



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0043055
 (43) 공개일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/022 (2006.01) *H01G 9/035* (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7005710
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월06일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년03월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/004117
 (87) 국제공개번호 WO 2011/015264
 국제공개일자 2011년02월10일
 (30) 우선권주장
 61/230,873 2009년08월03일 미국(US)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
 (72) 발명자
슈미트 미하엘
 독일 64342 제하임-유겐하임 바인베르크슈트라세
 41
젬라우 쿤터
 독일 63699 케펜르트 안 데어 슈트루트 10
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **전해질 시스템**

(57) 요약

본 발명은 상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 전도성 염들을 포함하는 전해질 시스템들 및 전기화학 전지들에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 전도성 염들을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 적어도 3개의 전도성 염들을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 미만의 반경을 갖는 양이온을 갖는 적어도 하나의 전도성 염을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 또는 0.4 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는 적어도 하나의 전도성 염을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

0.4 nm 초과와 반경을 갖는 음이온 및 0.3 nm 초과와 반경을 갖는 양이온을 갖는 적어도 하나의 전도성 염을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

그룹 I 내지 III 중 적어도 2개의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 염들을 각각의 경우에 있어서 포함하고,

상기 그룹 I 은 0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 미만의 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고, 상기 그룹 II 은 0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 또는 0.4 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고, 상기 그룹 III 은 0.4 nm 초과와 반경을 갖는 음이온 및 0.3 nm 초과와 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 그룹 I 은 LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 또는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 를 포함하는, 전해질 시스템.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

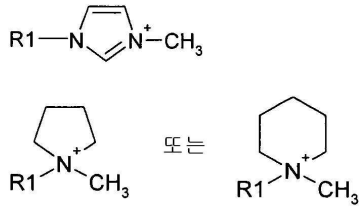
상기 그룹 II 은 $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{OCOR}_1]^-$, $[\text{OSO}_2\text{R}_1]^-$, 또는 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)]^-$ 으로부터 선택된 음이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고,

여기서 R_1 및/또는 R_2 은 CH_3 , C_2H_5 , CF_3 또는 C_2F_5 인, 전해질 시스템.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 그룹 II 은 $[NR_1R_2R_3R_4]^+$, $[PR_1R_2R_3R_4]^+$,



으로부터 선택된 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고, 여기서 R_1 내지 R_4 는 CH_3 , C_2H_5 이고,

지방족 고리들의 단일 CH_2 - 기들이 O, S 또는 NR 에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 R 은 알킬인, 전해질 시스템.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 그룹 III 은 $[PF_xR_{6-x}]^-$, $[OCOR_1]^-$, $[OSO_2R_1]^-$, $[N(SO_2R_1)(SO_2R_2)]^-$ 으로부터 선택된 음이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고,

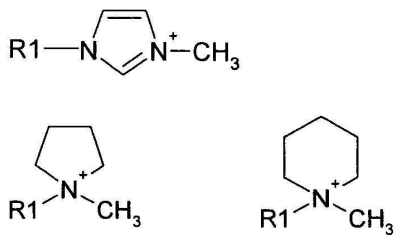
여기서 $1 \leq x \leq 5$ 이고, R 은 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , 또는 C_6F_{13} 이고,

R_1 , R_2 는, 탄소 원자 1개 이상을 갖고 부분적으로 또는 전체적으로 불소화된 알킬인, 전해질 시스템.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 그룹 III 은 $[NR_1R_2R_3R_4]^+$, $[PR_1R_2R_3R_4]^+$,



으로부터 선택된 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고,

여기서 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 적어도 C_2 알킬이고,

R_1 내지 R_4 의 단일 CH_2 - 기들이 헤테로 원자들에 의해 치환될 수도 있고,

지방족 고리들의 단일 CH_2 - 기들이 O, S 또는 NR 에 의해 치환될 수도 있고, R 은 알킬인, 전해질 시스템.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

R_1 내지 R_4 는 C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{13} 또는 C_8H_{17} 인, 전해질 시스템.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

R_1 내지 R_4 의 단일 CH_2- 기들이 O, S 또는 NR 에 의해 치환되고,

여기서 R 은 알킬인, 전해질 시스템.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 염들은 적어도 하나의 비양성자성 (aprotic) 용매에 용해되는, 전해질 시스템.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 비양성자성 용매는 니트릴, 카르복실산 에스테르, 카보네이트, 에테르 또는 이들의 혼합물들인, 전해질 시스템.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 비양성자성 용매는 아세토니트릴, 아디피노디니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 테트라히드로푸란, 2-메틸-테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 또는 이들의 혼합물들인, 전해질 시스템.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 염들의 전체 양은 0.2 내지 4 mol/l 인, 전해질 시스템.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 염들의 전체 양은 0.3 내지 3 mol/l 인, 전해질 시스템.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

상기 전도성 염들의 전체 양은 0.5 내지 1.5 mol/l 인, 전해질 시스템.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질 시스템을 포함하는, 전기화학 전지 (electrochemical cell).

청구항 21

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질 시스템을 포함하는, 이중층 커패시터.

청구항 22

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질 시스템을 포함하는, 하이브리드 커패시터.

청구항 23

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질 시스템의 최적화 프로세스로서,

타겟 수치들로서, 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) (Ohm) 을 측정하고 에너지 밀도 (Wh/kg) 를 측정하고 그리고 전력 밀도 (W/kg) 를 측정한 통계적 실험 설계에 기초하는, 전해질 시스템의 최적

화 프로세스.

청구항 24

배터리들, 커패시터들 또는 염료 감응 태양 전지들과 같은 전기화학 및 전기광학 전지들에 대한, 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질 시스템의 이용.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 전도성 염들을 포함하는 전해질 시스템들 및 전기화학 전지들에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기화학 이중층 커패시터들, 또한 슈퍼캡 또는 울트라캡들은, 통상 활성탄에 기초하는, 고 다공성 전극들을 사용한다. 세공 크기를 작은 세공, 중간 크기의 세공, 및 큰 세공으로 분할하는 것은, 전극들에 사용되는 전극 재료 및 전극들의 제조에 의존한다 (The Ultracapacitor Opportunity Report, Menahem Anderman, Advanced Automotive Batteries, 2005). 전극들은, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌으로 일반적으로 이루어진 소위 세퍼레이터에 의해 분리되어 있다. 페이퍼 또는 세라믹 멤브레인들이 또한 사용될 수도 있다. 유기 용매들에 주로 기초하는 전해질이, 전극들 사이에 배치되고, 세퍼레이터와 전극들에 의해 부분적으로 흡인된다. 전해질은 전극들 간의 이온 전도성 접촉물이며, 단일 전극 입자들 사이를 침투한다.

[0003] 최근의 슈퍼커패시터에 사용되는 통상의 전해질 시스템들은, 프로필렌 카보네이트 중의 에틸-메틸-이미다졸륨BF₄ 또는 아세토니트릴 중에 용해된 N(C₂H₅)₄BF₄ 또는 N(CH₃)(C₂H₅)₃BF₄ 의 용액이다. 아세토니트릴의 낮은 점도 및 높은 다이폴 모멘트의 특별한 조합 덕분에, 이들 전해질들은 매우 높은 전도율을 가진다. 아세토니트릴 중의 1.0 mol/l N(C₂H₅)₄BF₄ 의 통상의 전해질은 25°C에서 거의 60 mS/cm 의 이온 전도율을 나타낸다. 추가적으로, 아세토니트릴에 기초한 이러한 전해질은 저온 및 허용가능한 전압에서 우수한 특성을 나타낸다. 현재의 커패시터들은 2.5V 까지 충전되고, 부분적으로는 2.7V 까지 충전된다.

[0004] 현대의 리튬 이온 배터리들에 비교하면, 이중층 커패시터들은 에너지의 미소한 부분만을 축적할 수 있다. 하지만, 이중층 커패시터들은 높은 전류 레이트가 가능하고, 또한 수초 이내에 완전하게 충전 및 방전될 수 있다. 슈퍼캡들은 라이프 사이클들의 안정성에 관련하여 추가적인 이점 (리튬 이온 배터리들에 대한 몇백 사이클들에 비교해서 1 백만 충전/방전 사이클들까지) 을 나타내고, 따라서 슈퍼캡들은 다양한 정지 및 이동 용도에 대한 관심 있는 에너지 저장 시스템들이라고 여겨진다. 단지, 이들의 비교적 낮은 에너지 밀도가 문제가 된다고 여겨진다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] 현재, 상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 전도성 염들을 포함하는 전해질 시스템들이, 개선된 특성들을 나타내는, 우수한 전기화학 전지들, 특히 이중층 커패시터들 및 하이브리드 커패시터들을 제공한다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 본 발명의 전해질 시스템들은 높은 전기화학 안정성을 나타낸다. 추가적으로, 본 발명은 3.0 V 초과의 전압을 충전하는데 적합한 전해질 시스템을 제공한다. 본 발명의 전해질 시스템들의 주요 이점은 최신 재료들에 비교해서 더 높은 에너지 밀도이다. 그리하여, 최신 전해질 시스템들로 구동될 때에 에너지 밀도 2.5 내지 4.0 Wh/kg 을 나타내는, 시판되는 이중층 커패시터들의 에너지 밀도가, 본 발명의 전해질 시스템으로 구동될 때에 거의 4 또는 심지어 6 Wh/kg 까지 증대된다.

[0006] 바람직하게, 본 발명의 전해질 시스템들은 상이한 음이온 반경 및 양이온 반경을 갖는 전도성 염들을 포함한다. 본 발명에 따르면 그리고 본 명세서 전반에 걸쳐서, 이온 반경 (음이온 반경 및/또는 양이온 반경) 은 항상 용매화되지 않은 이온의 이온 반경을 의미한다. 본 발명의 바람직한 전해질 시스템들은 상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 적어도 3개의 전도성 염들을 포함한다. 상이한 음이온 반경 및 양이온 반경을

갖는 적어도 3개의 전도성 염들을 포함하는 전해질 시스템들이 특히 바람직하다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 전해질 시스템은 상이한 음이온 반경 및/또는 양이온 반경을 갖는 엄밀히 3개 또는 4개의 전도성 염들을 포함한다.

[0007] 본 발명의 바람직한 실시형태는, 그룹 I 내지 III 중 적어도 2개의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 염을 각각의 경우에 있어서 포함하는 전해질 시스템이고, 그룹 I 은 0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 미만의 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고, 그룹 II 은 0.4 nm 미만의 반경을 갖는 음이온 및 0.1 nm 또는 0.4 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함하고, 그룹 III 은 0.4 nm 초과와 반경을 갖는 음이온 및 0.3 nm 초과와 반경을 갖는 양이온을 갖는 전도성 염들을 포함한다.

[0008] 그룹 I 에 따른 적합한 전도성 염들은, 0.4 nm 미만의, 바람직하게는 0.2 nm 의 반경을 갖는 음이온, 및 0.1 nm 미만의, 바람직하게는 0.08 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는다.

[0009] 그룹 I 의 바람직한 화합물들은, LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 또는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 이다. LiBF_4 또는 LiPF_6 이 특히 바람직하다.

[0010] 그룹 II 에 따른 다른 적합한 전도성 염들은, 0.4 nm 미만의, 바람직하게는 0.2 내지 0.25 nm 의 반경을 갖는 음이온, 및 0.1 nm 또는 0.4 nm 의, 바람직하게는 0.35 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는다.

[0011] 그룹 II 의 바람직한 화합물들은, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{OCOR}_1]^-$, $[\text{OSO}_2\text{R}_1]^-$, 또는 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_1)(\text{SO}_2\text{R}_2)]^-$ 으로부터 선택된 음이온을 포함하고, 여기서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 CH_3 , C_2H_5 , CF_3 또는 C_2F_5 이다. R_1 및 R_2 가 동일한 것이 바람직하다. $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, 및 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 인 것이 특히 바람직하다.

[0012] 또한, $[\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6]^+$, $[\text{PR}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6]^+$,



[0014] 으로부터 선택된 양이온을 포함하는 그룹 II 의 화합물들이 바람직하고,

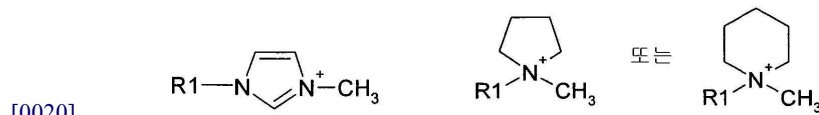
[0015] 여기서 R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 CH_3 또는 C_2H_5 이고, 지방족 고리들의 단일 CH_2 -기들이 O, S 또는 NR_7 에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 R_7 은 알킬이다. R_3 내지 R_6 이 동일한 것이 바람직하다. 특히 바람직한 양이온들은, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^+$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]^+$, $[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]^+$, 에틸-메틸-이미다졸륨, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N-에틸-N-메틸피페리디늄 및 N-(메톡시에틸)-N-메틸모르폴리늄이다.

[0016] 바람직하게는, 음이온들 및 양이온들의 하기 조합들이 그룹 II 의 화합물들에 대해 사용된다: $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{BF}_4$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{BF}_4$, 메틸-이미다졸륨 BF_4 , N-에틸-N-메틸피롤리디늄 BF_4 , N-에틸-N-메틸피페리디늄 BF_4 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{PF}_6$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PF}_6$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{PF}_6$, 메틸이미다졸륨 PF_6 , N-에틸-N-메틸피롤리디늄 PF_6 , N-에틸-N-메틸피페리디늄 PF_6 .

[0017] 그룹 III 에 따른 다른 적합한 전도성 염들은, 0.4 nm 초과와, 바람직하게는 0.5 nm 의 반경을 갖는 음이온, 및 0.3 nm 초과와, 바람직하게는 0.4 nm 의 반경을 갖는 양이온을 갖는다.

[0018] 그룹 III 염들의 바람직한 화합물들은, $[\text{PF}_x\text{R}_{6-x}]^-$ (여기서 $1 \leq x \leq 5$ 이고, R 은 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , 또는 C_6F_{13} 임), $[\text{OCOR}_8]^-$, $[\text{OSO}_2\text{R}_8]^-$, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_8)(\text{SO}_2\text{R}_9)]^-$ 으로부터 선택된 음이온을 포함하고, 여기서 R_8 및 R_9 는, 서로 독립적으로 탄소 원자 1개 이상을 갖고 부분적으로 또는 전체적으로 불소화될 수도 있는 알킬기이다. R_8 및 R_9 는 동일한 것이 바람직하다. 특히 바람직한 음이온들은 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ 이다.

[0019] 또한, $[NR_{10}R_{11}R_{12}R_{13}]^+$, $[PR_{10}R_{11}R_{12}R_{13}]^+$,



[0021] 으로부터 선택된 양이온을 포함하는 그룹 III 의 화합물들이 바람직하고,

[0022] 여기서 R_{10} 내지 R_{13} 은 서로 독립적으로 탄소 원자 1개 이상을 갖는 알킬기이고, R_{10} 내지 R_{13} 중 적어도 하나는 적어도 C_2 알킬기이고, R_{10} 내지 R_{13} 의 단일 CH_2 -기들이 헤테로 원자들에 의해 치환될 수도 있고, 바람직하게는 O, S 또는 NR_7 에 의해 치환될 수도 있고, 여기서 R_7 은 알킬이다. R_{10} 내지 R_{13} 이 동일한 것이 바람직하다.

R_{10} 내지 R_{13} 이 C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{13} 또는 C_8H_{17} 인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 양이온들은, 테트라부틸 암모늄, 트리헥실(테트라데실)포스포늄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 부틸-이미다졸륨, N-부틸-N-메틸피롤리디늄, N-부틸-N-메틸피페리디늄, N-(2-메톡시에틸)-N-메틸-피롤리디늄 및 N-(2-메톡시에틸)-N-메틸피페리디늄이다.

[0023] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 전도성 염들은 적어도 하나의 비양성자성 (aprotic) 용매에 용해된다. 적합한 용매들은, 니트릴, 카르복실산 에스테르, 카보네이트, 에테르 또는 이들의 혼합물들이다. 바람직한 용매들은, 아세트니트릴, 아디피노디니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 테트라히드로푸란, 2-메틸-테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 또는 이들의 혼합물들이다. 아세트니트릴, 디메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, γ -부티로락톤 및 이들의 혼합물들이 특히 바람직하다.

[0024] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 전도성 염들의 전체 양은 0.2 내지 4 mol/l 이고, 바람직하게는 0.3 내지 3 mol/l 이고, 특히 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mol/l 이다.

[0025] 본 발명의 전해질은, 리튬 이온 배터리들에서 통상적으로 사용되는 것들, 예컨대, 비닐렌 카보네이트 등과 같은, 유용한 첨가제들을 포함할 수도 있다.

[0026] 본 발명의 다른 실시형태들은, 본 발명의 전해질 시스템으로 모두 충전되며 또한 최신 재료들보다 더 높은 에너지 밀도를 나타내는, 전기화학 전지, 이중층 커패시터, 및 하이브리드 커패시터이다. 전기화학 전지들, 이중층 커패시터들, 및 하이브리드 커패시터들은 당업자에게 공지되어 있다 (예를 들어, The Ultracapacitor Opportunity Report, Menahem Anderman, Advanced Automotive Batteries, 2005).

[0027] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은, 타겟 수치들로서, 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) (Ohm) 을 측정하고 에너지 밀도 (Wh/kg) 를 측정하고 그리고 전력 밀도 (W/kg) 를 측정한 통계적 실험 설계에 기초하는, 전해질 시스템의 최적화 프로세스에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 실시형태는, 배터리들, 커패시터들 또는 염료 감응 태양 전지들과 같은 전기화학 및 전기광학 전지들에 대한, 청구범위에 따른 전해질 시스템의 이용이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은 유리상 탄소 작용 전극, 백금 카운터 전극 및 Ag/Ag^+ 기준 전극으로 셋업된 3개의 전극들 측정에서의 순환전압 측정의 결과를 나타낸다.

도 2 는 정격 용량 110F 를 갖는 시판되는 이중층 커패시터의 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) 의 진행을 나타낸다.

도 3 은 유리상 탄소 작용 전극, 백금 카운터 전극 및 Ag/Ag^+ 기준 전극으로 셋업된 3개의 전극들 측정에서의 순환전압전류도 측정의 결과를 나타낸다.

도 4 는 정격 용량 110F 를 갖는 시판되는 이중층 커패시터들의 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) 의 진행을 나타낸다.

도 5 는 실시예 4 의 결과를 도면의 형태로 나타낸다.

도 6 은 실시예 5 의 결과를 도면의 형태로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명에서 본질적인 전도성 염들은 공지된 것 및 시판되는 것 (예컨대, LiPF₆ 및 N(C₂H₅)₄BF₄ 는 Morita, Stella Hashimoto 및/또는 Honeywell 로부터 시판되고 있고, 실시예들에 사용되는 다양한 오늄 염들은 Merck KGaA 로부터 시판되고 있다) 중 어느 하나이거나 또는 당업자에게 공지된 방법들에 의해 합성될 수 있다. 선택된 (C₂F₅)₃PF₃계 이온 액체들의 합성은 EP 1 162 204 A1 및 EP 1178050 A2 에 기재되어 있다.

[0031] 상기에서 언급된 모든 애플리케이션들, 특허들 및 공보들의 전체 개시내용은 참조로서 본 명세서에 통합되어 있다. 상기 기재로부터, 당업자는 본 발명의 본질적인 특징을 용이하게 규명할 수 있고, 본 발명의 사상 및 범위로부터 이탈하지 않고서, 본 발명이 다양한 이용 및 조건에 적합하도록 본 발명의 다양한 변경물 및 변형물을 제작할 수 있다.

[0032] 하기 실시예들은 본 발명을 제한하지 않고서 본 발명을 예시한다. 실시예들은, 실시예들에서 사용되는 반응물들 및/또는 동작 조건들을, 일반적으로 또는 특징적으로 기재된 반응물들 및/또는 동작 조건들로 치환함으로써 유사한 성공이 반복될 수 있다.

[0033] **실험**

[0034] **비교예**

[0035] **A) 전도율**

[0036] 표 1 은 아세토니트릴 중의 N(C₂H₅)BF₄ (하기 내용 및 도면들에서는 또한 TEABF₄, Honeywell 이라 명명됨) (0.9M) 의 전도율을 나타낸다.

표 1

온도 [°C]	전도율 [mS/cm]
+ 25	52.8
+ 5	43.6
- 15	34.1
- 25	29.5
-35	25.0
-45	20.4

[0037]

[0038] **B) 전기화학 안정성/CV 측정**

[0039] 도 1 은 유리상 탄소 작용 전극, 백금 카운터 전극 및 Ag/Ag⁺ 기준 전극으로 셋업된 3개의 전극들 측정에서의 순환전압 측정의 결과를 나타낸다. 2개의 순환전압전류 측정들 (CV들) 이 각각 5 사이클들 및 스캔 속도 10 mV/s 에서 실시된다. CV1 은 스캔 속도 10 mV/s 에서 음의 분극 방향으로 기준에 대해 0V 에서 시작한다.

최종 전위 -2500 mV 대 Ag/Ag⁺ 가 선택된다. CV2 는 스캔 속도 10 mV/s 에서 양의 분극 방향으로 기준에 대해 0V 에서 시작한다. 최종 전위 +2500 mV 대 Ag/Ag⁺ 가 선택된다. 아세토니트릴 중의 N(C₂H₅)BF₄ 의 1M 용액이 전해질로서 사용된다. 도 1 은 각각의 경우에 있어서 제 3 사이클의 제 1 브랜치를 나타낸다.

[0040] **C) ESR 진행**

[0041] 도 2 는 정격 용량 110F 를 갖는 시판되는 이중층 커패시터의 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) 의 진행을 나타낸다. 아세토니트릴 중의 N(C₂H₅)BF₄ (표 3 의 그룹 q)) 의 1 M 용액이 전해질로서 사용된다. 충전 전위는 2.7 V 이다.

[0042] **실시예 1**

[0043] 표 2 및 표 3 은 본 발명의 전해질 시스템들이 실시예들 및 20°C에서 측정된 그들의 전도율을 나타낸다. 각각의 경우에 있어서, 염들의 전체 농도는 아세트니트릴 중의 1 mol/l 이다. 측정된 모든 전해질들은 10 ppm 미만의 수분 값 (Karl-Fisher 적정에 의해 측정됨) 을 가진다.

표 2

그룹	N(C ₂ H ₅) ₄ BF ₄ (Honeywell) mol-%	LiPF ₆ (Morita) mol-%	MOEMPL NTF (Merck KGaA) mol-%	PH ₃ T FAP (Merck KGaA) mol-%	전도율 (20°) [mS/cm]
a)			100		39.2
b)	20		80		39.6
c)		50	50		39.3
d)	20	50	30		37.3
e)			80	20	27.5
f)	20		60	20	28.5
g)		50	30	20	29.4
h)	20	50	10	20	26.4
i)	10	25	55	10	31.6
j)	1.5	25	63.5	10	32.3
k)	18.5	25	46.5	10	32.9
l)	10	3.75	76.25	10	33.2
m)	10	46.25	33.75	10	32.3
n)	10	25	63.5	1.5	33.6
o)	10	25	46.5	18.5	27.8

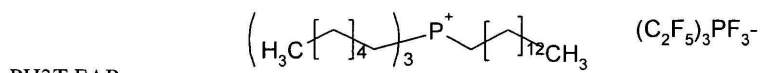
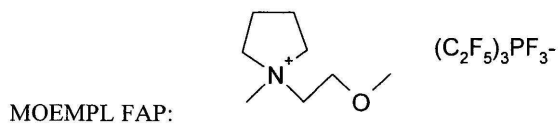
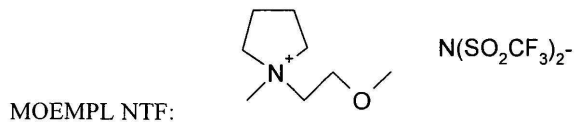
[0044]

표 3

그룹	N(C ₂ H ₅) ₄ BF ₄ mol-%	LiPF ₆ mol-%	MOEMPL FAP mol-%	PH ₃ T FAP mol-%	전도율 (20°) [mS/cm]
a)	31.7	31.7	31.7	5	35.8
b)	30	30	36.7	3.3	37.9
c)	35	28.3	28.3	8.3	35.7
d)	35	35	28.3	1.7	38.7
e)	33.3	33.3	33.3	-	40.2
f)	26.7	33.3	33.	6.7	36.4
g)	33.3	26.7	33.3	6.7	36.6
h)	28.3	35	28.3	8.3	35.3
i)	-	100	-	-	42.1
j)	90	-	-	10	38.1
k)	-	-	-	10	38.8
l)	-	95	-	5	42.3
m)	95	-	-	5	43.5
n)	50	50	-	-	38.2
o)	45	45	-	10	17.5
p)	47.5	47.5	-	5	30.5
q)	100	-	-	-	55.4

[0045]

[0046] 여기서,



[0047]

[0048] 실시예 2

[0049] 전기화학 안정성/CV 측정

[0050] 도 3 은 유리상 탄소 작용 전극, 백금 카운터 전극 및 Ag/Ag^+ 기준 전극으로 셋업된 3개의 전극들 측정에서의 순환전압전류도 측정의 결과를 나타낸다. 2개의 순환전압전류 측정들 (CV들) 이 각각 5 사이클들 및 스캔 속도 10 mV/s 에서 실시된다. CV1 은 스캔 속도 10 mV/s 에서 음의 분극 방향으로 기준에 대해 0V 에서 시작한다. 최종 전위 -2500 mV 대 Ag/Ag^+ 가 선택된다. CV2 는 스캔 속도 10 mV/s 에서 양의 분극 방향으로 기준에 대해 0V 에서 시작한다. 최종 전위 +2500 mV 대 Ag/Ag^+ 가 선택된다. 도 3 은 각각의 경우에 있어서 제 3 사이클의 제 1 브랜치를 나타낸다. 하기 전해질들이 사용된다: 아세토니트릴 중의 1M TEABF₄ (기준), 및 본 발명에 따른 전해질 시스템 (표 3 의 그룹 c 에 따른 조성물). 양의 (애노드) 방향에서 본 발명의 전해질 시스템과 기준 간의 현저한 차이는 없지만, 본 발명의 전해질 시스템은 음의 (캐소드) 방향에서 상당히 더 높은 전기화학 안정성을 나타낸다.

[0051] 실시예 3

[0052] 내부 손실 저항 ESR 의 비교

[0053] 도 4 는 정격 용량 110F 를 갖는 시판되는 이중층 커패시터들의 내부 손실 저항 ESR (Equivalent Series Resistance R_{ESR}) 의 진행을 나타낸다. 아세토니트릴 중의 본 발명의 전해질 시스템의 1M 용액 (표 3 의 그룹 e) 이 전해질로서 사용된다. 충전 전위의 종료는 2.7V 이다. 기준 시스템에 비교해서, (실시예 1c) ESR 은 현저하게 더 낮다. 이것은, 본 발명의 전해질 시스템의 전도율이, 기준 전해질의 55.4 mS/cm 보다 현저하게 더 낮은 40.2 mS/cm 이기 때문에 특히 주목할 만하다.

[0054] 실시예 4

[0055] 충전 전압을 증가시킬 때의 에너지 밀도

[0056] 본 발명의 전해질 시스템은 달성가능한 에너지 밀도와 관련하여 시판되는 110F 커패시터에서 시험된다. 이러한 목적을 위해, 시판되는 110F 커패시터는 본 발명의 전해질 시스템 (조성물: 표 3 의 그룹 h) 으로 충전되고, 순환된다. 충전 전압은 1000 사이클들 마다 2.5 V, 2.7 V, 2.9 V, 3.0 V, 3.1 V 로부터 3.2 V 까지 계속해서 증가된다. 충전 전압 2.5 V 에서, 기준 전해질이 비에너지 밀도 2.5 Wh/kg 에 도달하는 동안, 본 발명의 전해질 시스템은 이미 이 충전 전압 2.5 V 에서 에너지 밀도 3.8 Wh/kg 을 나타낸다. 심지어 충전 전압 3.2 V 에서도, 본 발명에 따른 커패시터는 파손되지 않는다. 이 시험 조건에서 측정된 에너지 밀도는 5.8 Wh/kg 이다. 도 5 는 이들 결과를 도면의 형태로 나타낸다.

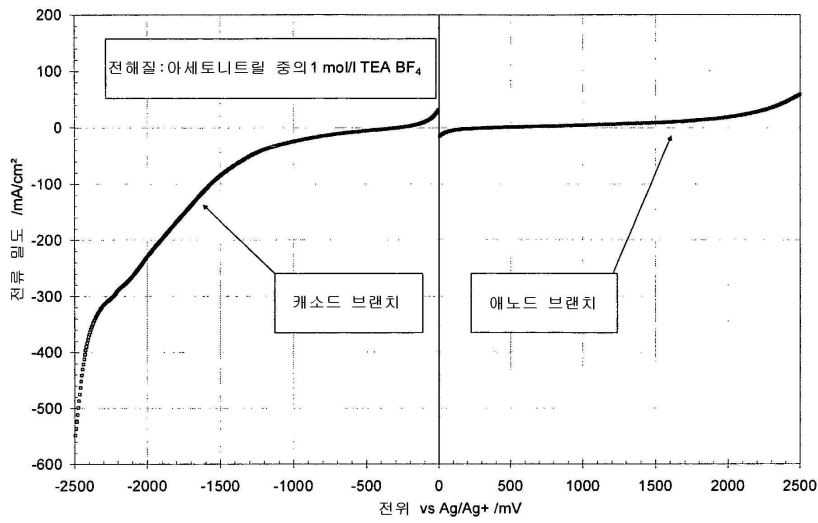
[0057] 실시예 5

[0058] 110F 이중층 커패시터의 장시간 사이클 시험들

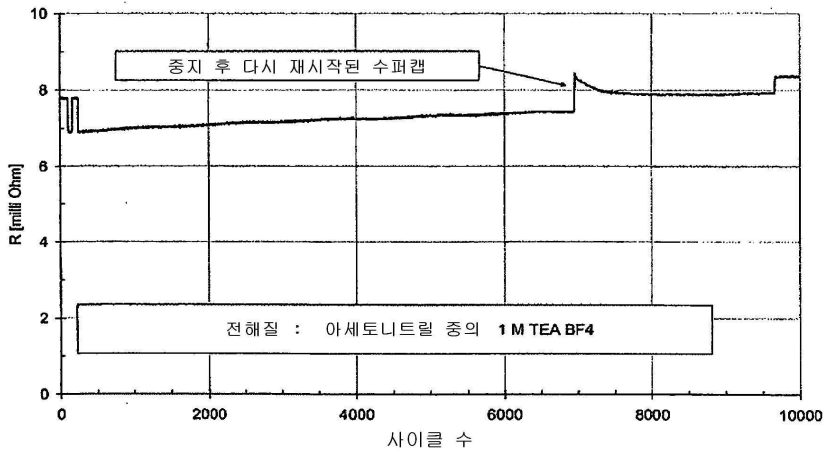
[0059] 시판되는 110F 커패시터가 본 발명의 전해질 시스템 (조성물: 아세토니트릴 중의 0.2 mol-% (N(C₂H₅)₄)BF₄, 0.75 mol-% MOEMPL FAP, 0.05 mol-% P₃HT FAP) 으로 충전되고, 수 100,000 사이클들 동안 3.0 V 순환된다. 300,000 사이클들을 초과한 후에도, 에너지 밀도가 파손되지 않는다. 도 6 은 이들 결과를 도면의 형태로 나타낸다.

도면

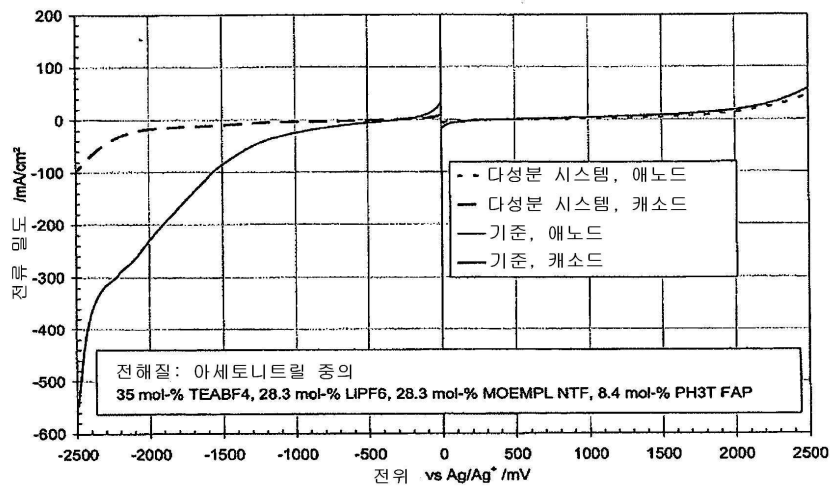
도면1



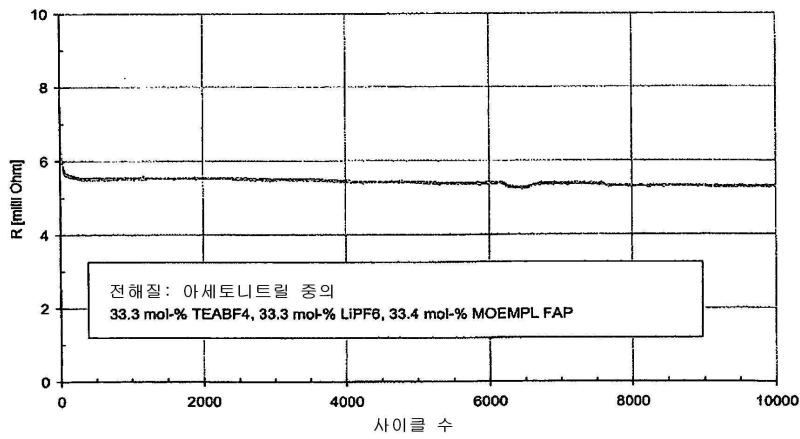
도면2



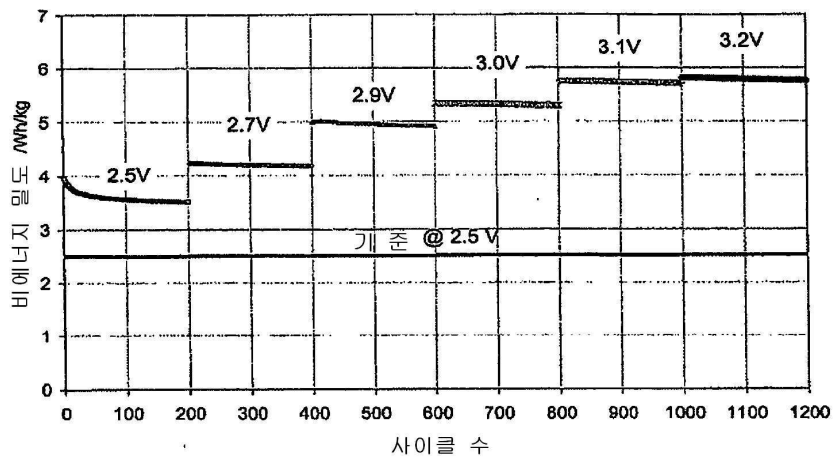
도면3



도면4



도면5



도면6

