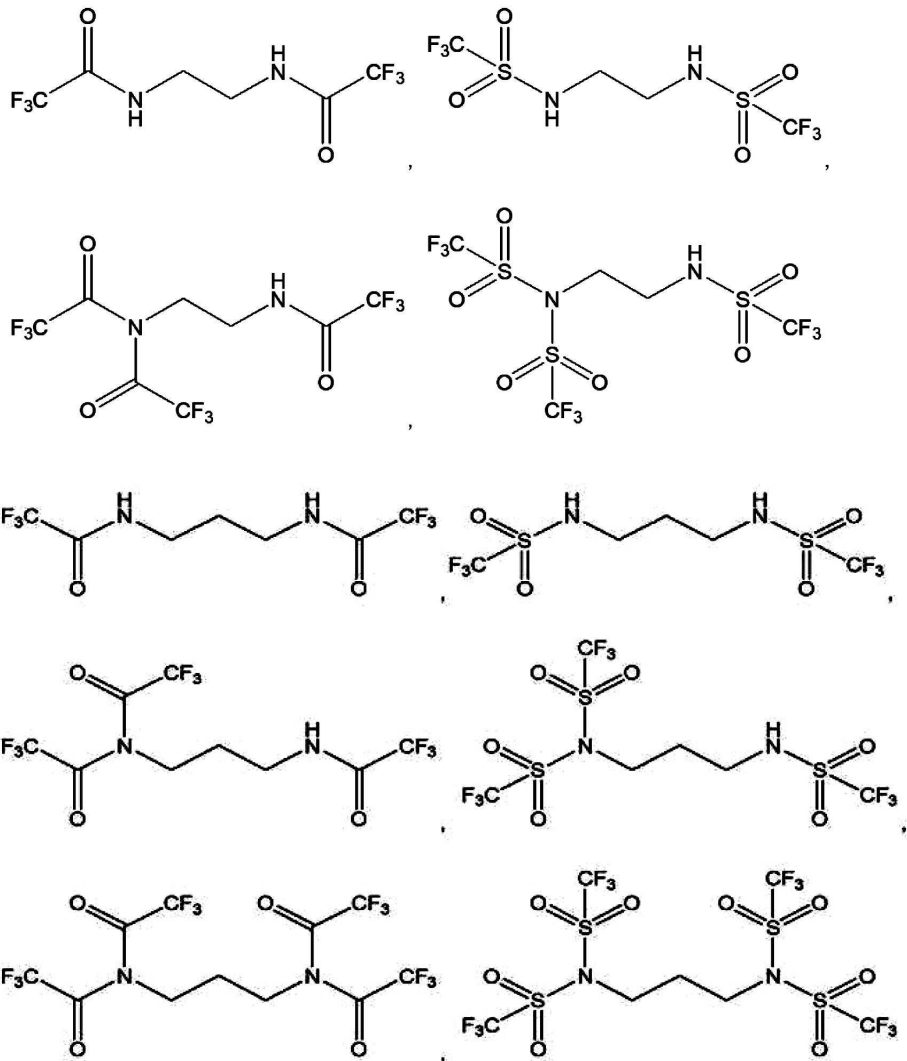


(R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CN}$ 에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 단, R_2 , R_3 및 R_4 가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m'은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서 선택될 수 있다.

[0181] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 4의 화합물은, 하기에서 선택될 수 있다:



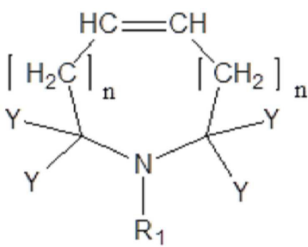
[0182]



[0183]

[0184]

[화학식 5]

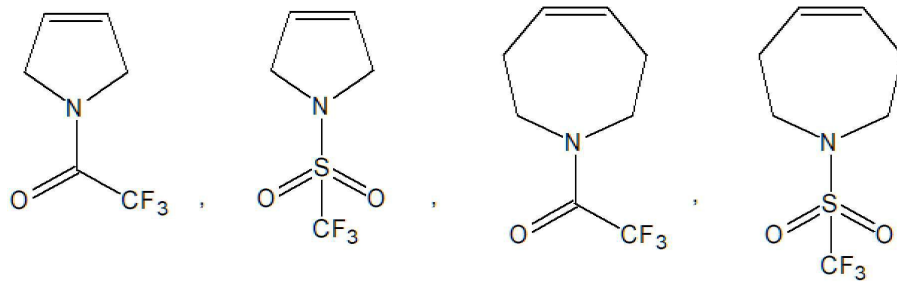


[0185]

[0186]

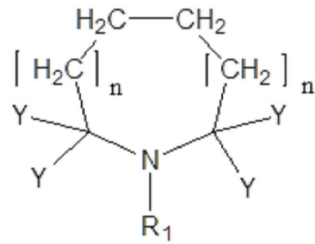
본 발명의 일 예로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물(또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 5에서 Y, R₁ 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0187] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



[0188]

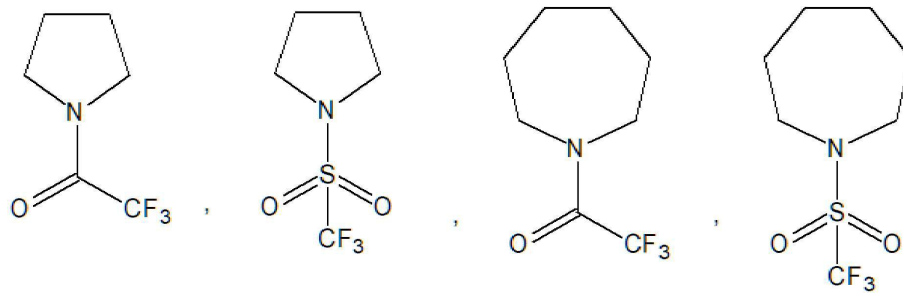
[0189] [화학식 6]



[0190]

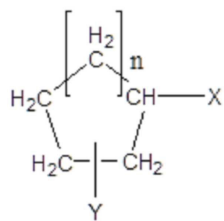
[0191] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 6의 화합물은, 전해질 조성물(또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 6에서 R_1 , Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0192] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 하기의 화학식에서 선택될 수 있다:



[0193]

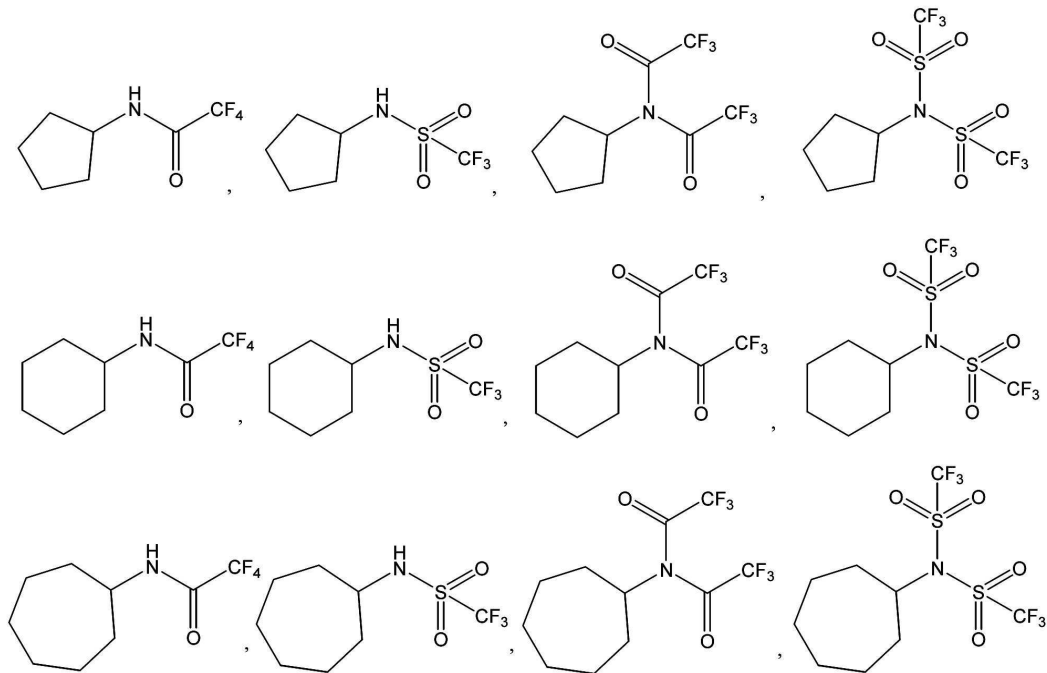
[0194] [화학식 7]



[0195]

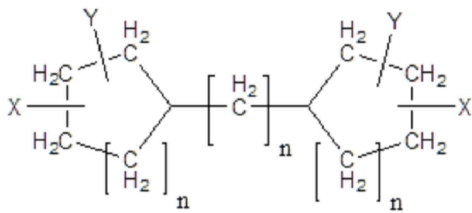
[0196] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물 (또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 7에서 X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0197] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다.



[0198]

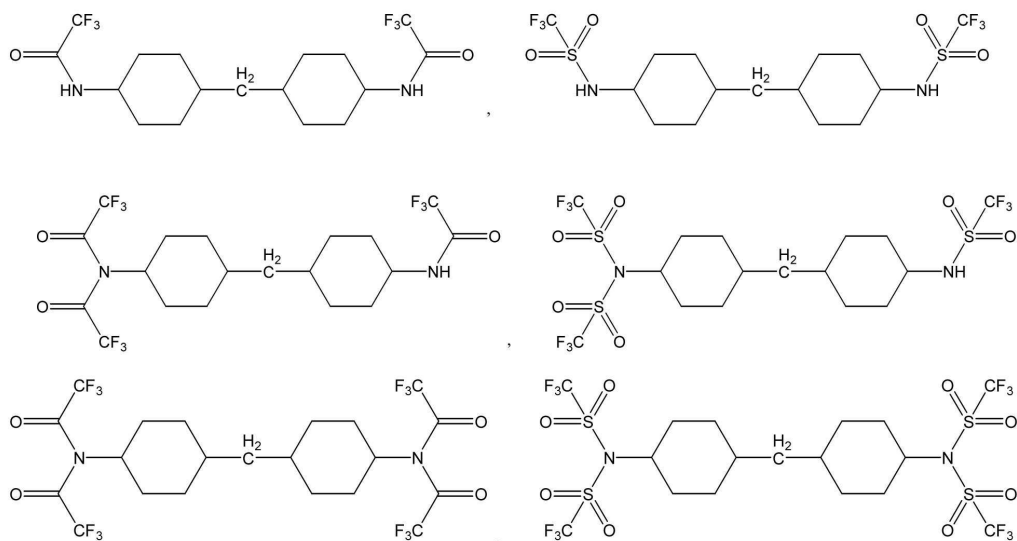
[0200] [화학식 8]



[0201]

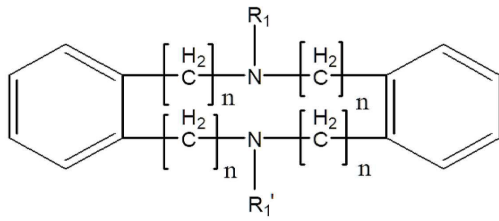
[0202] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물(또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 8에서 X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0203] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



[0204]

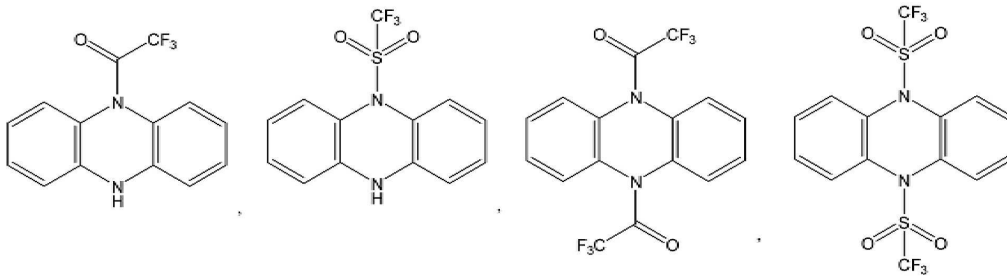
[0205] [화학식 9]



[0206]

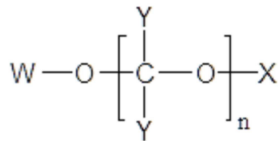
[0207] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은, 전해질에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R₁ 및 R₁'는 화학식 4에서 정의된 바와 같다.

[0208] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



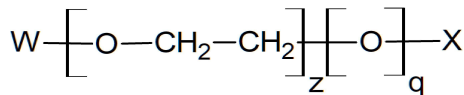
[0209]

[0210] [화학식 10]



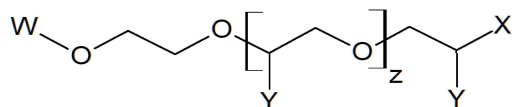
[0211]

[0212] [화학식 10-1]



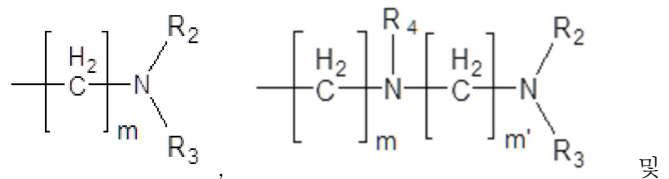
[0213]

[0214] [화학식 10-2]

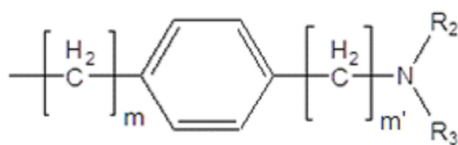


[0215]

[0216] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 10, 화학식 10-1 및 화학식 10-2으로 표시되는 화합물은, 전해질에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, W는, 수소 원자, 할로젠 원자, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 선형 또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기,



또는 분지형 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기,

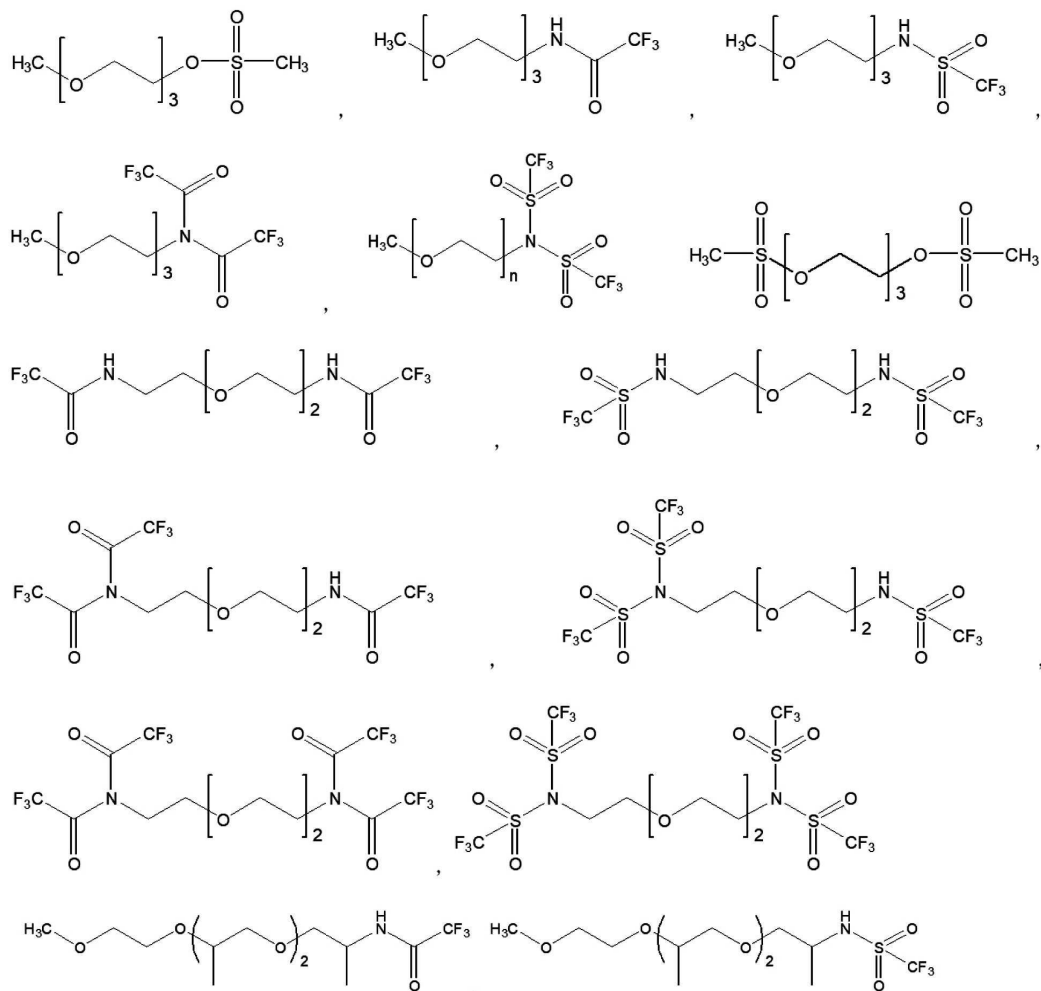


(R₂, R₃ 및 R₄는, 각각, 수소 원자; 할로젠 원자; 및 -SO₂CF₃,

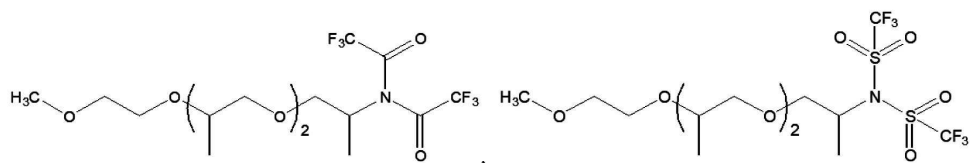
-COCF₃, -SO₂CN, -CF₃ 및 -CN에서 선택되는 전자를 끄는 작용기; 에서 선택되고, 단, R₂, R₃ 및 R₄가 동시에 수소 원자가 되지는 않으며, m 및 m'은, 각각, 0 내지 20의 정수이다.)에서 선택되고, z는, 1 내지 20의 정수이고, n 및 q는, 각각, 0 내지 20의 정수이다. 바람직하게는 z는 1 내지 10의 정수이고, n 및 q는, 각각, 0 내지 10의 정수일 수 있다.

[0217]

본 발명의 일 예로, 상기 화학식 10, 화학식 10-1 및 화학식 10-2로 표시되는 화합물은, 각각, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



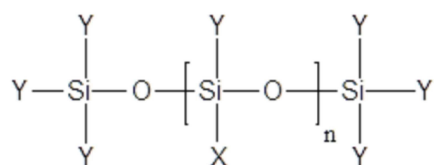
[0218]



[0219]

[0221]

[화학식 11]

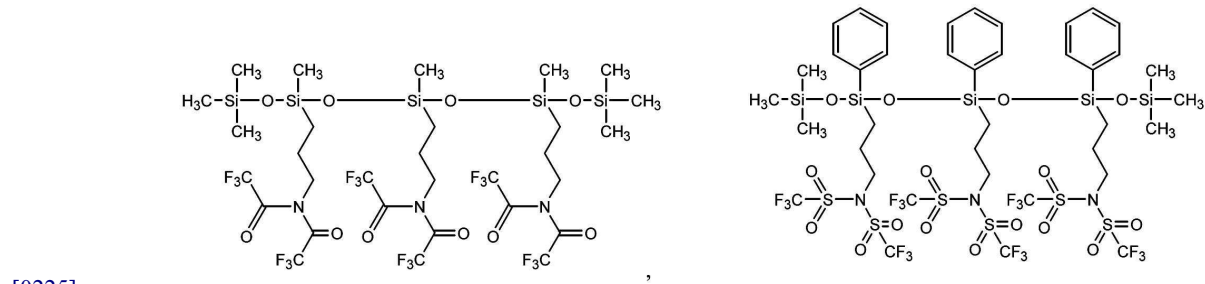
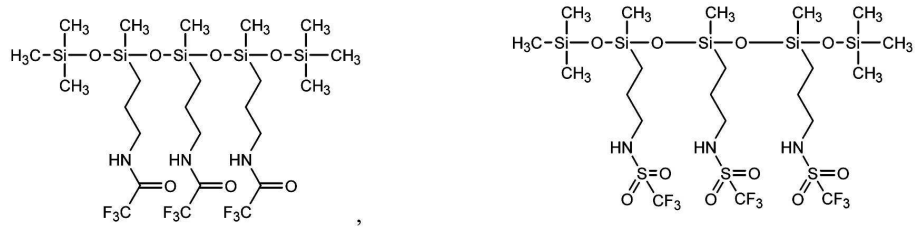


[0222]

[0223]

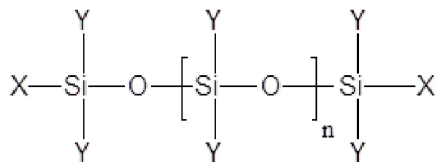
본 발명의 일 예로, 상기 화학식 11로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물 (또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 11에서 X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0224] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 11로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



[0225]

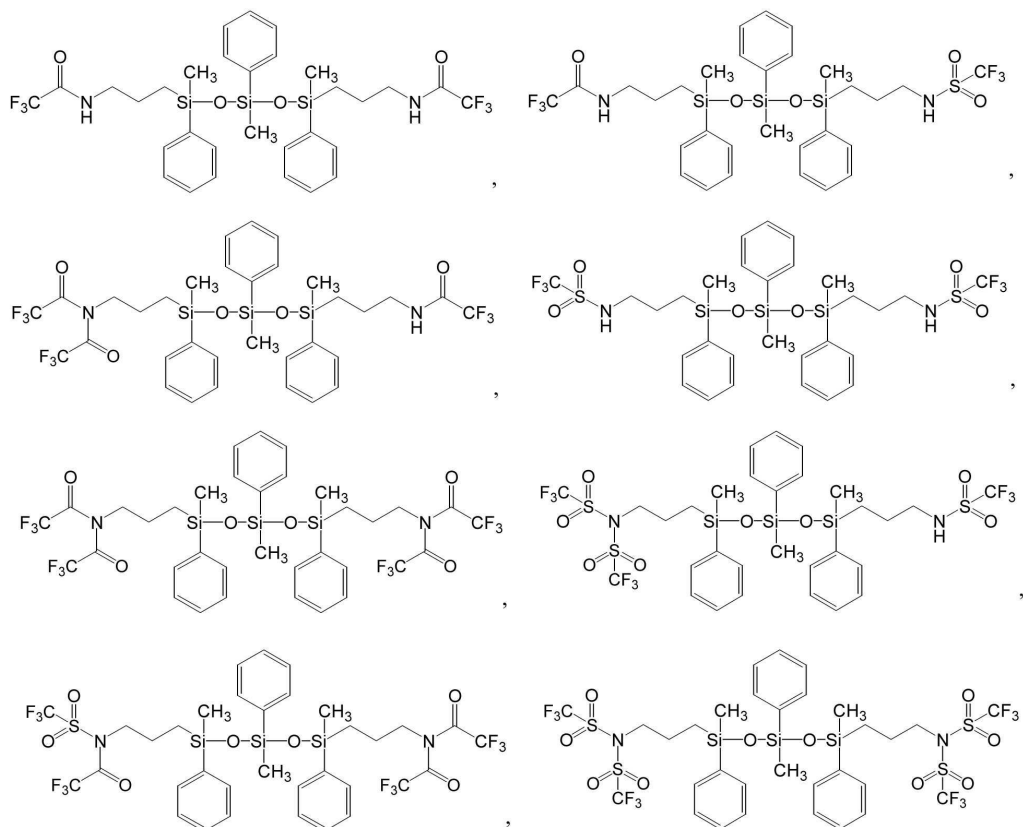
[0226] [화학식 12]



[0227]

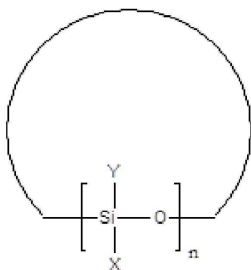
[0228] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 12로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물 (또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 12에서 X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0229] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 12로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



[0230]

[0231] [화학식 13]

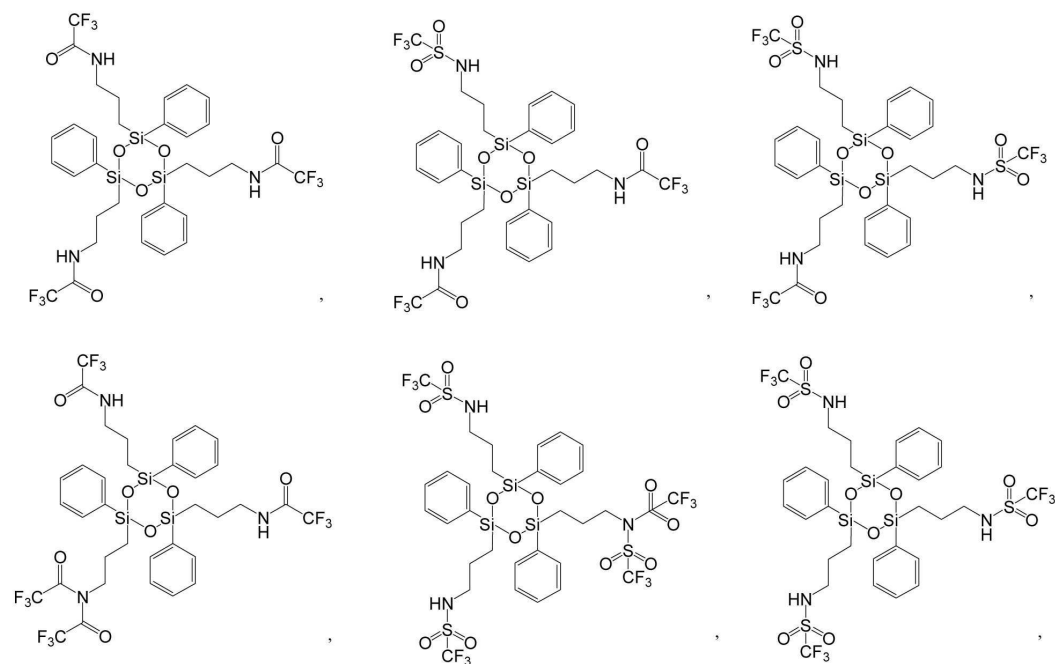


[0232]

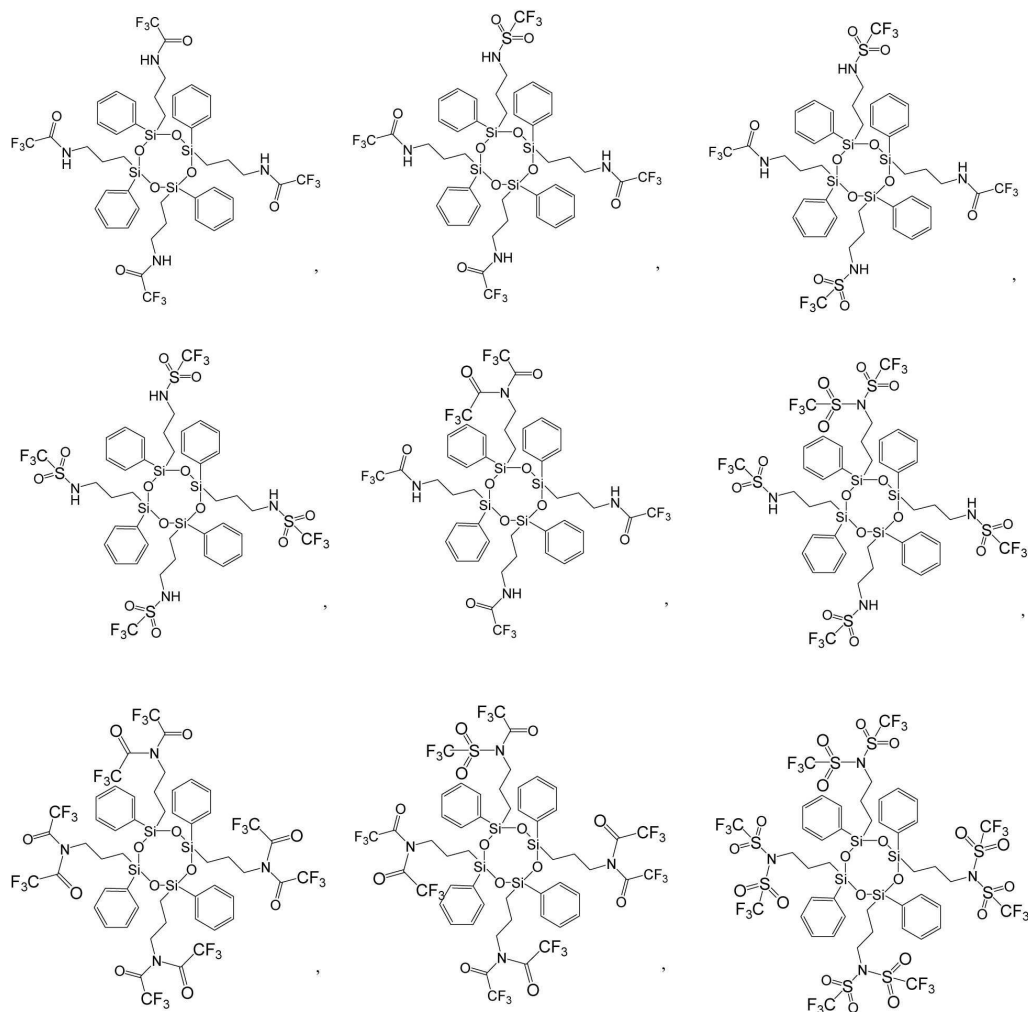
[0233] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 13으로 표시되는 화합물은, 전해질 조성물(또는, 전해질)에서 음이온 수용체의 역할을 수행할 수 있으며, 상기 화학식 13에서 X, Y 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0235]

본 발명의 일 예로, 상기 화학식 13으로 표시되는 화합물은, 하기의 화합물에서 선택될 수 있다:



[0236]



[0237]

[0238]

본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체는, 상기 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 40 중량%; 0.01 중량% 내지 35 중량%; 0.01 중량% 내지 30 중량%; 0.01 중량%

내지 20 중량%; 0.01 중량% 내지 10 중량%; 0.1 중량% 내지 10 중량%; 0.5 중량% 내지 5 중량%; 1 중량% 내지 2 중량%이고, 상기 함량이 0.01 중량% 미만이면 상기 음이온 수용체의 성능을 발현하는 것이 어렵고, 40 중량%를 초과하면 이온전도도 및 전기화학적 안정성과 저온성능을 개선시키는 효과를 얻는 것이 어려울 수 있다.

[0239] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 4 내지 화학식 13으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상은, 상기 음이온 수용체 중, 상기 음이온 수용체의 전체 질량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 50 중량%(또는, 50 중량% 미만); 0.1 중량% 내지 50 중량%; 1 중량% 내지 50 중량%; 2 중량% 내지 40 중량%; 또는 10 중량% 내지 30 중량%이며, 상기 함량 범위 내에 포함되면 상온에서의 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 향상된 전해질을 제공할 수 있다.

[0240] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체 중, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물 중 적어도 하나 이상 대 상기 화학식 4 내지 화학식 13으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상의 화합물;의 혼합비는, 99 : 1 내지 50 : 50 비율(w/w)로 포함될 수 있으며, 상기 비율 범위 내에 포함되면 상온에서의 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0241] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 알칼리 금속이온 함유 물질; 및 비수계 용매를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 비수계 용매는, 전지에 적용 가능한 비수계 용매라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 에틸렌카보네이트 (EC), 디메틸카보네이트 (DMC), 디에틸카보네이트 (DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 에테르, 유기카보네이트, 락톤, 포르메이트, 에스테르, 설포네이트, 나이트라이트, 옥사졸리디논, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 1,3-디옥소란, 1,2-디메톡시에탄, 디메톡시메탄, γ -부티로락톤, 메틸포르메이트, 설포란, 아세토니트릴, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 및 N-메틸-2-피롤리디논으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0242] 본 발명의 일 예로, 상기 비수계 용매는, 상기 전해질 조성물 중, 잔량 또는 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 1 중량% 이상; 15 중량% 이상; 30 중량% 이상; 60 중량% 이상; 또는 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0243] 본 발명의 일 예로, 상기 알칼리 금속이온 함유 물질은, 알칼리 금속이온 함유 전해질염이며, 예를 들어, 양이온으로 Li^+ 를 포함하는 리튬염일 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 리튬염은, 전지의 전해질에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 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 및 LiCl 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0244] 본 발명의 일 예로, 상기 알칼리 금속이온 함유 물질은, 상기 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로 3 중량% 내지 60 중량%; 3 중량% 내지 50 중량%; 10 중량% 내지 50 중량%; 20 중량% 내지 50 중량%; 3 중량% 내지 10 중량%; 또는 3 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 적절한 알칼리 이온을 공급하여 전지의 안정적인 성능을 제공하고, 유지할 수 있다.

[0245] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 비수계 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 및/또는 고체 고분자 전해질을 형성할 수 있으며, 이러한 전해질의 종류에 따라 선택적으로 추가 성분을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 고분자 화합물, 고분자 지지체, 첨가제 (예 : 경화형 개시제, 중합 금지제) 등일 수 있다.

[0246] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 비수계 액체 전해질을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 상기 비수계 액체 전해질을 위한 전해질 조성물은:

[0247] (i) 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 신규한 실리콘 화합물을 포함하는 음이온 수용체;

[0248] 또는, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 신규한 실리콘 화합물; 및 전자를 끄는 작용기가 치환된 아민기가 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 4로 표시되는 선형탄화수소 화합물, 하기 화학식 5 내지 9로 표시되는 환형탄화수소 화합물, 상기 화학식 10으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 상기 화학식 11 내지 화학식 13으로 표시되는 실록산 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나 이상과

혼합된 음이온 수용체;

[0249]

(ii) 비수계 용매; 및

[0250]

(iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질

[0251]

을 포함할 수 있다.

[0252]

본 발명의 일 예로, 상기 비수계 액체 전해질을 위한 전해질 조성물에서 상기 (i) 음이온 수용체, 상기 (ii) 비수계 용매 및 상기 (iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 상기 전해질 조성물에서 언급한 바와 같다. 바람직하게는 상기 비수계 액체 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물 전체 질량으로 기준으로, 상기 음이온 수용체는, 0.01 중량% 내지 5 중량%이고, 상기 비수계 용매는, 80 중량% 이상; 또는 95 내지 99 중량%이고, 상기 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 10 중량% 내지 30 중량%; 12 중량% 내지 20 중량%; 또는 12 중량% 내지 15 중량%일 수 있다.

[0253]

본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 겔형 고분자 전해질을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은:

[0254]

(i) 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 신규한 실리콘 화합물을 포함하는 음이온 수용체;

[0255]

또는, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 신규한 실리콘 화합물; 및 전자를 끄는 작용기가 치환된 아민기가 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 4로 표시되는 선행탄화수소 화합물, 하기 화학식 5 내지 9로 표시되는 환형탄화수소 화합물, 상기 화학식 10으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 상기 화학식 11 내지 화학식 13으로 표시되는 실록산 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나 이상과 혼합된 음이온 수용체;

[0256]

(ii) 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물, 가교 가능한 고분자 화합물 또는 이 둘;

[0257]

(iii) 고분자 지지체;

[0258]

(iv) 비수계 용매; 및

[0259]

(v) 알칼리 금속이온 함유물질

[0260]

을 포함할 수 있다.

[0261]

본 발명의 일 예로, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물에서 상기 (i) 음이온 수용체, 상기 (iv) 비수계 용매 및 상기 (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 상기 전해질 조성물에서 언급한 바와 같다. 바람직하게는 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물 전체 질량으로 기준으로, 상기 (i) 음이온 수용체는, 0.01 중량% 내지 30 중량%이고, 상기 (iv) 비수계 용매는 20 중량% 내지 80 중량%이고, 상기 (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 10 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.

[0262]

본 발명의 일 예로, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물에서 상기 (ii) 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물은, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 유연한 무기계 고분자, 선형 폴리에테르 또는 이 둘을 포함할 수 있다.

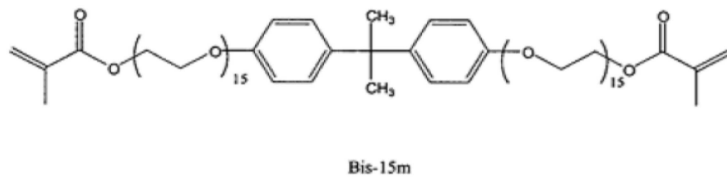
[0263]

본 발명의 일 예로, 상기 유연한 무기계 고분자는, 폴리실록산, 폴리포스파젠 또는 이들의 공중합체 중에서 선택되고, 상기 선형 폴리에테르는, 폴리알킬렌 옥사이드일 수 있다.

[0264]

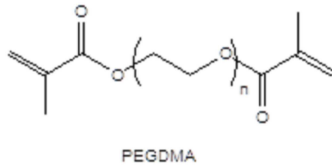
본 발명의 일 예로, 상기 가교 가능한 고분자 화합물은, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 가교 가능한 고분자 화합물은, 유연한 무기계 고분자 또는 선형 폴리에테르 주사슬을 기본 골격으로 하고, 아크릴, 에폭시, 트리메틸실릴, 실란올, 비닐메틸 또는 디비닐모노메틸 등의 작용기가 말단에 도입된 고분자 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 가교 가능한 고분자 화합물은, 하기 화학식 14의 비스페놀 A 에톡시레이트 디메타아크릴레이트 (Bis-15m), 하기 화학식 15로 표시되는 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (PEGDMA)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0265] [화학식 14]



[0266]

[0267] [화학식 15]



[0268]

[0269] 본 발명의 일 예로, 상기 (ii) 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물, 가교 가능한 고분자 화합물 또는 이 둘은, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 비율 범위 내에 포함되면 기계적 물성 및 가공성이 개선된 조성물을 제공할 수 있으며, 예를 들어, 80 중량% 초과될 경우에 점도가 높아 가공성이 저하될 수 있고, 20 중량% 미만일 경우에 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0270] 본 발명의 일 예로, 상기 (iii) 고분자 지지체는, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 고분자 지지체라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 발명의 일 예로, 폴리알킬렌글리콜계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 폴리아크릴로니트릴 (PAN)계 고분자 및 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)-헥사플루오로프로필렌계 고분자 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0271] 본 발명의 일 예로, 상기 고분자 지지체는, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 1 중량% 내지 40 중량%; 또는 5 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 상기 고분자 지지체는, 겔형 고분자 전해질에서 발생할 수 있는 누액문제를 해결할 수 있으며, 안정성 및 전기 성능이 개선된 전해질을 제공할 수 있다.

[0272] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, 상기 가교 가능한 고분자 화합물을 포함하는 경우에는 경화형 개시제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 경화형 개시제는, 광경화형 개시제, 열경화형 개시제 또는 이 둘을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 광경화형 개시제는, 디메틸페닐 아세토페논 (DMPA), t-부틸퍼옥시피발레이트, 에틸 벤조인 에테르, 이소프로필 벤조인 에테르, α-메틸 벤조인 에틸에테르, 벤조인 페닐에테르, α-아실옥심 에스테르, α, α-디에톡시아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤질 벤조에이트, 벤조일 벤조에이트 및 미클러스 케톤 (Michler's ketone) 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 열경화형 개시제는, 아조이소부틸로니트릴계 화합물, 퍼옥사이드계 화합물 또는 이 둘을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조 비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 비스(4-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시 카보네이트, 부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 디프로필 퍼옥시 디카보네이트 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

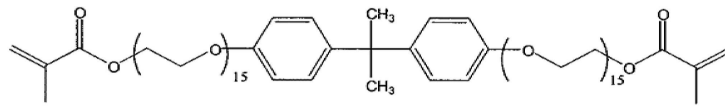
[0273] 본 발명의 일 예로, 상기 경화형 개시제는, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 1×10^{-4} 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 안정성 및 전기 성능이 개선된 전해질을 제공할 수 있다.

[0274] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, 적절한 온도 이하에서 특정 고분자 화합물의 가교를 방지하기 위해서 또는, 적절한 온도 이하에서 가교되어서는 안되는 고분자 화합물을 포함할 경우에, 상기 경화형 개시제와 함께 중합 금지제를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 중합 금지제를 첨가하여 고형화제기능을 갖는 고형화 전해질을 제공할 수 있다.

- [0275] 본 발명의 일 예로, 상기 중합 금지제는, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 중합 금지제라면 제한 없이 적용되고, 중합 금지 기능 또는 중합 억제 기능을 갖는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, p-벤조퀴논, 4-메톡시페놀, 4-t-부틸카테콜, 페노티아진, 하이드로퀴논, 나프토퀴논, 페난트로퀴논, 톨루퀴논, 2,5-디아세톡시-p-벤조퀴논, 2,5-디카프록시-p-벤조퀴논, 2,5-아실옥시-p-벤조퀴논, 2,5-디-t-부틸하이드로퀴논, p-tert-부틸카테콜, 모노-t-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-t-아밀하이드로퀴논, 2,5-디-t-아밀하이드로퀴논 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0276] 본 발명의 일 예로, 상기 중합 금지제는, 상기 겔형 고분자 전해질 중, 전해질의 전체 질량 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함되며, 상기 범위 내에 포함되면 특정 고분자 화합물에 대한 가교를 억제하고, 제품의 보관 및 운송 시 경화를 방지할 수 있고, 특정 온도에서 가교를 유도하여 고온 또는 열폭주에 의한 전해질의 기능 저하 및 전지의 성능 저하가 발생하는 것을 방지할 수 있는 전해질을 제공할 수 있다.
- [0277] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 고체 고분자 전해질을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은:
- [0278] (i) 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물을 포함하는 음이온 수용체;
- [0279] 또는, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물; 및 전자를 끄는 작용기가 치환된 아민기가 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리내의 질소원자에 도입된 하기 화학식 4로 표시되는 선형탄화수소 화합물, 하기 화학식 5 내지 9로 표시되는 환형탄화수소 화합물, 하기 화학식 10으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 화학식 11 내지 화학식 13으로 표시되는 실록산 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 음이온 수용체;
- [0280] (ii) 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물;
- [0281] (iii) 고분자 지지체;
- [0282] (iv) 비수계 용매; 및
- [0283] (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질
- [0284] 을 포함할 수 있다.
- [0285] 또한, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, (vi) 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 및 상기 비수계 용매 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0286] 본 발명의 일 예로, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물에서 상기 (i) 음이온 수용체, 상기 (iv) 비수계 용매 및 상기 (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 상기 전해질 조성물에서 언급한 바와 같다. 바람직하게는 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 (i) 음이온 수용체는, 0.01 중량% 내지 30 중량%이고, 상기 (iv) 비수계 용매는, 0 중량% 내지 10 중량%이고, 상기 (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질은, 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- [0287] 본 발명의 일 예로, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물에서 상기 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물은, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 유연한 무기계 고분자, 선형 폴리에테르 또는 이 둘을 포함할 수 있다.
- [0288] 본 발명의 일 예로, 상기 유연한 무기계 고분자는, 폴리실록산, 폴리포스파젠 또는 이들의 공중합체이고, 상기 선형 폴리에테르는 폴리알킬렌 옥사이드일 수 있다.
- [0289] 본 발명의 일 예로, 상기 가교 가능한 고분자 화합물은, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 가교 가능한 고분자 화합물은, 유연한 무기계 고분자 또는 선형 폴리에테르 주사슬을 기본 골격으로 하고, 아크릴, 에폭시, 트리메틸실릴, 실란올, 비닐메틸 또는 디비닐모노메틸 등의 작용기가 말단에 도입된 고분자 화합물 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 가교 가능한 고분자 화합물은, 하기 화학식 14로 표시되는 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트(Bis-15m), 하기 화학식 15로 표시되는 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트

(PEGDMA)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

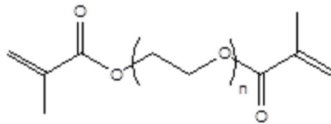
[0290] [화학식 14]



Bis-15m

[0291]

[0292] [화학식 15]



PEGDMA

[0293]

[0294] 본 발명의 일 예로, 상기 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물, 가교 가능한 고분자 화합물 또는 이 둘은, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중 20 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 상기 비율 범위 내에 포함되면 기계적 물성이 개선되고 전지의 안정적인 성능을 제공할 수 있다.

[0295] 본 발명의 일 예로, 상기 고분자 지지체는, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 고분자 지지체라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 본 발명의 일 예로, 폴리알킬렌글리콜계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 폴리아크릴로니트릴 (PAN)계 고분자 및 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)-헥사플루오로프로필렌계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0296] 본 발명의 일 예로, 상기 고분자 지지체는, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 1 중량% 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 안정성 및 전기적 성능이 개선된 전해질을 제공할 수 있다.

[0297] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, 상기 가교 가능한 고분자 화합물을 포함하는 경우에는 경화형 개시제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 경화형 개시제는, 광경화형 개시제, 열경화형 개시제 또는 이 둘을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 광경화형 개시제는, 디메틸페닐 아세토페논 (DMPA), t-부틸퍼옥시피발레이트, 에틸 벤조인 에테르, 이소프로필 벤조인 에테르, α-메틸 벤조인 에틸에테르, 벤조인 페닐에테르, α-아실옥심 에스테르, α, α-디에톡시아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 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) 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 열경화형 개시제는, 아조이소부티로니트릴계 화합물, 퍼옥사이드계 화합물 또는 이 둘을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 비스(4-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시카보네이트, 부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 디프로필 퍼옥시 디카보네이트, 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0298] 본 발명의 일 예로, 상기 경화형 개시제는 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 상기 전해질 조성물의 전체 질량을 기준으로, 1×10^{-4} 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 상기 고분자 지지체는, 안정성 및 전기적 성능이 개선된 전해질을 제공할 수 있다.

[0299] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, 적절한 온도 이하에서 특정 고분자 화합물의 가교를 방지하기 위해서 또는 가교되어서는 안되는 고분자 화합물을 포함할 경우에, 상기 경화형 개시제와 함께 중합 금지제를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 중합 금지제를 첨가하여 고형화 전해질을 제조할 수 있다.

[0300] 본 발명의 일 예로, 상기 중합 금지제는, 전지 (예 : 전해질)에 적용 가능한 고분자 지지체라면 제한 없이 적용되고, 중합 금지 기능 또는 중합 억제 기능을 갖는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, p-벤조퀴

논, 4-메톡시페놀, 4-t-부틸카테콜, 페노티아진, 하이드로퀴논, 나프토퀴논, 페난트로퀴논, 톨루퀴논, 2,5-디아세톡시-p-벤조퀴논, 2,5-디카프록시-p-벤조퀴논, 2,5-아실옥시-p-벤조퀴논, 2,5-디-t-부틸하이드로퀴논, p-tert-부틸카테콜, 모노-t-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-t-아밀하이드로퀴논 및 2,5-디-t-아밀하이드로퀴논 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0301] 본 발명의 일 예로, 상기 중합 금지제는, 상기 고체 고분자 전해질 중, 전해질의 전체 질량 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량%로 포함되며, 상기 범위 내에 포함되면 특정 고분자 화합물에 대한 가교를 억제하고, 제품의 보관 및 운송 시 경화를 방지할 수 있고, 특정 온도에서 가교를 유도하여 고온 또는 열폭주에 의한 전해질의 기능 저하 및 전지의 성능 저하가 발생하는 것을 방지할 수 있는 전해질을 제공할 수 있다.

[0302] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고체 고분자 전해질에 포함될 수 있는 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 또는 비수계 용매는, 본 발명의 음이온 수용체와 같이 가소제로서의 역할을 하는 것으로서, 예를 들어, 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르의 예로는 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르 (PEGDME), 폴리에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디프로필에테르, 폴리에틸렌글리콜디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 디부틸에테르 말단의 폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 공중합체, 및 디부틸에테르 말단의 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 블록 공중합체 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0303] 본 발명의 일 예로, 상기 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 또는 비수계 용매는, 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 중 1 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.

[0304] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질 조성물은, 고형화 전해질을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 상기 고형화 전해질을 위한 전해질 조성물은:

[0305] (i) 전자를 끄는 작용기 (electron withdrawing group)로 치환된 아민기가 실리콘 원자에 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리 내의 질소원자에 도입된 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물을 포함하는 음이온 수용체;

[0306] 또는, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 실리콘 화합물; 및 전자를 끄는 작용기가 치환된 아민기가 도입되거나 전자를 끄는 작용기가 고리내의 질소원자에 도입된 하기 화학식 4로 표시되는 선형탄화수소 화합물, 하기 화학식 5 내지 9로 표시되는 환형탄화수소 화합물, 하기 화학식 10으로 표시되는 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 화학식 11 내지 화학식 13으로 표시되는 실록산 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 음이온 수용체;

[0307] (ii) 선형, 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물;

[0308] (iii) 고분자 지지체;

[0309] (iv) 비수계 용매;

[0310] (v) 알칼리 금속 이온 함유 물질; 및

[0311] (vi) 중합 금지제

[0312] 를 포함할 수 있다.

[0313] 또한, 선택적으로 (vii) 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물은, 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 및 상기 비수계 용매 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0314] 본 발명의 일 예로, 상기 언급한 (i) 내지 (vii) 성분은, 상기 곁형 고분자 전해질 또는 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물에서 언급한 바와 같다. 바람직하게는 상기 고분자 화합물 및 상기 가교 가능한 고분자 화합물 및 상기 음이온 수용체의 총합량은, 상기 고형화 전해질을 위한 전해질 조성물 중, 12 중량% 이상; 또는 13 중량% 이상이고, 이러한 최소 함량 범위 이상으로 포함될 경우에 전해질 또는 전지의 화재 발생 가능성이 있는 온도, 예를 들어, 약 130 °C 이상에 급속한 경화 반응이 가능한 고형화 기능을 제공할 수 있다. 또한, 상기 (iv) 비수계 용매는, 상기 고형화 전해질을 위한 전해질 조성물 중 20 중량% 내지 80 중량%일 수 있다.

[0315] 본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 음이온 수용체를 포함하는 전해질에 관한 것이다.

- [0316] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전해질은, 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조되고, 예를 들어, 상기 전해질은, 액체, 겔형 또는 고체 전해질일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질은, 비수계 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 고분자 전해질, 고분자 전해질 박막 및/또는 고형화 전해질일 수 있다.
- [0317] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고형화 전해질은, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 및/또는 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물로 제조될 수 있고, 또는, 경화 반응이 진행되지 않은 전해질 조성물일 수 있다. 또한, 액체에 근접한 또는 액체와 같은 점도 또는/또는 유동성을 가지며, 전지에 적용 시 일정 온도, 예를 들어, 120 °C 이상; 또는 130 °C 이상의 고온에서 신속하고 급속하게 경화가 진행되어 전지의 작동을 중단시키고, 열폭주 및 고온에서 전지의 안정성을 확보하여 화재와 같은 위험성을 방지할 수 있다.
- [0318] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고분자 전해질 박막은, 상기 겔형 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물 및/또는 상기 고체 고분자 전해질을 위한 전해질 조성물을 이용하고, 예를 들어, 경화 공정으로 제조될 수 있다.
- [0319] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 고분자 전해질 박막은, 다음과 공정에 의해서 제조될 수 있다. 본 발명의 일 예로, 상기 제조방법은, 구성성분을 혼합하여 전해질 조성물을 제조하는 단계; 및 기판 상에 코팅하고 건조 및 경화를 거쳐 박막을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0320] 본 발명의 일 예로, 상기 겔형 고분자 전해질 박막을 형성할 경우에,
- [0321] 상기 전해질 조성물을 제조하는 단계는, 겔형 고분자 전해질 조성물을 제조하며, 비수계 용매, 음이온 수용체 및 알칼리 금속이온 함유 물질 등을 적절한 혼합비로 용기에 넣어, 혼합물을 교반기로 교반하여 용액을 제조한 후 고분자 지지체를 첨가하여 서로 혼합할 수 있다. 이때, 고분자 지지체를 혼합할 때, 필요한 경우 소정의 열을 가하여 녹여서 본 발명의 겔형 고분자 전해질 박막을 제조하기 위한 겔형 고분자 전해질 조성물의 혼합액을 제조할 수 있다.
- [0322] 예를 들어, 상기 박막을 형성하는 단계는, 제조된 조성물의 혼합액을 적절한 두께로 유리 또는 폴리에틸렌으로 만든 지지 기판, 또는 상용 마일러 필름(Mylar film)에 코팅하고, 다음으로, 상기 코팅된 기판을 건조시키거나 전자선, 자외선 또는 감마선에 노출시키거나, 가열하여 경화반응을 일으켜 박막을 형성할 수 있다. 다른 예로, 상기 박막을 형성하는 단계는, 상기 지지 기판 상에 조성물 혼합액을 도포하고, 지지 기판 양끝에 두께 조절용 스페이스(spacer)를 고정시킨 후 그 위에 다른 지지 기판을 덮은 후, 상기 경화용 조사기 또는 열원을 이용하여 경화반응을 시켜 겔형 고분자 전해질 박막을 제조할 수 있다.
- [0323] 본 발명의 일 예로, 상기 고체 고분자 전해질 박막을 형성할 경우에,
- [0324] 예를 들어, 상기 전해질 조성물을 제조하는 단계는, 고체 고분자 전해질 조성물을 제조하는 것으로, 음이온 수용체 또는 폴리알킬렌글리콜 디알킬에테르 또는 비수계 용매 및 알칼리 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 혼합할 수 있다. 다음으로, 망상형, 분지형 또는 빗살형인 고분자 화합물을 혼합할 때, 필요한 경우 소정의 열을 가하여 녹일 수 있다. 이때, 혼합액에 가교 가능한 고분자 화합물인 경우 경화형 개시제 및 중합 금지제를 첨가하고 교반하여 본 발명의 고체 고분자 전해질 박막을 제조하기 위한 고체 고분자 전해질 조성물의 혼합액을 제조할 수 있다.
- [0325] 예를 들어, 상기 박막을 형성하는 단계는, 제조된 조성물의 혼합액을 적절한 두께로 유리 또는 폴리에틸렌으로 만든 지지 기판, 또는 상용 마일러 필름에 코팅하고, 다음으로, 이 코팅된 기판을 건조시키거나 전자선, 자외선 또는 감마선에 노출시키거나, 가열하여 경화반응을 일으켜, 박막을 형성할 수 있다. 다른 예로, 상기 박막을 형성하는 단계는, 상기 지지 기판 상에 조성물 혼합액을 도포하고, 지지 기판 양끝에 두께 조절용 스페이스(spacer)를 고정시킨 후 그 위에 다른 지지 기판을 덮은 후, 상기 경화용 조사기 또는 열원을 이용하여 경화반응을 시켜 고체 고분자 전해질 박막을 제조할 수 있다.
- [0326] 본 발명은, 본 발명에 의한 신규한 음이온 수용체를 포함하는 전기화학 전지의 부품 또는 구성요소에 관한 것이다.
- [0327] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체가 코팅 또는 함침된 음극, 양극, 이들의 집전체 및/또는 세퍼레이터, 상기 음이온 수용체를 포함하는 전해질, 전지용 막 등일 수 있다.
- [0328] 예를 들어, 상기 음이온 수용체는 전해질 조성물, 공정용 조성물 등으로 적용될 수 있다.
- [0329] 예를 들어, 상기 음극 및 상기 양극은, 활물질을 포함하는 전극 슬러리의 제조 시 상기 음이온 수용체를 투입할

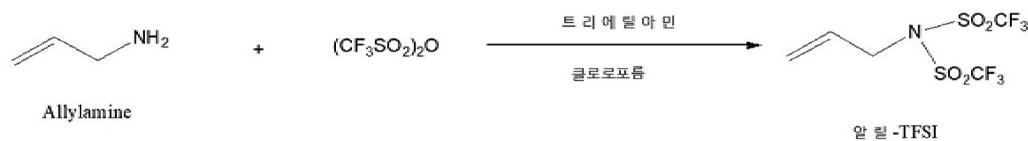
수 있다.

- [0330] 예를 들어, 상기 음이온 수용체를 함침 또는 코팅된 세퍼레이터일 수 있다.
- [0331] 예를 들어, 상기 음이온 수용체 화합물을 포함하거나 또는 상기 전해질 조성물로 제조 (예 : 경화, 성형 등) 전 지용 막 (예 : 고분자 전해질 박막), 필름, 및/또는 시트일 수 있다.
- [0332] 예를 들어, 상기 전해질은, 본 발명에 의한 전해질 조성물을 이용하여 액체, 겔형 또는 고체 전해질일 수 있다. 상기 겔형 및 고체 전해질은, 각각, 겔형 고분자 전해질 박막 또는 고체 고분자 전해질 박막일 수 있다.
- [0333] 본 발명은, 본 발명에 의한 음이온 수용체를 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.
- [0334] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전기화학 전지는, 이차 또는 이차전지일 수 있으며, 본 발명에 의한 전해질 조성물로 제조된 액체, 겔형 및/또는 고체 전해질 (예 : 겔형 고분자 전해질 및 고체 고분자 전해질)을 포함할 수 있다.
- [0335] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 본 발명의 액체 또는 겔형 고분자 전해질을 사용한 전지는, 음극, 양극, 세퍼레이터를 포함하며, 본 발명의 고체 고분자 전해질을 사용한 전지는, 음극, 양극을 포함할 수 있다. 상기 언급한 전지의 구성 외에 전지의 구동 또는 작동을 위해서 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 더 포함할 수 있으나, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0336] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전지에 사용되는 음극 및 양극은, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 전지에서 사용되는 음극, 양극 및 이의 제조방법에 따라 제조된 것을 사용할 수 있으며, 전지의 조립도 통상의 음극, 양극 및 전해질을 조립하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0337] 본 발명의 일 예로, 상기 음극은, 리튬; Li-Al, Li-Si, Li-Cd 등의 리튬 합금; 리튬-카본 인터칼레이션 화합물; 리튬-그라파이트 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 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0338] 본 발명의 일 예로, 상기 양극은, 전이금속 산화물, 전이금속 칼코게나이드, 폴리(카본디설파이드) 폴리머, 유기-디설파이드 레독스 폴리머, 폴리아닐린, 유기-디설파이드/폴리아닐린 복합체 또는 이들과 옥시클로라이드를 함유한 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0339] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 비수계 액체 전해질로 이루어진 일차 전지는:
- [0340] (i) 리튬, 리튬합금, 리튬-카본 인터칼레이션 화합물, 리튬-그라파이트 인터칼레이션 화합물, 리튬 금속 산화물 인터칼레이션 화합물, 이들을 함유한 혼합물 또는 알칼리 금속을 함유한 음극;
- [0341] (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 $(\text{CF})_n$ 를 함유한 양극;
- [0342] (iii) 전술한 본 발명의 비수계 액체 전해질; 및
- [0343] (iv) 세퍼레이터
- [0344] 를 포함하고, 양극, 음극의 제조 및 전지의 조립은 공지의 방법으로 제작될 수 있다.
- [0345] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 비수계 액체 전해질로 이루어진 이차전지는:
- [0346] (i) 리튬; Li-Al, Li-Si, Li-Cd 등의 리튬 합금; 리튬-카본 인터칼레이션 화합물, 리튬-그라파이트 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;
- [0347] (ii) $\text{Li}_{2.5}\text{V}_6\text{O}_{13}$, $\text{Li}_{1.2}\text{V}_2\text{O}_5$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (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 등

의 칼코게나이드; 등을 함유한 양극;

- [0348] (iii) 전술한 본 발명의 비수계 액체 전해질; 및
- [0349] (iv) 세퍼레이터를 포함하고, 양극, 음극의 제조 및 전지의 조립은 공지의 방법으로 제작될 수 있다.
- [0350] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 겔형 고분자 전해질로 이루어진 이차전지는, 상기 비수계 액체 전해질로 이루어진 이차전지에 사용되는 음극, 양극, 세퍼레이터와 함께, 본 발명의 겔형 고분자 전해질을 포함할 수 있다.
- [0351] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 음이온 수용체를 포함하는 고체 고분자 전해질로 이루어진 이차전지는, 상기 비수성 액체 전해질로 이루어진 이차전지에 사용되는 음극, 양극과 함께, 본 발명의 고체 고분자 전해질을 포함할 수 있다.
- [0352] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전지는, 비수계 용매를 포함하는 전해질을 사용하는 전지이며, 예를 들어, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 알칼리 금속 전지 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0353] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전지는, 사용 후 폐전해질의 교환을 통해 재사용될 수 있다.
- [0354] 본 발명은, 본 발명에 의한 음이온 수용체를 이용하여 제조된 재사용 전지에 관한 것이다.
- [0355] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 재사용 전지는, 사용 후 폐전지 (예 : 전기자동차용 배터리) 내의 폐전해액을 상기 음이온 수용체를 포함하는 전해질로 교환충진된 재사용 가능한 전지일 수 있다. 즉, 상기 재사용 전지는, 사용 후 폐전지의 구성부품 및 본 발명에 의한 음이온 수용체를 포함하는 전해질로 구성될 수 있다.
- [0356] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 재사용 전지는, 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 전해질의 교환충진 방식으로 재사용 가능한 전지를 제작하는 것으로, 상기 재사용 전지의 제조방법은:
- [0357] (i) 폐전지를 준비하는 단계;
- [0358] (ii) 상기 폐전지 내 폐전해질과 기타 불순물을 제거하는 단계; 및
- [0359] (iii) 상기 폐전지에 본 발명에 의한 전해질을 주입하여 재생시키는 단계;
- [0360] 를 포함할 수 있다.
- [0361] 본 발명의 일 예로, 폐 전지를 준비하는 단계는, 상기 폐전지 내 폐전해질과 기타 불순물을 제거하는 단계는 드라이룸 또는 불활성 분위기 내에서 수행할 수 있다.
- [0362] 본 발명의 일 예로, 상기 폐전지 내 폐전해질과 기타 불순물을 제거하는 단계는, 진공 조건에서 수행할 수 있다.
- [0363] 본 발명의 일 예로, 상기 폐전지에 본 발명에 의한 전해질을 주입하여 재생시키는 단계는, 폐전지에 새로운 전해질을 투입한 후 일정 온도에서 진동을 주는 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 온도는 20 °C 내지 50 °C 일 수 있다.
- [0364] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 재사용 전지 및 이의 제조방법은, 사용 후 전기자동차용 배터리 (폐전지) 내의 폐전해액을 본 발명에 의한 음이온 수용체를 포함하는 전해질로 교환충진하여 재사용 가능하도록 제작한 것으로, 예를 들어, 전기자동차용으로 사용된 폐전지의 경우 충전된 상태에서는 폭발 및 화재의 위험성이 높으므로 충전된 전류를 완전 방전시킨 후 전지 팩을 분리하고 각각의 셀로 분리하는 과정이 필요할 수 있다. 방전된 각각의 셀은 충방전기를 사용하여 충전용량과 방전용량을 평가하여 용량에 따라 등급을 분류할 수 있다.
- [0365] 예를 들어, 용량이 80 % 이상, 68 % 내지 80 %, 68 % 이하인 셀로 구분하고, 용량이 많이 저하된 68 % 이하의 셀을 대상으로 재생 과정을 진행하고, 용량이 저하된 셀은 완전 방전된 상태로 만든 다음 드라이룸 또는 불활성 분위기 환경에서 각각의 셀에 구멍을 내고 진공으로 기존 전해질과 발생된 가스와 불순물을 제거할 수 있다. 이후, 셀 내부에 성능을 복원할 수 있는 첨가제가 포함된 전해질을 주입해 주고 구멍을 막고, 일정한 온도 (25 °C 내지 50 °C) 조건에서 셀을 일정시간 동안 흔들어주는 과정을 통해 전해질을 고르게 분포시켜 양극/음극 활물질을 활성화시키고 Li 이온의 활동성을 증대시킴으로써 전지의 용량을 회복시킬 수 있다.
- [0366] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0367] [제조예 1] : N-알릴-(비스-트리플루오로메탄설폰닐)이미드 (알릴-TFSI)의 합성

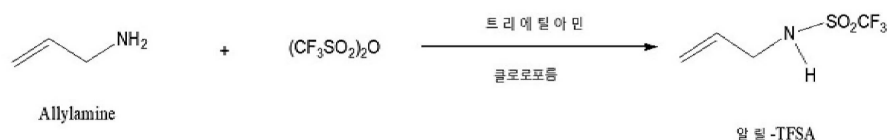


[0368]

[0369] 40 ml 클로로포름에 알릴아민 (0.5 g, 8.76 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 5.0 g의 트리플릭 무수물 (18 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간 동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 남은 점성 액체를 4 M NaOH 30 ml에 용해시켜 클로로포름 25 ml로 3회 세척하고 수용성분을 HCl로 중화시킨 후, 다시 클로로포름 30 ml로 3회 세척하였다. 다음으로, 유기 추출물을 무수MgSO₄로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 (N-알릴-(비스-트리플루오로메탄설폰닐)이미드, N-Allyl-(bis-trifluoromethane sulfonyl)imide: 알릴-TFSI)를 얻었다.

[0370] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 3.32 (m, 2H), 5.15 (m, 2H), 5.83 (m, 1H); ¹³C NMR (300MHz, CDCl₃): 40, 114.9, 134.3, 145.9; ¹⁹F NMR (CDCl₃): ppm -79.8 (s).

[0371] [제조예 2] : N-알릴-트리플루오로메탄설폰아미드 (알릴-TFSA)의 합성

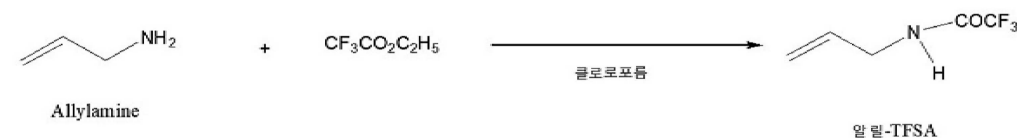


[0372]

[0373] 40 ml 클로로포름에 알릴아민 (1 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 5.0 g의 트리플릭 무수물 (18 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간 동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 남은 점성 액체를 4 M NaOH 30 ml에 용해시켜 클로로포름 25 ml로 3회 세척하고 수용성분을 HCl로 중화시킨 후, 다시 클로로포름 30 ml로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수MgSO₄로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 (N-알릴-트리플루오로메탄설폰아미드, N-Allyl-trifluoro-methanesulfonamide: 알릴-TFSA)를 얻었다.

[0374] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 3.9 (m, 2H), 4.9 (s-broad, 1H), 5.35 (m, 2H), 5.9 (m, 1H); ¹⁹F NMR (CDCl₃): ppm -77.9 (s); IR: ν_{N-H} 3315 cm⁻¹.

[0375] [제조예 3] : N-알릴-트리플루오로아세트아미드의 합성



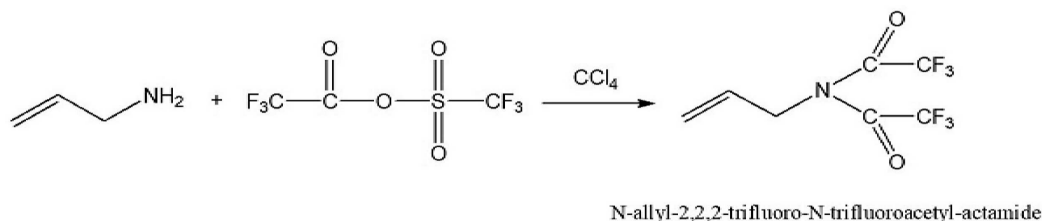
[0376]

[0377] 40 ml 클로로포름에 알릴아민 (1 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 2.5 g의 에틸트리플루오로아세테이트 (17.6 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간 동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 (N-알릴-트리플루오로아세트아미드, N-Allyl-2,2,2-trifluoro-acetamide: 알릴-TFAc)를 얻었다.

[0378] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 3.9 (m, 2H), 5.15 (s-broad, 1H), 5.83 (m, 2H), 5.9 (m, 1H); ¹³C NMR (300MHz,

CDCl_3): 46, 114.9, 134.3, 125.4, 171.2; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.2(s); IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3315 cm^{-1} .

[0379] [제조예 4] : N-알릴-2,2,2-트리플루오로-N-트리플루오로아세틸-아세트아미드의 합성



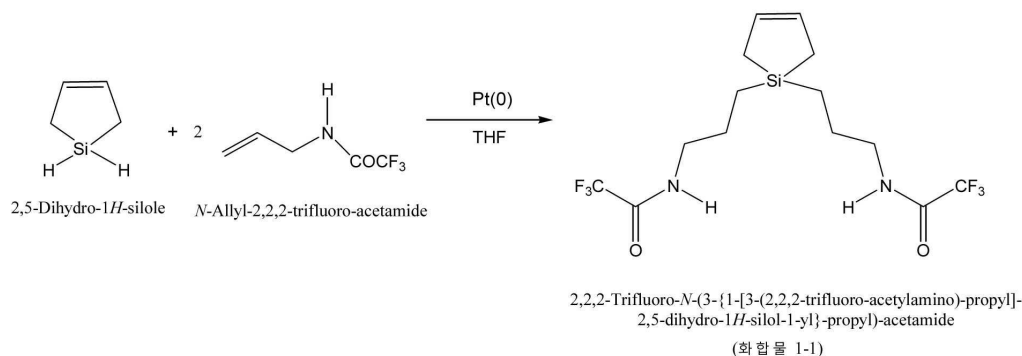
[0380]

[0381] 알릴아민 (0.119g, 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-알릴-2,2,2-트리플루오로-N-트리플루오로아세틸-아세트아미드(N-allyl-2,2,2-trifluoro-N-trifluoroacetyl-acetamide)을 얻었다.

[0382] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 4.37 (m, 2H), 5.07-5.26 (m, 2H), 5.80 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3): ppm 43.0, 116.9, 122.9, 132.3, 167.2; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -79.2 (s).

[0383] [실시예 1-1] : 2,2,2-트리플루오로-N-(3-{1-[3-(2,2,2-트리플루오로-아세틸아미노)-프로필]-2,5-디하이드로-1H-실롤-1-일}-프로필)-아세트아미드(화합물 1-1)의 합성

[0384] [반응식 1-1]



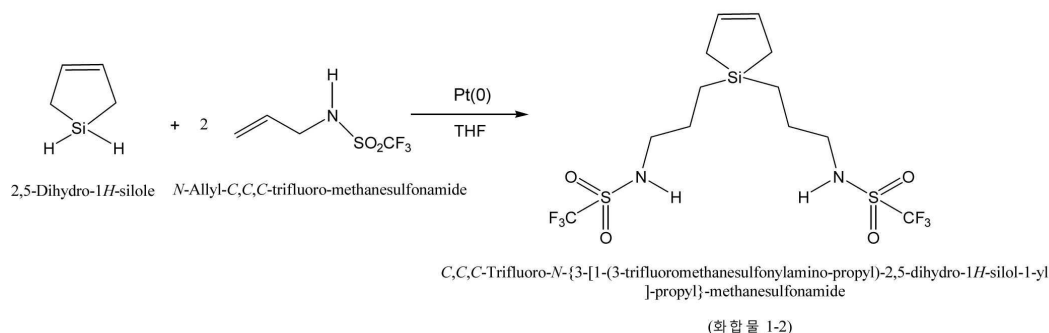
[0385]

[0386] 반응식 1-1에 따라 2,5-디하이드로-1H-실롤 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-2,2,2-트리플루오로아세트아미드 (30.61 g, 0.2 mol)을 50 ml 테트라하이드로푸란에 녹여 적하하였다. 질소 분위기 하에서 65 $^{\circ}\text{C}$ 로 8 시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 생성물 2,2,2-트리플루오로-N-(3-{1-[3-(2,2,2-트리플루오로-아세틸아미노)-프로필]-2,5-디하이드로-1H-실롤-1-일}-프로필)-아세트아미드(화합물 1-1)를 얻었다.

[0387] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.6(m, 4H), 3.2(m, 4H), 5.42(m, 2H), 7.38(m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 27.1, 46.0, 125.3, 170.9; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.4 (s); IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3315 cm^{-1} .

[0388] [실시예 1-2] : C,C,C,-트리플루오로-N-((3-[1-(3-트리플루오로메탄설폰아미노)-프로필]-2,5-디하이드로-1H-실롤-1-일]-프로필)-메탄설폰아미드(화합물 1-2)의 합성

[0389] [반응식 1-2]



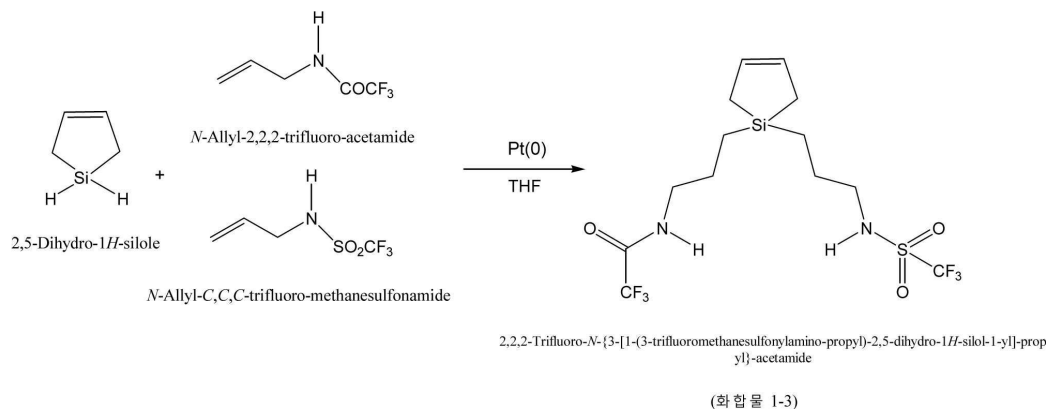
[0390]

[0391] [반응식 1-2]에 따라, 2,5-디하이드로-1H-실올 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-C,C,C-트리플루오로메탄설포나미드 (37.82 g, 0.2 mol)을 상기 실시예 1-1의 반응식 1-1과 동일한 조건하에서 반응시켜 생성물 C,C,C,-트리플루오로-N-{(3-[1-(3-트리플루오로메탄설포닐아미노-프로필)-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일]-프로필}-메탄설포나미드(화합물 1-2)를 얻었다.

[0392] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.6(m, 4H), 1.29(m, 4H), 2.65(m, 4H), 5.42(m, 2H), 7.54(m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 26.2, 44.0, 125.3, 149.4; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -78.3 (s); IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3315 cm^{-1} .

[0394] [실시예 1-3] : 2,2,2,-트리플루오로-N-{(3-[1-(3-트리플루오로메탄설포닐아미노-프로필)-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일]-프로필}-아세트아미드(화합물 1-3)의 합성

[0395] [반응식 1-3]



[0396]

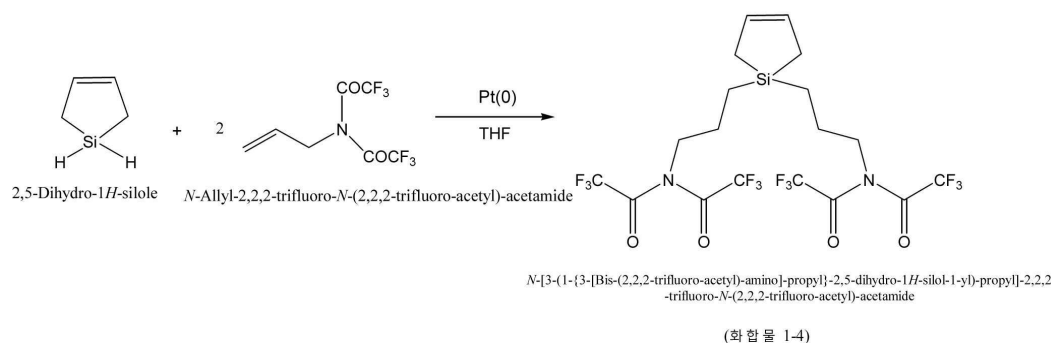
[0397] 2,5-디하이드로-1H-실올 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-2,2,2-트리플루오로아세트아미드 (15.31 g, 0.1 mol) 그리고 N-알릴-C,C,C-트리플루오로메탄설포나미드 (18.91 g, 0.1 mol)을 상기 실시예 1-1의 반응식 1-1과 동일한 조건하에서 반응시켜 생성물 2,2,2,-트리플루오로-N-{(3-[1-(3-트리플루오로메탄설포닐아미노-프로필)-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일]-프로필}-아세트아미드(화합물 1-3)를 얻었다.

[0398] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.6(m, 4H), 1.29(m, 4H), 2.65(m, 4H), 5.42(m, 2H), 7.38(m, 1H), 7.54(m, 1H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 26.2, 44.0, 125.3, 149.4, 170.9; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -78.5 (s); IR: $\nu_{\text{N-H}}$ 3315 cm^{-1} .

[0399] [실시예 1-4] :
N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로-아세틸)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일)-프로필]-

2,2,2-트리플루오로-N-(2,2,2-트리플루오로아세틸)-아세트아미드(화합물 1-4)의 합성

[0400] [반응식 1-4]



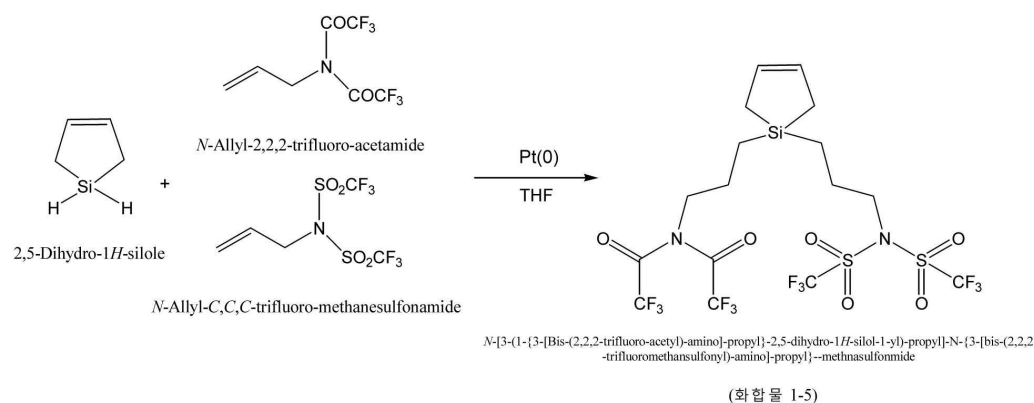
[0401]

[0402] [반응식 1-4]에 따라, 2,5-디하이드로-1H-실올 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-2,2,2-트리플루오로아세트아미드 (49.82 g, 0.2 mol)을 상기 실시예 1-1의 반응식 1-1과 동일한 조건하에서 반응시켜 생성물 N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로-아세틸)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일)-프로필]-2,2,2-트리플루오로-N-(2,2,2-트리플루오로아세틸)-아세트아미드(화합물 1-4)를 얻었다.

[0403] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.29(m, 4H), 1.6(m, 4H), 3.48(m, 4H), 5.42(m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 24.4, 44.0, 122.6, 125.3, 168.9; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -79.2 (s).

[0404] [실시예 1-5] :
N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로-아세틸)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일)-프로필]-N-[3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필]-메탄설폰아미드 (화합물 1-5)의 합성

[0405] [반응식 1-5]



[0406]

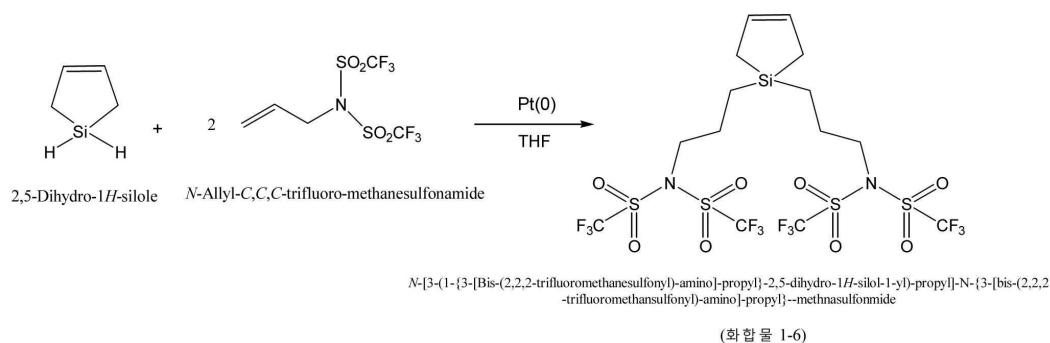
[0407] 2,5-디하이드로-1H-실올 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-2,2,2-트리플루오로아세트아미드 (24.91 g, 0.1 mol) 그리고 N-알릴-C,C,C-트리플루오로메탄설폰아미드 (32.12 g, 0.1 mol)을 상기 실시예 1-1의 반응식 1-1과 동일한 조건하에서 반응시켜 생성물 N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로-아세틸)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실올-1-일)-프로필]-N-[3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필]-메탄설폰아미드 (화합물 1-5)를 얻었다.

[0408] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.6(m, 4H), 1.29(m, 4H), 2.65(m, 2H), 3.48(m, 2H), 5.42(m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 22.6, 24.4, 40.0, 44.0, 122.6, 125.3, 145.8, 168.9; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -79.5(s).

[0410] [실시예 1-6] : N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실올-

1-일)-프로필]-N-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필}-메탄설포나미드 (화합물 1-6)

[0411] [반응식 1-6]



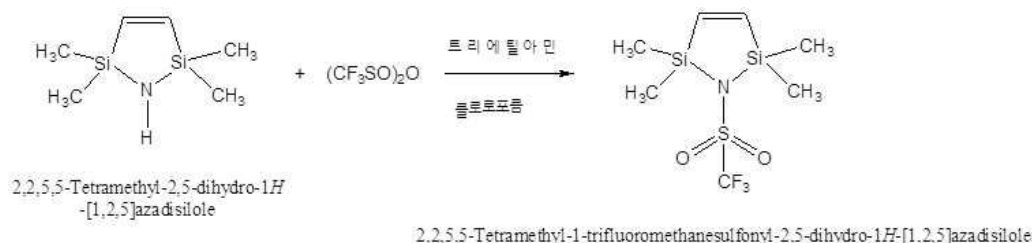
[0412]

[0413] 2,5-디하이드로-1H-실롤 (8.42 g, 0.1 mol) 및 Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0)) 촉매와 N-알릴-C,C,C-트리플루오로메탄설포나미드 (64.24 g, 0.2 mol)을 상기 실시예 1-1의 반응식 1-1과 동일한 조건하에서 반응시켜 생성물 N-[3-(1-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필}-2,5-디하이드로-1H-실롤-1-일)-프로필]-N-{3-[비스-(2,2,2-트리플루오로메탄설폰닐)-아미노]-프로필}-메탄설포나미드 (화합물 1-6)를 얻었다.

[0414] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.62(m, 4H), 1.6(m, 4H), 1.29(m, 4H), 2.65(m, 4H), 5.42(m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 9.0, 13.0, 22.6, 40.0, 122.6, 145.8; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -79.9 (s).

[0415] [실시예 2-1] : 2,2,5,5-테트라메틸-1-트리플루오로메탄설폰닐-2,5-디하이드로-1H-[1,2,5]-아자디실롤(화합물 2-1)의 합성

[0416] [반응식 2-1]



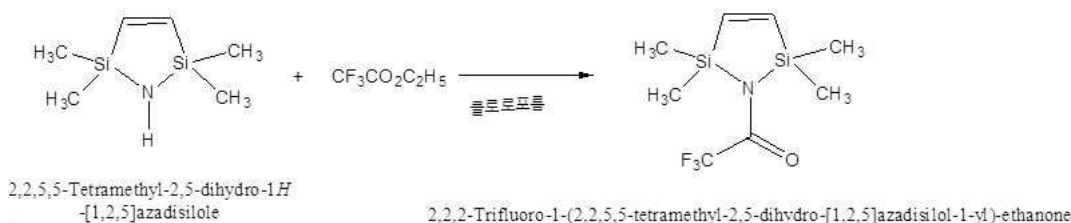
[0417]

[0418] [반응식 2-1]에 따라, 40 ml 클로로포름에 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디하이드로-1H-[1,2,5]아자디실롤(2.75 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 5.0 g의 트리플릭 무수물 (18 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 남은 점성 액체를 4M NaOH 30 ml에 용해시켜 클로로포름 25 ml 로 3회 세척하고 수용성분을 HCl로 중화시킨 후, 다시 클로로포름 30 ml 로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 MgSO_4 로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 2,2,5,5-테트라메틸-1-트리플루오로메탄설폰닐-2,5-디하이드로-1H-[1,2,5]-아자디실롤(화합물 2-1)을 얻었다.

[0419] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.14 (m, 4H), 5.2(m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): ppm 0, 123, 153.4; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.8 (s)

[0420] [실시예 2-2] : 2,2,2-트리플루오로-1-(2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디하이드로-[1,2,5]아자디실롤-1-일)-에탄논(화합물 2-2)의 합성

[0421] [반응식 2-2]



[0422]

[0423] 40 ml 클로로포름에 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디하이드로-1H-[1,2,5]아자디실롤(2.75 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 2.5 g의 에틸트리플루오로아세테이트 (2.5g, 17.6 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 2,2,2-트리플루오로-1-(2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디하이드로-[1,2,5]아자디실롤-1-일)-에타논(화합물 2-2)을 얻었다.

[0424] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.14 (m, 4H), 5.2 (m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): 0, 123, 129.3, 173; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.3 (s)

[0425] [실시예 3-1] : 2,2,5,5-테트라메틸-1-트리플루오로메탄설폰닐-[1,2,5]아자디실롤리딘(화합물 3-1)의 합성

[0426] [반응식 3-1]



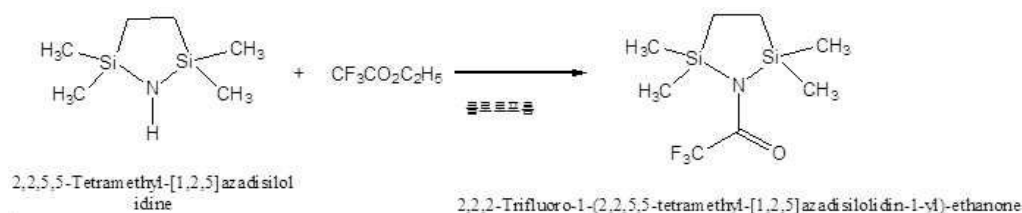
[0427]

[0428] 40 ml 클로로포름에 2,2,5,5-테트라메틸-[1,2,5]아자디실롤리딘(2.79 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 5.0 g의 트리플루오로무수물 (18 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 남은 점성 액체를 4M NaOH 30 ml에 용해시켜 클로로포름 25 ml로 3회 세척하고 수용성분을 HCl로 중화시킨 후, 다시 클로로포름 30 ml로 3회 세척하였다. 그리고 나서, 유기 추출물을 무수 MgSO_4 로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 2,2,5,5-테트라메틸-1-트리플루오로메탄설폰닐-[1,2,5]아자디실롤리딘(화합물 3-1)을 얻었다.

[0429] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.08(m, 4H), 1.4(m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): ppm 0, 13.7, 153.6; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.7 (s)

[0430] [실시예 3-2] : 2,2,2-트리플루오로-1-(2,2,5,5-테트라메틸-[1,2,5]아자디실롤리딘-1-일)-에타논(화합물 3-2)의 합성

[0431] [반응식 3-2]



[0432]

[0433] 40 ml 클로로포름에 2,2,5,5-테트라메틸-[1,2,5]아자디실롤리딘(2.79 g, 17.5 mmol)과 트리에틸아민 (2.0 g, 20 mmol)을 -40 °C에서 혼합한 혼합물에 2.5 g의 에틸트리플루오로아세테이트 (2.5g, 17.6 mmol)을 질소 분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 2,2,2-트리플루오로-1-(2,2,5,5-테트라메틸-[1,2,5]아자디실롤리딘-1-일)-에타논

(화합물 3-2)을 얻었다.

[0434] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.08 (m, 4H), 1.4 (m, 2H); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): 0, 14.6, 129.5, 173; ^{19}F NMR (CDCl_3): ppm -77.4 (s)

[0435] **실시예 4 : 이온 전도성 박막 제조 (1)**

[0436] 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-1(0.25g)을 가교제인 상기 화학식 15의 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 트리플루오로메탄설포네이미드 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 0.7809g)와 혼합하였다. 이 혼합물에, 디메틸페닐 아세토페논 (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.

[0437] **실시예 5 : 이온 전도성 박막 제조 (2)**

[0438] 실시예 1-2에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-2 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (0.7234g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0439] **실시예 6 : 이온 전도성 박막 제조 (3)**

[0440] 실시예 1-3에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-3 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (0.7499g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0441] **실시예 7 : 이온 전도성 박막 제조 (4)**

[0442] 실시예 1-4에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-4 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (0.6597g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0443] **실시예 8 : 이온 전도성 박막 제조 (5)**

[0444] 실시예 1-5에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-5 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (0.6237g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0445] **실시예 9 : 이온 전도성 박막 제조 (6)**

[0446] 실시예 1-6에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-6 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드 (0.6109g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0447] **실시예 10 : 이온 전도성 박막 제조 (7)**

[0448] 실시예 2-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 2-1(0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(0.4548g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0449] **실시예 11 : 이온 전도성 박막 제조 (8)**

[0450] 실시예 2-2에서 제조한 음이온 수용체 화합물 2-2(0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(0.4846g)를 가교

제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0451] 실시예 12 : 이온 전도성 박막 제조 (9)

실시예 3-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 3-1 (0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드 (0.4530g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0453] 실시예 13 : 이온 전도성 박막 제조 (10)

실시예 3-2에서 제조한 음이온 수용체 화합물 3-2(0.25g)과 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드 (0.4877g)를 가교제인 상기 화학식 15의 비스페놀 A 에톡실레이트 디메타아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 디메틸페닐 아세토페논을 상기 실시예 4와 동일한 양으로 혼합 첨가하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다.

[0455] 비교예 1 : 음이온 수용체를 포함하지 않는 박막 제조

사용하는 화합물의 조성을 상기 표 1과 같이 하여 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 고체 고분자 박막을 제조하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 비교예의 고분자 전해질에는 음이온 수용체가 포함되어 있지 않다.

표 1

(단위 : g)

	화합물	가교제 (Bis-15m) 사용량	음이온 수용체 사용량	가소제 (PEGDME) 사용량	리튬염 (Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N) 사용량	개시제 (DMPA) 사용량
실시예 4	화합물 1-1	0.25	0.25	0.5	0.7809	0.075
실시예 5	화합물 1-2				0.7234	
실시예 6	화합물 1-3				0.7499	
실시예 7	화합물 1-4				0.6597	
실시예 8	화합물 1-5				0.6327	
실시예 9	화합물 1-6				0.6109	
실시예 10	화합물 2-1				0.4548	
실시예 11	화합물 2-2				0.4846	
실시예 12	화합물 3-1				0.4530	
실시예 13	화합물 3-2				0.4877	
비교예 1	-		-		0.2067	

[0458] 실험예 1 : 이온 전도도 실험 (1)

본 발명에 따르는 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-1을 사용하여 상기 실시예 4에서와 같이 고체 고분자 전해질 박막을 제조하여 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도는 하기의 방법으로 측정하였다.

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

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 에칭시킨 다음, 세척 및 건조시켜 제조하여 사용하였다. 제조한 고체 고분자 전해질 박막에 대하여 온도에 따른 이온전도도를 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0462] 실험예 2 : 이온 전도도 실험 (2)

본 발명의 실시예 1-2에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-2를 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 5의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의

이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 3 : 이온 전도도 실험 (3)

본 발명의 실시예 1-3에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-3을 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 6의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 4 : 이온 전도도 실험 (4)

본 발명의 실시예 1-4에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-4를 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 7의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 5 : 이온 전도도 실험 (5)

본 발명의 실시예 1-5에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-5를 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 8의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 6 : 이온 전도도 실험 (6)

본 발명의 실시예 1-6에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 1-6을 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 9의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 7 : 이온 전도도 실험 (7)

본 발명의 실시예 2-1에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 2-1을 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 10의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 8 : 이온 전도도 실험 (8)

본 발명의 실시예 2-2에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 2-2를 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 11의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 9 : 이온 전도도 실험 (9)

본 발명의 실시예 3-1에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 3-1을 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 12의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실험예 10 : 이온 전도도 실험 (10)

본 발명의 실시예 3-2에서 제조한 음이온 수용체인 화합물 3-2를 상기 표 1과 같은 조성으로 제조한 실시예 13의 고체 고분자 전해질 박막을 이용하여 실험예 1과 같은 방법으로 이온 전도도를 측정하였다. 30 ℃온도에서의 이온 전도도를 측정된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	이온전도도 σ (S/cm)
실시예 4	2.54×10^{-4}
실시예 5	2.35×10^{-4}
실시예 6	2.44×10^{-4}
실시예 7	2.16×10^{-4}
실시예 8	2.06×10^{-4}
실시예 9	2.05×10^{-4}

실시예 10	1.99×10^{-4}
실시예 11	1.48×10^{-4}
실시예 12	1.58×10^{-4}
실시예 13	2.54×10^{-4}
비교예 1	4.62×10^{-6}

[0481] 상기 결과로부터 음이온 수용체를 포함한 고체 고분자 전해질이 포함하지 않은 것에 비하여 높은 이온전도도를 보였다. 음이온 수용체의 농도가 증가할수록 이온 전도도가 높아진다는 것을 확인할 수 있었다.

[0482] **실시예 14 : 음이온 수용체를 포함한 액체 전해질을 사용한 전지 제조**

[0483] 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-1(0.015g)을 유기용제 EC/DMC/EMC (1:1:1, 1M LiPF₆) (1.0 g)과 혼합하였다. 드라이룸 (습도: 3% 이내)에서 NMC 삼원계 양극과 그래파이트 카본 음극사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리프로필렌 세퍼레이터를 끼워 진공 봉합하여 전지를 조립하였다.

[0484] **비교예 2 : 음이온 수용체를 포함하지 않은 액체 전해질을 사용한 전지 제조**

[0485] 유기용제 EC/DMC/DEC (1:1:1, 1M LiPF₆) 1.0g을 함침시킨 세퍼레이터 및 NMC 삼원계 양극과 그래파이트 카본 음극을 상기 실시예 14와 같은 방법으로 조립하여 전지를 제조하였다.

[0486] **실험예 11 : 리튬 사이클링 성능 실험 (1)**

[0487] 본 발명의 실시예 14 및 비교예 2에서 제조한 전지의 리튬사이클링 성능 및 효율은 충방전 실험장치 (Maccor 4000)를 사용하여 저온(-10°C)에서 측정하였다. 충전 및 방전은 1 C로 수행하였다. 전지는 NMC 상대전극에 대하여 0.6 mA/cm² (충전), 1.5 mA/cm² (방전)의 일정한 전류밀도로 3.0 V와 4.2V 사이에서 충방전되었다.

[0488] 본 발명의 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8)을 포함한 전해질과 포함하지 않은 전해질을 사용하여 제조한 전지의 사이클링 수에 대한 저온에서의 방전용량 비교를 도 1에 나타내었다. 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8)을 포함한 전해질을 사용한 전지가 포함하지 않은 전해질(KE-Base 1)을 사용한 전지 보다 고용량을 나타내었다. 특히 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8) 0.5 wt. %를 포함한 전해질을 사용한 전지가 저온에서 매우 우수한 안정성을 보이고 있다.

[0489] **실험예 12 : 리튬 사이클링 성능 실험**

[0490] 본 발명의 실시예 14 및 비교예 2에서 제조한 전지의 리튬사이클링 성능 및 효율은 충방전 실험장치 (Maccor 4000)를 사용하여 저온(-10 °C)에서 측정하였다. 충전 및 방전은 1 C로 수행하였다. 전지는 NMC 상대전극에 대하여 0.6 mA/cm² (충전), 1.5 mA/cm² (방전)의 일정한 전류밀도로 3.0 V와 4.2 V 사이에서 충방전되었다.

[0491] 본 발명의 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8)을 포함한 전해질과 포함하지 않은 전해질을 사용하여 제조한 전지의 사이클링 수에 대한 고온(55°C)과 저온(-20°C)에서의 상대방전용량 대비 전압에 대한 비교를 도 2에 나타내었다. 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8)을 포함한 전해질을 사용한 전지가 포함하지 않은 전해질(SL)을 사용한 전지 보다 공히 상대방전용량 대비 고전압 성능을 나타내었다. 특히 음이온 수용체 화합물 1-1(AR8) 0.5 wt. %를 포함한 전해질을 사용한 전지가 저온(-20°C) 에서 매우 우수한 고전압 성능을 보이고 있다.

[0492] **실시예 15. 재사용 가능한 전지의 제조**

[0493] (1) 폐전지의 준비

[0494] 본 실시예는 전기버스에서 운행한 배터리 팩에서 모듈을 해체하고 단위 셀로 분리한 다음 방전 용량 기준으로 12Ah 미만(초기용량 대비 68%미만)으로 분류된 셀을 0.5C 방전으로 2.5V까지 방전시키고, 이후 드라이 룸 또는 글로브 박스내의 불활성 분위기에서 셀에 주사기를 이용하여 구멍을 내고 진공으로 흡입하여 기존의 폐전해액과 발생된 가스와 불순물을 제거하여 사용하였다.

- [0495] (2) 셀 제조법 및 셀 활성화
- [0496] 주사기를 이용하여 본 발명의 신규 전해액을 주입하고, 구멍을 밀봉한 후 25 내지 30 °C의 온도로 유지한 채 좌우로 진동을 주어 흔들어 에이징 한 뒤 0.1C rate(2.1A)의 전류를 가해 4.2V까지 정전류 충전한 뒤 4.2V 정전압 충전을 0.01C (0.21A) 전류값이 되도록 충전하였다.
- [0497] **비교예 3 : 재사용 가능한 전지의 제조**
- [0498] EC:EMC:DMC의 3:3:4 부피비 혼합용매에 1M의 LiPF₆가 포함된 비수성 전해질을 별도의 첨가제 없이 사용한 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0499] **실험예 13 : 재사용 가능한 전지의 평가**
- [0500] 실시예 15에서 제조한 전지를 충방전기를 이용하여 3.0~4.2V 구간에서 0.1C (2.1A) 전류 값으로 정전류 방전용량을 평가한 결과 방전 용량은 6.2Ah 용량에서 14.7 Ah의 용량으로 회복되었다.
- [0501] 한편 비교예 3에서 제조한 전지를 평가한 결과 방전용량은 6.2 Ah 용량에서 10.1 Ah의 용량으로 용량 상승은 있으나 충분한 용량이 회복되지는 않았다.
- [0502] 또한, 본 발명에서는 본 발명의 전해질을 이용하여 일정 온도(바람직하게는 70 °C)가 될 때까지 정상적인 리튬이온 전지로 작동하다가 전지의 열폭주에 의한 전지의 온도의 급격히 상승으로 화재 발생이 일어날 위험을 방지하기 위하여 일정 온도 (바람직하게는 130 °C) 이상이 되면 급속히 (5~10분 이내에) 경화되어 전지의 작동을 멈추게 할 수 있도록 하는 고체 전해질을 제공한다.
- [0503] 이하 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 고형화 전해질 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0504] 고형화 전해질의 경우는 먼저, 전해액에 음이온 수용체, 가교제, 경화형 개시제 및 중합 금지제를 첨가하고 교반하여 본 발명의 고체 전해질을 제조하기 위한 조성물 혼합액을 아래 표 3과 같이 제조한다.
- [0505] 이하에서는 고형화 전해질 조성물 혼합액을 제조하는 예들과 경화실험 결과에 대해서 상세히 설명하도록 한다.
- [0506] **비교예 4 : 고형화 전해질의 제조 (1)**
- [0507] 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-1 (0.24 g)과 가교제인 상기 화학식 16의 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 (Aldrich사로부터 구입, “) 6.15 g을 전해액 (EC:EMC:DMC=3:3:4, LiPF₆ 1mol/L) 60 g에 혼합하였다. 이 혼합물에, 개시제인 Luperox TBEC (Aldrich사로부터 구입) 0.01 g을 첨가하여 고형화 전해질을 제조하였다.
- [0508] **비교예 5 : 고형화 전해질의 제조 (2)**
- [0509] 가교제(TEGDA) 6.06 g과 음이온 수용체 화합물 1-1, 전해액, 개시제를 상기 비교예 3과 동일한 양을 혼합하여 고형화 전해질을 제조하였다.
- [0510] **비교예 6 : 고형화 전해질의 제조 (3)**
- [0511] 가교제(TEGDA) 6.04 g과 음이온 수용체 화합물 1-1, 전해액, 개시제를 상기 비교예 3과 동일한 양을 혼합하여 고형화 전해질을 제조하였다.
- [0512] **비교예 7 : 고형화 전해질의 제조 (4)**
- [0513] 가교제(TEGDA) 6.00 g과 음이온 수용체 화합물 1-1, 전해액, 개시제를 상기 비교예 3과 동일한 양을 혼합하여 고형화 전해질을 제조하였다.
- [0514] **비교예 8 : 고형화 전해질의 제조 (5)**
- [0515] 가교제(TEGDA) 5.40 g과 음이온 수용체 화합물 1-1, 전해액, 개시제를 상기 비교예 3과 동일한 양을 혼합하여 고형화 전해질을 제조하였다.
- [0516] **비교예 9 : 고형화 전해질의 제조 (6)**
- [0517] 가교제(TEGDA) 4.50 g과 음이온 수용체 화합물 1-1, 전해액, 개시제를 상기 비교예 3과 동일한 양을 혼합하여 고형화 전해질을 제조하였다.

[0518] **비교예 10 : 고형화 전해질의 제조 (7)**

[0519] 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-1 (0.30 g)과 가교제인 상기 화학식 16의 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 (Aldrich사로부터 구입, “8.40g을 전해액(EC:EMC:DMC=3:3:4, LiPF₆ 1mol/L) 60 g에 혼합하였다. 이 혼합물에, 개시제인 Luperox TBEC(Aldrich사로부터 구입) 0.01 g 및 중합 금지제 4-메톡시페놀 1.2 mg을 첨가하여 고형화 전해질을 제조하였다.

[0520] **실시예 16 : 고형화 전해질의 제조 (8)**

[0521] 실시예 1-1에서 제조한 음이온 수용체 화합물 1-1 (0.33 g)과 가교제인 상기 화학식 16의 트리에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트 (Aldrich사로부터 구입, “9.23g을 전해액(EC:EMC:DMC=3:3:4, LiPF₆ 1mol/L) 60 g에 혼합하였다. 이 혼합물에, 개시제인 Luperox TBEC (Aldrich사로부터 구입) 0.01 g 및 중합 금지제 4-메톡시페놀 (Aldrich사로부터 구입) 1.5 mg을 첨가하여 고형화 전해질을 제조하였다.

표 3

[0522]

항목	전해액 (사용량g/함량%)	가교제 (사용량g/함량%)	음이온 수용체 (사용량g/함량%)	첨가제* 합 계 (사용량g/함량%)	총계 (사용량g/함량%)	개시제 사용량g	중합 금지제 사용량mg
비교예 4	60.00 / 87.53	6.15 / 8.97	2.40 / 3.50	8.55 / 12.47	68.55 / 100.00	0.01	-
비교예 5	60.00 / 87.65	6.06 / 8.85	2.40 / 3.50	8.46 / 12.36	68.46 / 100.00	0.01	-
비교예 6	60.00 / 87.67	6.04 / 8.83	2.40 / 3.50	8.44 / 12.33	68.44 / 100.00	0.01	-
비교예 7	60.00 / 87.72	6.00 / 8.77	2.40 / 3.51	8.40 / 12.28	68.40 / 100.00	0.01	-
비교예 8	60.00 / 88.50	5.40 / 9.96	2.40 / 3.54	7.80 / 11.50	67.80 / 100.00	0.01	-
비교예 9	60.00 / 89.70	4.50 / 6.73	2.40 / 3.59	6.90 / 10.30	66.90 / 100.00	0.01	-
비교예 10	60.00 / 87.34	8.40 / 12.22	0.30 / 0.44	8.70 / 12.66	68.70 / 100.00	0.01	1.2
실시예 16	60.00 / 86.30	9.23 / 13.30	0.33 / 0.40	9.56 / 13.74	69.56 / 100.00	0.01	1.2

[0523] *첨가제 = 가교제 + 음이온 수용체

[0524] **실험예 14 : 고형화 전해질의 경화실험 (1)**

[0525] 상기 비교예 4 내지 비교예 9에서 제조된 고형화 전해질 용액을 50 ml의 둥근플라스크에 넣은 다음, 질소 분위기 하에서 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, 130 °C에서 육안으로 관찰하여 각각 경화되는 시간을 측정하였다. 상기 비교예 4 내지 9의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0526]

온도 / 경화시간	50 °C / 120시간	70 °C / 48시간	90 °C / 12시간	110 °C / 1시간	130 °C / 5분
비교예 4	0	0	0	0	0
비교예 5	0	0	0	0	0
비교예 6	0	0	0	0	0
비교예 7	X	X	X	X	X
비교예 8	X	X	X	X	X
비교예 9	X	X	X	X	X

[0527] (상기 표에서 X는, 경화되지 않음, 0는 경화됨)

[0528] 상기 표 4에서 나타낸 바와 같이, 비교예 4 내지 비교예 6의 경우 50 °C 내지 130 °C의 온도에 모두 경화되어 고형화제로 사용할 수 없음을 알 수 있다. 또한 비교예 7 내지 9의 경우에도 50 °C 내지 130 °C의 온도에서 모두 경화되지 않아 역시 고형화제로 사용할 수 없음을 알 수 있다.

[0529] 상기 표 3에서 보는 바와 같이 첨가제 합계 함량이 최소한 12.33 % 이상이 되어야 경화됨을 알 수 있다.

[0530] **실험예 15 : 고형화 전해질의 경화실험 (2)**

[0531] 상기 비교예 10 및 실시예 16에서 제조된 고형화 전해질 용액을 상기 실험예 12와 동일하게 각각 경화되는 시간을 측정하였다. 상기 비교예 10 및 실시예 16의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 5

[0532]

온도 / 경화시간	50 °C / 120시간	70 °C / 48시간	90 °C / 12시간	110 °C / 1시간	130 °C / 5분
비교예 10	0	0	0	0	0
실시예 16	X	X	0	0	0

[0533] (상기 표에서 X는, 경화되지 않음, 0는 경화됨)

[0534] 상기 표 5 및 도 3a 및 도 3b에서 나타낸 바와 같이, 실시예 16의 경우 70 °C 이하의 온도에서는 경화되지 않으며 무색 투명한 액체이고, 130 °C의 고온에서는 5분만에 급격히 경화되어 고체가 형성되었으므로, 이는 고형화제로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 반면에, 비교예 10의 경우 70 °C 이하의 온도에서도 경화되어 고형화제로 사용할 수 없음 알 수 있다.

[0535] 상기 표 3에서 보는 바와 같이 실시예 16과 비교예 10 모두 중합 금지제를 각각 1.2 mg을 첨가한 상태에서 실시예 16과 같이 첨가제 합계 함량이 최소한 13.74 % 이상이 되어야 70 °C 이하의 온도에서 경화되지 않아 고형화제로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0536] 상술한 바와 같이, 실시예에 따른 신규한 음이온 수용체인 화합물을 첨가제로 사용한 액체 전해질은 리튬 사이클링 성능 및 효율이 향상된 전해질을 제공할 수 있으므로, 고용량의 리튬 이온 전지의 전해질 첨가제로 사용할 수 있다. 또한, 실시예에 따른 신규한 음이온 수용체인 화합물을 포함된 고체 고분자 전해질은, 상온에서의 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 현저히 향상된 전해질을 제공할 수 있고, 일정 온도 (약 130 °C) 이상이 되면 약 5분 이내에 급속히 경화되어 전지의 작동을 멈추게 할 수 있도록 하여 전지의 열폭주에 의한 온도의 급격한 상승에 따른, 화재 발생에 의한 위험을 방지할 수 있는 고체 고분자 전해질을 제공할 수 있다.

[0537] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 전해질의 이온전도도 및 양이온 운반율을 향상시키고, 이들 전해질을 사용한 알카리 금속 전지의 전기화학적 안정성을 높이는 신규한 음이온 수용체 및 이들을 함유하는 비수계 액체 전해질 및 겔형 또는 고체 고분자 전해질을 제공할 수 있다.

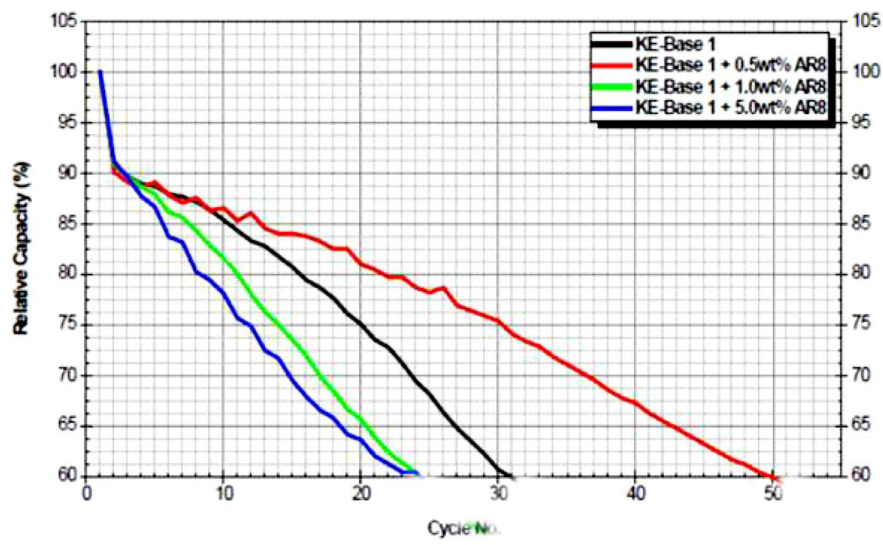
[0538] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 신규한 음이온 수용체인 화합물을 제공하고, 이를 활용하여 상온에서의 이온전도도 및 전기화학적 안정성이 현저히 향상된 전해질(또는, 고분자 전해질)을 제공할 수 있다.

[0539] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 사용 후 전기자동차용 배터리를 포함한 리튬이차전지의 폐전해액을 상기 음이온 수용체를 첨가한 전해질로 교환 충전하여 재사용 가능한 전지를 제공할 수 있다.

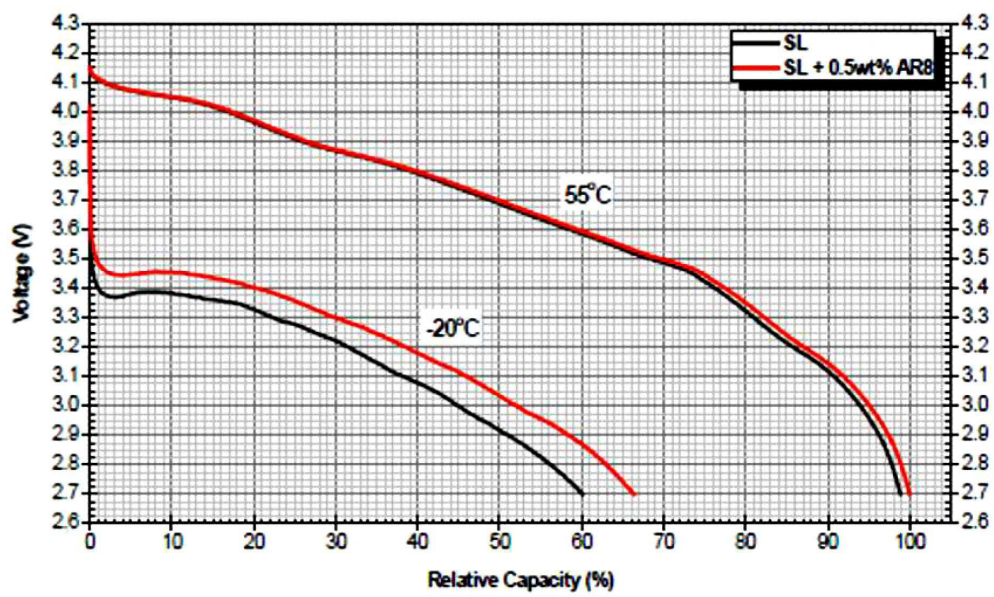
[0540] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



도면2



도면3a



도면3b

