



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0074212
(43) 공개일자 2018년07월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) H01G 11/56 (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07F 7/0854 (2013.01)
C07F 7/085 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0178074
(22) 출원일자 2016년12월23일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
주식회사 이온스텝
경기도 안산시 단원구 연수원로 104-14 ,203,204
호(원곡동, 안산정보산업진흥센터)</p> <p>(72) 발명자
최호석
대전광역시 유성구 배울1로 147, 203동 403호 (용
산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)
이원실
대전광역시 동구 대전로340번길 20, 103동 804호
(대성동, 삼익세라믹아파트)</p> <p>(74) 대리인
김원준</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

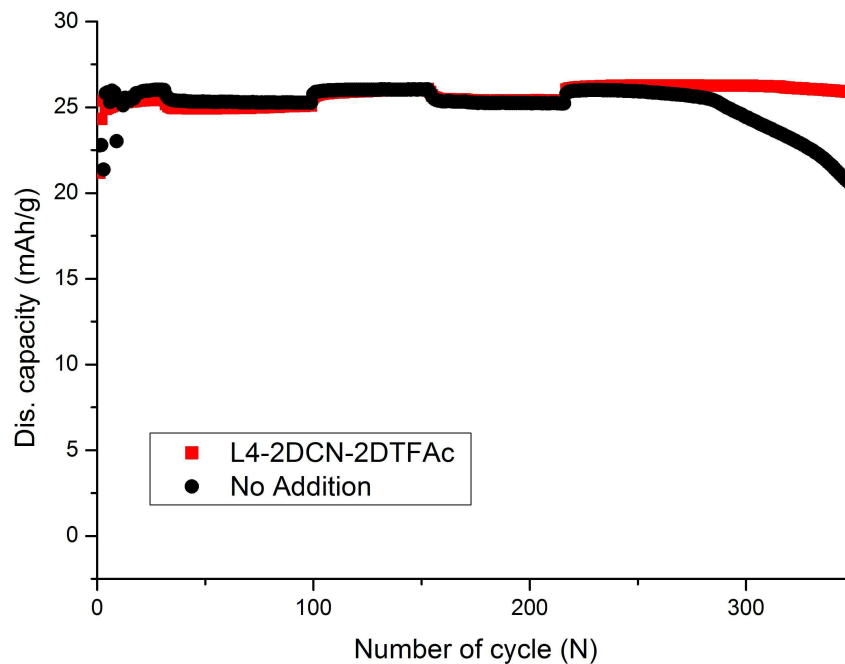
(54) 발명의 명칭 음이온 수용체와 이를 포함한 전해질 및 상기 전해질을 이용한 리튬이온전지와 리튬이온캐패시터

(57) 요약

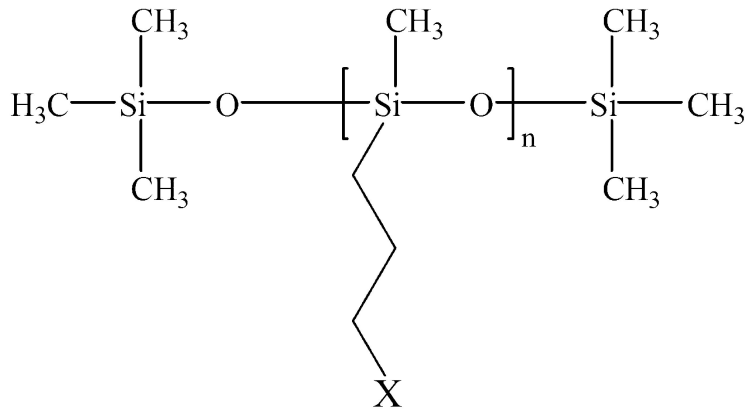
본 발명은 양이온 운반율이 높고 리튬이온전지 또는 리튬이온캐패시터에 적용하였을 때 수명을 향상시킬 수 있는 신규한 음이온 수용체와 이를 포함하는 전해질 및 상기 전해질을 이용하여 제조된 리튬이온전지와 리튬이온캐패시터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



이때, n 은 1에서 50까지의 정수이며, X 는 $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{NR}_3\text{R}_4$, $-\text{Ph}(-(\text{m})-\text{R}_5)$ 및 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{CH}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상으로, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, CN, F 또는 Cl이고 양쪽 모두 수소원자가 되지는 않으며; R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 또는 $-\text{SO}_2\text{CN}$ 이고, 양쪽 모두 수소원자가 되지는 않으며; R_5 는 수소원자, F, Cl 또는 Br이며; y 는 0에서 20까지의 정수이다.

(52) CPC특허분류

C07F 7/0852 (2013.01)

C07F 7/0856 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/056 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0353159

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 산학협력 기술개발사업(일반 첫걸음)

연구과제명 리튬이차전지의 성능향상을 위한 전해질 첨가제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

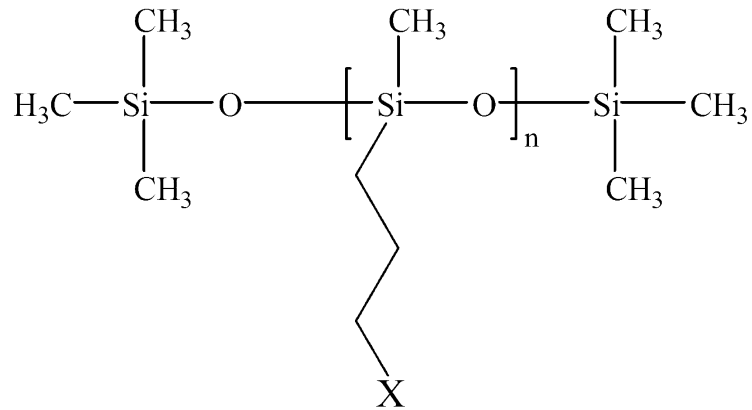
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



이때, n 은 1에서 50까지의 정수이며,

X 는 $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{NR}_3\text{R}_4$, $-\text{Ph}(-(\text{m})-\text{R}_5)$ 및 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{CH}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상으로,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, CN, F 또는 Cl이고 양쪽 모두 수소원자가 되지는 않으며;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 또는 $-\text{SO}_2\text{CN}$ 이고, 양쪽 모두 수소원자가 되지는 않으며;

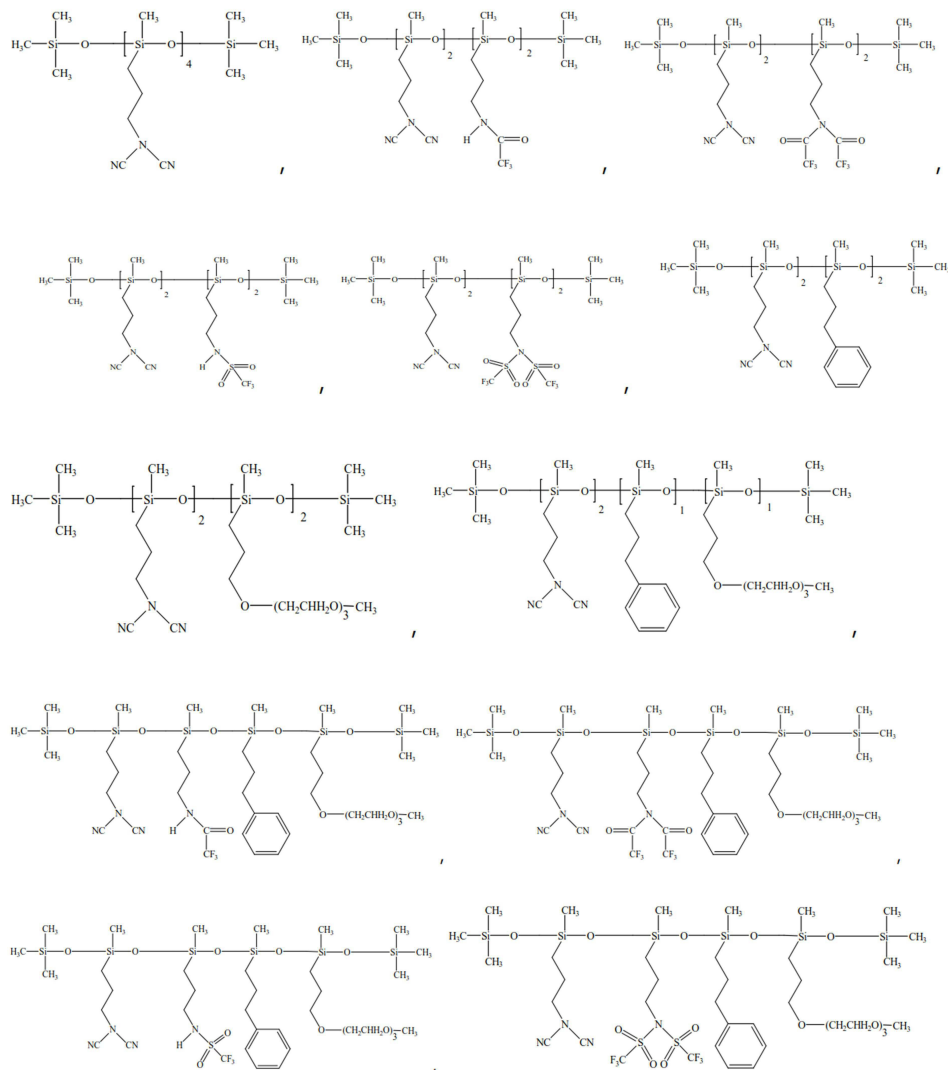
R_5 는 수소원자, F, Cl 또는 Br이며;

y 는 0에서 20까지의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.



청구항 3

제 1 항의 화합물을 포함하는 전해질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 총 전해질 중 0.01~40중량%가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 5

제 3 항 내지 제 4 항에 있어서,

상기 전해질은 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질인 것으로 특징으로 하는 전해질.

청구항 6

제 3 항의 전해질을 사용하여 제조된 리튬이온전지.

청구항 7

제 3 항의 전해질을 사용하여 제조된 리튬이온캐패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 음이온 수용체와 이를 포함하는 전해질 및 상기 전해질을 이용하여 제조된 리튬이온전지와 리튬이온캐패시터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양이온 운반율이 높고 리튬이온전지 또는 리튬이온캐패시터에 적용하였을 때 내구성을 향상시킬 수 있는 음이온 수용체와 이를 포함하는 전해질 및 상기 전해질을 이용하여 제조된 리튬이온전지와 리튬이온캐패시터에 관한 것이다.

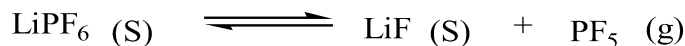
배경 기술

[0002] 최근 지구의 온난화와 화석연료의 고갈에 따라 무공해 친환경적인 전기자동차의 개발과 스마트폰 등 다양한 용도가 복합된 정보통신기기 및 전자제품에 대한 동력원으로서 고출력·고용량의 전력저장 장치에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 대응한 시도의 일환으로 동력원으로서 리튬이차전지와 전기 이중층 캐패시터를 조합하여 높은 에너지 밀도와 출력 특성을 갖는 새로운 개념의 전기화학 캐패시터로서 리튬이온캐패시터에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이들 동력원의 성능을 좌우하는 부품 소재 중 전해질은 전극의 성능에 아주 큰 영향을 미치며, 종래의 이차전지에서 사용되는 전해액을 그대로 사용하는 경우 충방전이 반복됨에 따라 전극과 전해액의 열화에 의해 전기화학적 안정성이 급격히 떨어지는 문제가 있다. 이러한 종래기술에 의한 전해질의 문제점을 극복하고자 음이온 수용체를 이용한 전해질이 주목을 받고 있다.

[0004] 음이온 수용체들은 전자가 부족한 원자(N, B)를 갖는 화합물로서 루이스 산-염의 상호작용에 의해 음이온의 안정성을 향상시킨다. 음이온 수용체는 전자가 풍부한 음이온을 주변에 배위시킴으로써 음이온과 리튬 양이온이 이온쌍으로 결합하는 것을 방해하므로 리튬 양이온의 이동을 수월하게 한다. 음이온 수용체로 알려진 첫 번째 화합물은 환형 또는 선형 아미드로 구성된 아자-에테르로, 화합물 중 아민기의 질소 원자에 퍼플루오로알킬술폰닐 치환체를 도입하여 질소 원자를 전자가 결핍된 상태로 만들어 줌으로써 쿨롱 인력을 통해 전자가 풍부한 음이온과 상호작용을 할 수 있도록 한 것이다(J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3825, J. Electrochem. Soc., 146 (2000) 9).

[0005] 그러나 상기 아자-에테르는 전형적인 비수성 전해질로, 극성 용매에 대한 용해도가 낮고, 상기 아자-에테르에 LiCl 염을 첨가하여 제조한 전해질의 전기화학적 안정창(Electrochemical stability window)이 상용되는 양극 물질에 대해 요구되는 4.0V를 충족시키지 못할 뿐아니라 LiPF₆의 존재 시 화합물이 불안정하다는 것이 발견되었다(J. Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) A 248). 즉 LiPF₆는 상온에서 하기 반응식에 의해 고체인 LiF 및 기체인 PF₅와 함께 평형을 이루는데, PF₅는 기체이기 때문에 하기 반응식에서의 평형이 PF₅가 생성되는 쪽으로 기울게 된다.



[0006]

[0007] 강한 루이스 산인 PF₅는 비수계 용매에서 전자쌍을 공격하여 개환 중합을 유도하거나 산소 또는 질소와 같이 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 포함하는 결합(ex. 에테르 결합)을 끊는 등 일련의 반응을 개시하는 경향이 있다. 아자-에테르 역시 전자밀도가 크기 때문에 PF₅의 즉각적인 공격을 받으므로 LiPF₆의 존재 시 불안정한 원인이 된다(J. Power Sources, 104 (2002) 260).

[0008] 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여 본 발명의 발명자는 한국공개특허공보 제2008-0023294호에 신규의 음이온 수용체와 이를 함유하는 전해질을 제안하였다. 상기 음이온 수용체를 포함하여 제조한 고분자 전해질은 음이온 수용체가 포함되지 않은 고분자 전해질에 비하여 이온 전도도가 크게 증가하였다. 그러나 리튬이온전지에

되지는 않으며; R_5 는 수소원자, F, Cl 또는 Br이며; y는 0에서 20까지의 정수이다.

- [0017] 상기 화학식 1의 화합물에서 X가 $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$, $-Ph(-(m)-R_5)$ 및 $-O-(CH_2CH_2O)_y-CH_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 둘 이상일 수 있다는 것은, 예를 들면 실시예 2 내지 실시예 12의 화합물과 같이 화학식 1의 화합물 내에서 상기 군에 속한 둘 이상의 X가 동시에 존재할 수 있음을 의미한다. 이하, 실시예 2 내지 실시예 12의 화합물에 대한 분자식에서 둘 이상의 X의 순서는 임의로 기재한 것이며, 절대적인 순서를 의미하지 않고 다만 분자식 내에 포함된 각각의 치환체의 숫자만을 의미한다.
- [0018] 상기 화학식 1의 화합물의 예시로서 실시예에 다수의 화합물에 대해 제조방법을 포함하여 예시하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 실시예에 기재된 화합물의 제조방법을 참조하여 해당 화합물을 제조하는 것은 용이할 것이다.
- [0019] 상기 화합물들은 치환체들이 전자를 끌어당기는 작용기(electron withdrawing group)로서, N나 벤젠고리에 전자가 부족하여 부분적인 양이온의 특성을 갖도록 고안되었기 때문에 음이온이 주변에 배위됨으로써 음이온을 수용하는 음이온 수용체로 작용할 수 있다. 또한 전자가 결핍된 아민기의 질소원자를 탄화수소 사슬의 말단에 위치하도록 하여, 결합체 중간에 전자쌍이 풍부한 원자가 있을 경우의 PF_5 와의 반응에 의한 불안정성을 낮추고, 사슬형 구조로 인한 입체장애를 해소할 수 있으며 질소의 중심부가 더욱 노출되어 부피가 큰 음이온이 쉽게 접근 가능하여 음이온 수용체로서의 효율성과 함께 화학적인 안정성이 높다.
- [0020] 본 발명은 또한 상기 화합물을 포함하는 전해질에 관한 것이다. 상기과 같은 본 발명의 화합물의 특징으로 인하여 본 발명의 화합물은 전해질로 적용하였을 때 양이온의 이동을 용이하게 하여 이온전도도가 높기 때문에 우수한 전해질 특성을 갖게 된다.
- [0021] 이때, 상기 전해질에는 총 전해질 중 0.01~40 중량%의 화학식 1의 화합물이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 화학식 1의 화합물이 너무 적은 경우에는 당연히 음이온 수용체로서의 효과가 미미하며, 전해질 구성을 위한 다른 성분의 함유량을 감안하면 40 중량%이하인 것이 좋다.
- [0022] 제조되는 전해질의 성상은 액체 전해질, 그 중에서도 비수계 액체 전해질, 겔형 고분자 전해질 또는 고체 고분자 전해질일 수 있다.
- [0023] 보다 구체적으로 본 발명의 전해질의 일 실시예는,
- [0024] (i) 상기 화학식 1의 음이온 수용체;
- [0025] (ii) 비수계 용매; 및
- [0026] (iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질로 이루어진 비수계 액체 전해질일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 일 실시예는,
- [0028] (i) 상기 화학식 1의 음이온 수용체;
- [0029] (ii) 고분자 지지체;
- [0030] (iii) 비수계 용매; 및
- [0031] (iv) 알칼리 금속이온 함유물질로 이루어진 겔형 고분자 전해질일 수 있다.
- [0032] 그리고 본 발명의 또 다른 일 실시예는,
- [0033] (i) 상기 화학식 1의 음이온 수용체;
- [0034] (ii) 망상형, 빗살형 및 분지형 고분자 화합물 중에서 선택되는 고분자 화합물 또는 가교 가능한 고분자 화합물; 및
- [0035] (iii) 알칼리 금속 이온 함유 물질로 이루어진 고체 고분자 전해질일 수 있다.
- [0036] 그러나 상기과 같은 전해질은 예시에 불과하여 전해질을 구성하는 비수계 용매나 알칼리 금속 이온, 고분자 지지체 등의 첨가제 등 구체적인 성분은 종래 전해질의 제조분야에서 널리 알려져 있는 것으로, 당업자라면 적절히 선택하여 사용할 수 있을 것이다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상기 전해질을 사용하여 제조된 이온전지와 리튬이온캐패시터를 제공한다. 통상의 이온전지

및 리튬이온캐패시터에서 사용되는 구성 및 제조 방법에 본 발명의 전해질을 적용하여 상기 이온전지와 리튬이온캐패시터를 구성하는 것은 당업자에게는 용이할 것이므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

발명의 효과

[0038] 이상과 같이 본 발명의 음이온 수용체에 의하면 전자를 끄는 작용기로 치환된 아민기 또는 고리 내의 질소원자가 구조 내에 포함되어 있어 음이온 수용력이 높아, 전해질로 적용하였을 때 이온전도도 및 양이온 운반율이 매우 높기 때문에 전지의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0039] 또한 본 발명의 음이온 수용체는 안정성이 우수하여 이온전지에 적용하였을 때 리튬 사이클링 성능 및 효율이 향상되어 충방전이 반복되어도 전지의 효율이 저하되지 않아 내구성이 우수한 전지의 제조에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

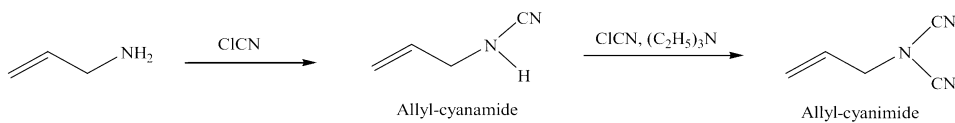
[0040] 도 1은 본 발명의 음이온 수용체를 포함하는 전해질을 이용한 리튬이온전지의 리튬 사이클링 성능을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0042] [실시예]

[0043] **제조예 1 : 알릴 시안이미드의 제조**



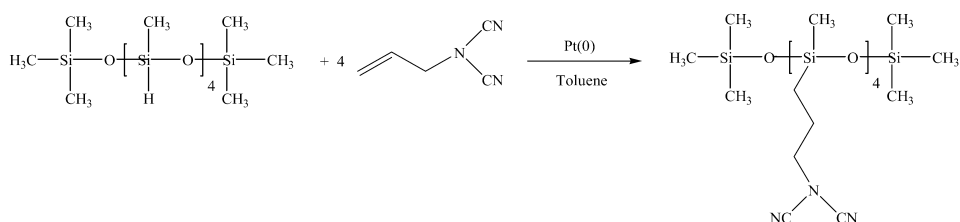
[0044]

[0045] 염화시아민(86g, 1.4mol)을 -10℃로 냉각시킨 무수에테르 150ml에 녹인 후, 200ml의 무수에테르에 녹인 알릴아민(57.1g, 1.0mol) 용액을 -5℃ 이하의 온도를 유지하면서 2시간 동안 가하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 상온을 유지하여 생성된 흰색 침전물을 여과하고 100ml의 무수에테르로 1회, 75ml의 무수에테르로 2회 세척하였다.

[0046] 여과액에, -15℃로 냉각시킨 무수에테르 150ml에 녹인 염화시아민(30.7g, 0.5mol) 용액을 교반하면서 적가하였다. 동시에 150ml의 무수에테르에 녹인 트리에틸아민(50.6g, 0.5mol)을 -10℃가 초과되지 않도록 온도를 유지하면서 가하였다. 첨가가 끝난 후 15분 동안 추가로 교반과 냉각을 지속시킨 후 반응 혼합물의 온도를 +10℃가 되도록 올렸다. 생성된 침전물을 여과한 후 100ml의 무수에테르로 1회, 75ml의 무수에테르로 2회 세척하였다. 에테르 용액을 증발시킨 후 잔류물을 15cm의 비그레스 칼럼으로 질소분위기에서 감압 하에 분별증류하였다. 순수한 생성물을 얻기 위하여 비그레스 칼럼으로 한번 더 증류하여 생성물인 알릴 시안이미드(Allyl cyanamide)를 얻었다.

[0047] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 4.02(m, 2H), 5.25(m, 2H), 6.63(m, 1H).

[0048] **실시예 1 : L_4 -4DCN의 제조**

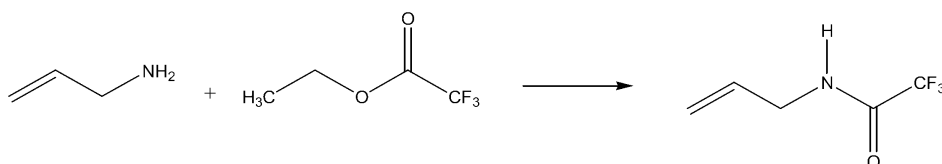


[0049]

[0050] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS, trimethylsilyl terminated, Mw ca.390)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 제조예 1에서 제조한 알릴 시안이미드(5.36g, 0.05mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-4DCN을 얻었다.

[0051] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.46-0.51(m, 4H), 1.49-1.54(m, 4H), 3.13-3.15(m, 4H).

[0052] **제조예 2 : 알릴 트리플루오로아세트아미드(Ally-TFAc)의 제조**

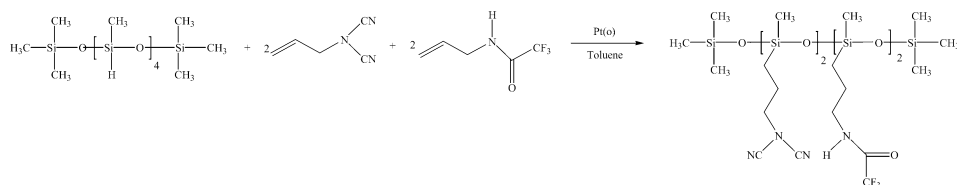


[0053]

[0054] THF(테트라하이드로퓨란)에 에틸 트리플루오로아세테이트(5.38g, 0.0378mol)를 녹인 용액에 알릴아민(1.9g, 0.0334mol)을 상온 질소분위기에서 천천히 적가한 후 반응 혼합물이 상온이 될 때까지 교반하였다. 그 후 THF를 감압 증발시켜 생성물 알릴 트리플루오로아세트아미드(Ally-TFAc)를 얻었다.

[0055] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 3.9(m, 2H), 4.9(s-broad, 1H), 5.35(m, 1H), 5.9(m, 1H), 6.48(m, 1H) IR: ν N-H 3315 cm⁻¹.

[0056] **실시예 2 : L₄-2DCN-2TFAc의 제조**

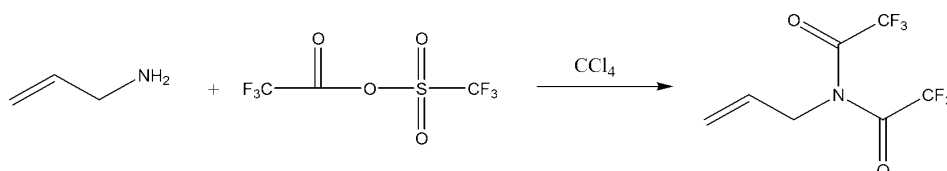


[0057]

[0058] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(2.68g, 0.025mol) 및 알릴 트리플루오로아세트아미드(3.83g, 0.025mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-2DCN-2TFAc을 얻었다.

[0059] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.47-1.53(m, 4H), 3.12-3.15(m, 4H), 4.8(s-broad, 1H).

[0060] **제조예 3 : 알릴-DTFAc의 제조**

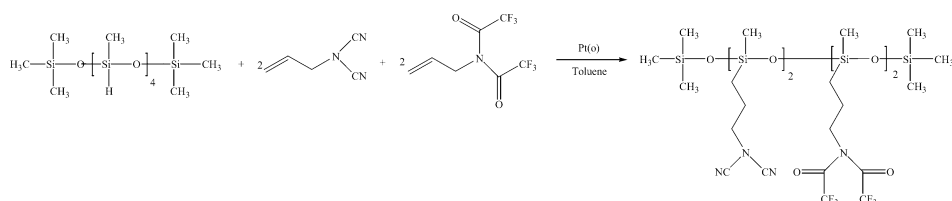


[0061]

[0062] 알릴아민(0.119g, 2.08mmol)과 무수 트리플루오로메탄설포닐 트리플루오로아세테이트(0.49mL, 3.2mmol) 및 3mL의 사염화탄소에 녹인 2,6-디-터셔리-부틸-4-메틸-피리딘(0.637g, 3.11mmol)을 혼합하여 4시간 반응시켰다. 반응 후 피리디늄트리플레이트를 여과에 의해 제거하여 생성물 N-알릴-2,2,2-트리플루오로-N-트리플루오로아세틸-아세트아미드(N-allyl-2,2,2-trifluoro-N-trifluoroacetyl-acetamide, 알릴-DTFAc)를 얻었다.

[0063] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 4.0(m, 2H), 5.35(m, 2H), 6.43(m, 1H).

[0064] **실시예 3 : L_4 -2DCN-2DTFAC의 제조**

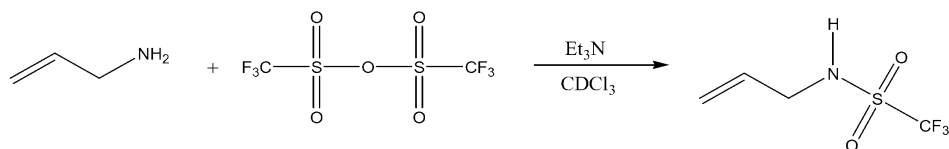


[0065]

[0066] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안아미드(2.68g, 0.025mol) 및 알릴-DTFAC(6.23g, 0.025mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L_4 -2DCN-2DTFAC을 얻었다.

[0067] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.01(s, 15H), 0.35-0.48(m, 4H), 1.43-1.51(m, 4H), 3.14-3.18(m, 4H).

[0068] **제조예 4 : 알릴-TFSA의 제조**

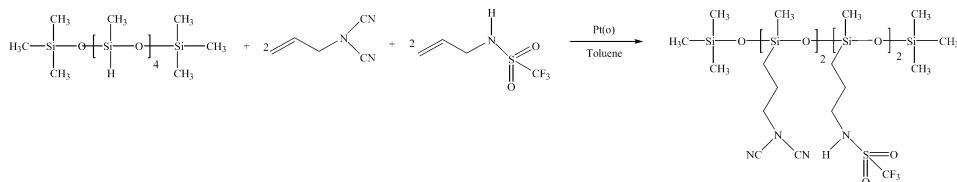


[0069]

[0070] 40ml 클로로포름에 알릴아민(1.0g, 17.5mmol)과 트리에틸아민(2.0g, 20 mmol)을 -40℃에서 혼합한 혼합물에 5.0g의 무수 트리플루오로메탄설폰산(18mmol)을 질소분위기에서 적가하였다. 용액을 실온에서 4시간 동안 교반하고 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 남은 점성 액체를 4M NaOH 30ml에 용해시켜 클로로포름 25ml로 3회 세척하고 수용성분을 HCl로 중화시킨 후, 다시 클로로포름 30ml로 3회 세척하였다. 이후, 유기 추출물을 무수 MgSO_4 로 건조시켜 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물 알릴 트리플루오로메탄설폰아미드 (Allyl trifluoromethane sulfonamide: 알릴-TFSA)를 얻었다.

[0071] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 3.85(m, 2H), 4.87(s-broad, 1H), 5.25(m, 1H), 5.88(m, 1H), 6.38(m, 1H).

[0072] **실시예 4 : L_4 -2DCN-2TFSA의 제조**

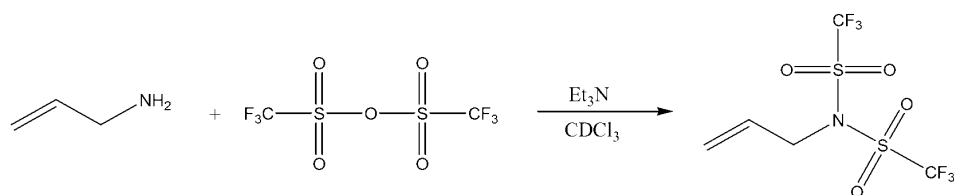


[0073]

[0074] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안아미드(2.68g, 0.025mol) 및 알릴-TFSA(4.73g, 0.025mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L_4 -2DCN-2TFSA을 얻었다.

[0075] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): ppm 0.00(s, 15H), 0.42-0.49(m, 4H), 1.48-1.54(m, 4H), 3.11-3.16(m, 4H), 4.75(s-broad, 1H).

[0076] 제조예 5 : Allyl-DTFSI의 제조

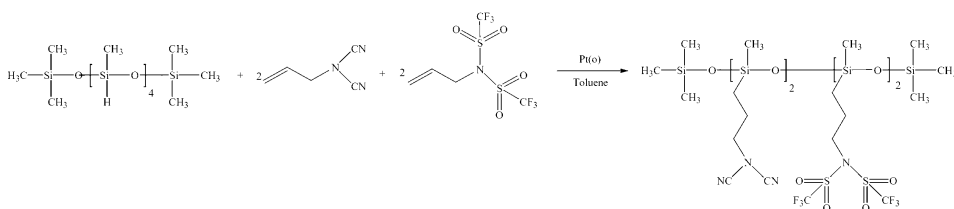


[0077]

[0078] 100ml 클로로포름에 알릴아민 14.2g과 트리에틸아민 24.3g을 -25℃에서 혼합한 혼합물에 62.1g의 무수 트리플루오로메탄설포산을 질소분위기에서 적가하였다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 증류수에 붓고, 유기층을 분리한 후 증류수로 3회 세척하였다. 그리고나서, 유기 추출물을 무수 MgSO₄로 건조하여 여과하였다. 진공 하에서 클로로포름을 제거하여 생성물인 알릴 디플루오로메탄설포나이드(Allyl-di-trifluoromethanesulfonylimide: Allyl-DTFSI)를 얻었다.

[0079] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 4.1(m, 2H), 5.38(m, 2H), 6.44(m, 1H).

[0080] 실시예 5 : L₄-2DCN-2DTFSI의 제조

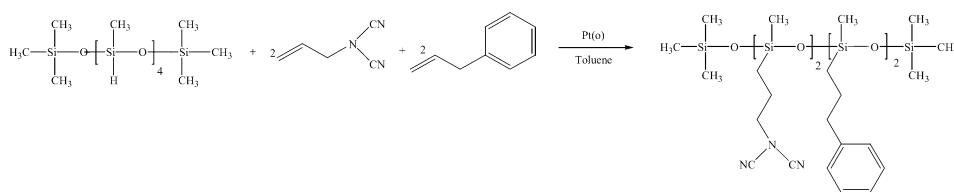


[0081]

[0082] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물 (Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(2.68g, 0.025mol) 및 알릴-DTFSI(8.03g, 0.025mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-2DCN-2DTFSI를 얻었다.

[0083] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H).

[0084] 실시예 6 : L₄-2DCN-2B의 제조

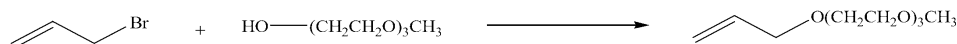


[0085]

[0086] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드 (2.68g, 0.025mol) 및 알릴-벤젠(2.95g, 0.025mol)을 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-2DCN-2B를 얻었다.

[0087] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 7.05-7.34(5H).

[0088] 제조예 6 : Allyl-TEGMAe의 제조

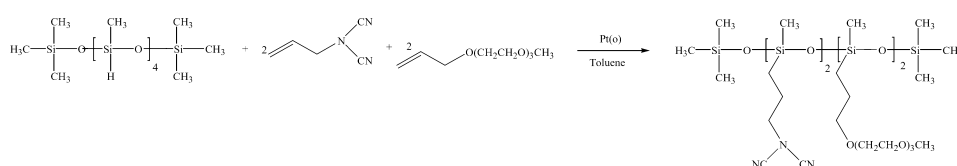


[0089]

[0090] 무수 THF 500ml에 NaOH 6.0g 및 트리(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르 (TEGMe, Mw=164.2)를 넣고 질소분위기 하에서 중합 억제제로 염화제이구리를 소량 첨가한 후, 알릴브로마이드 18.2g을 적가하고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료되면 여분의 NaOH와 생성된 NaBr을 여과하고 THF를 감압 하에서 증발시킨 후, 남은 반응물을 클로로포름 또는 메틸렌클로라이드에 녹여서 5 중량%의 NaOH 수용액으로 3회에 걸쳐 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시키고 진공 건조하여 알릴 트리(에틸렌 글리콜)모노메틸 모노알릴 에테르(Allyl-TEGMAe)를 제조하였다.

[0091] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 5.25(m, 2H).

[0092] 실시예 7 : L₄-2DCN-2TEGMAe의 제조

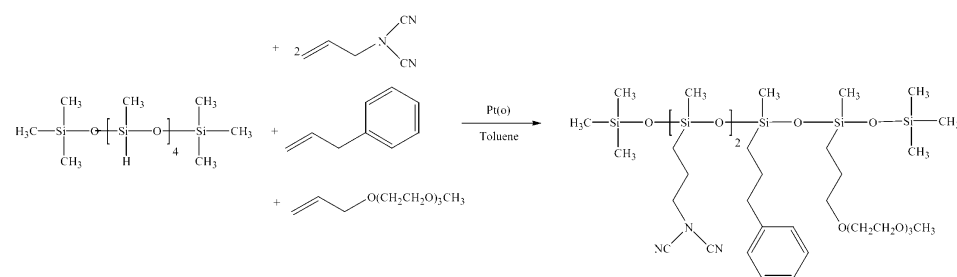


[0093]

[0094] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안아미드(2.68g, 0.025mol) 및 알릴-TEGMAe(5.10g, 0.025mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-2DCN-2TEGMAe을 얻었다.

[0095] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 5.25(m, 2H).

[0096] 실시예 8 : L₄-2DCN-B-TEGMAe의 제조

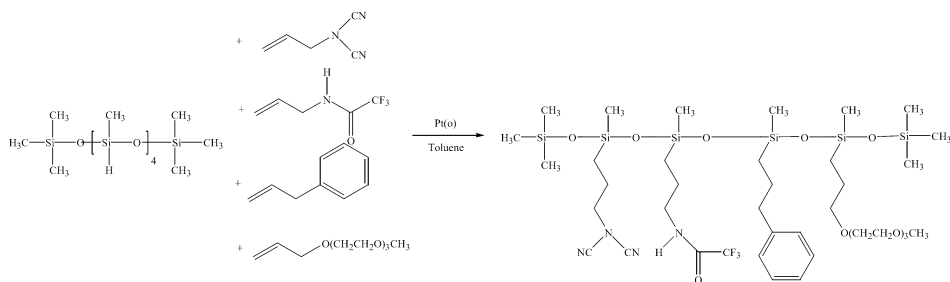


[0097]

[0098] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안아미드(2.68g, 0.025mol), 알릴-벤젠(1.48g, 0.0125mol) 및 알릴-TEGMAe(2.55g, 0.0125mol)를 50ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-2DCN-B-TEGMAe을 얻었다.

[0099] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 5.25(m, 2H), 7.05-7.34(5H).

[0100] 실시예 9 : L₄-DCN-TFAC-B-TEGMAe의 제조

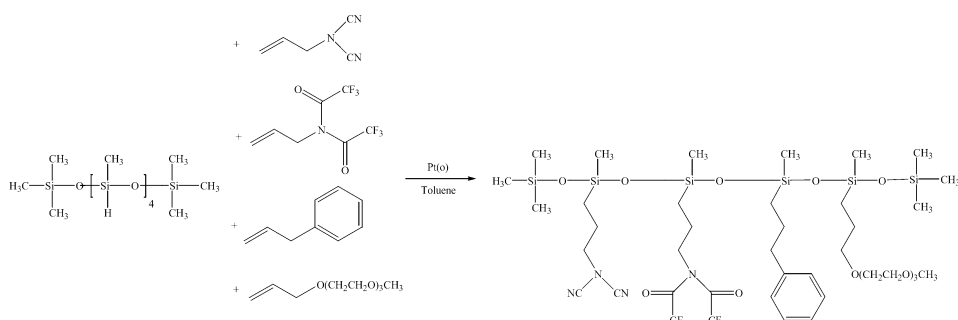


[0101]

[0102] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(1.34g, 0.0125mol), 알릴-TFAC 1.91g, 0.0125mol), 알릴-벤젠(1.48g, 0.0125mol) 및 알릴-TEGMAe(2.55g, 0.0125mol)를 50 ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-DCN-TFAC-B-TEGMAe을 얻었다.

[0103] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 4.75(s-broad, 1H), 5.25(m, 2H), 7.05-7.34(5H).

[0104] 실시예 10 : L₄-DCN-DTFAC-B-TEGMAe의 제조

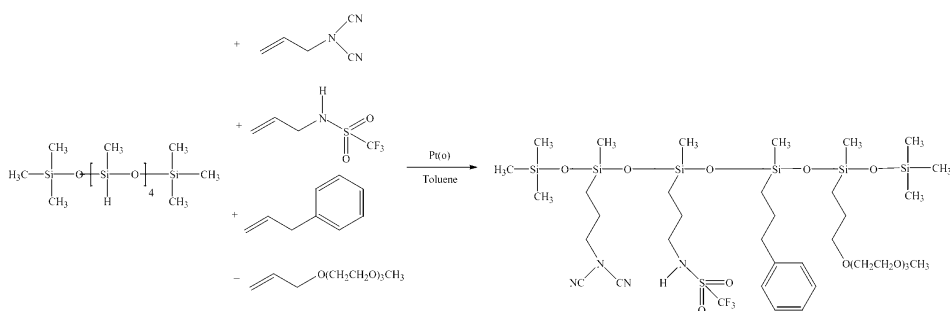


[0105]

[0106] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(1.34g, 0.0125mol), 알릴-DTFAC(3.11g, 0.0125mol), 알릴-벤젠(1.48g, 0.0125mol) 및 알릴-TEGMAe(2.55g, 0.0125mol)를 50 ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-DCN-DTFAC-B-TEGMAe을 얻었다.

[0107] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 5.25(m, 2H), 7.05-7.34(5H).

[0108] 실시예 11 : L₄-DCN-TFSA-B-TEGMAe의 제조

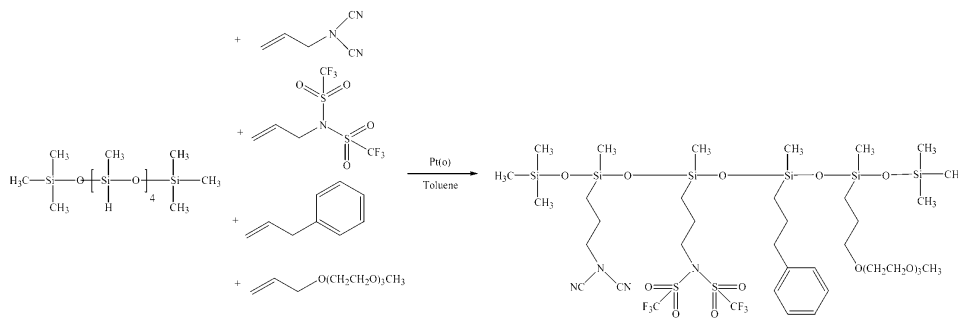


[0109]

[0110] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(1.34g, 0.0125mol), 알릴-TFSA(2.36g, 0.0125mol), 알릴-벤젠(1.48g, 0.0125mol) 및 알릴-TEGMAe(2.55g, 0.0125mol)를 50 ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-DCN-TFSA-B-TEGMAe을 얻었다.

[0111] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 4.75(s-broad, 1H), 5.25(m, 2H), 7.05-7.34(5H).

[0112] **실시예 12 : L₄-DCN-TFSI-B-TEGMAe의 제조**



[0113]

[0114] 트리메틸시릴기로 마감된 폴리메틸하이드로실록산(PMHS)(4.8g, 0.0125mol)을 50ml 톨루엔에 녹인 후, Pt(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착화합물(Pt(0))을 0.03ml 넣고 알릴 시안이미드(1.34g, 0.0125mol), 알릴-DTFSI(4.01g, 0.0125mol), 알릴-벤젠(1.48g, 0.0125mol) 및 알릴-TEGMAe(2.55g, 0.0125mol)를 50 ml 톨루엔에 녹여 적가하였다. 질소분위기 하에서 65℃로 8시간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음, 활성탄을 첨가하여 교반하고 여과한 후 톨루엔을 감압 증발시켜 생성물 L₄-DCN-TFSI-B-TEGMAe을 얻었다.

[0115] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): ppm 0.00(s, 15H), 0.43-0.50(m, 4H), 1.41-1.55(m, 4H), 3.12-3.18(m, 4H), 3.37(s, 3H), 3.54-3.67(m, 12H), 4.02(d, 2H), 5.25(m, 2H), 7.05-7.34(5H).

[0116] **실시예 13 : 음이온 수용체를 포함하는 고체 고분자 전해질 박막의 제조**

[0117] 실시예 2에서 제조한 음이온 수용체 L₄-2DCN-2TFAC 3.0g을 가교제인 비스페놀 A 에폭시레이트 디메타아크릴레이트(Aldrich, Mw=1,700, "BIS-15m", 2g), 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(Mw=300, "PEGDME 300", 5g) 및 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드(Li(CF₃SO₂)₂N, 0.3943g)와 혼합하였으며 이러한 혼합물의 조성을 하기 표 1에 나타내었다. 이 혼합물에 리튬 디메틸페닐 아세토페논(DMPA, 0.06g)을 첨가하고, 혼합물 용액을 전도성 유리 기판에 도포한 다음, 질소분위기 하에서 350 nm 파장의 자외선에 30분간 노출시켜 고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[0118] **비교예 1 : 음이온 수용체를 포함하지 않는 고분자 전해질 박막의 제조**

[0119] 하기 표 1에 기재된 조성에 의해 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 고체 고분자 전해질을 제조하였다.

표 1

	가교제	음이온 수용체	가소제	리튬염	개시제
	사용량	사용량	사용량	사용량	사용량
실시예 13	Bis-15m	L4-2DCN-2TFAC	PEGDME	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DMPA
	0.26g	0.26g	0.5g	0.3943g	0.075g
비교예 1	Bis-15m	-	PEGDME	Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	DMPA
	0.26g	-	0.5g	0.127g	0.075g

[0120]

[0121] 실시예 14 : 고분자 전해질 박막의 이온전도도 평가

[0122] 상기 실시예 13과 비교예 1에서 제조된 고분자 전해질 박막의 이온전도도를 하기의 방법으로 측정하였다.

[0123] 밴드형의 전도성 유리 기판 또는 리튬-구리 호일 위에 실시예 13 및 비교예 1의 방법에 의해 고분자 전해질 박막을 제조하고, 질소분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치형 전극간의 AC 임피던스를 측정하고, 측정값을 주파수 응답 분석기로 분석하여 복소 임피던스를 해석하는 방법으로 이온전도도를 평가하였다. 밴드형 전극은 폭 0.5-2mm 사이의 마스킹 테이프를 거리 0.5-2mm 정도의 간격으로 전도성 유리(ITO) 중앙에 부착하고 에칭 용액에 넣어 에칭시킨 다음, 세척 및 건조시켜 제조하여 사용하였다.

[0124] 표 2는 30℃에서의 이온전도도를 측정한 결과이다.

표 2

	이온전도도 σ (S/cm)
실시예 13	4.34×10^{-4}
비교예 1	3.22×10^{-5}

[0125]

[0126] 표 2에서 보이는 바와 같이 본 발명에 따른 음이온 수용체를 이용하여 제조된 고체 고분자 전해질 박막이 음이온 수용체를 포함하지 않고 제조된 고체 고분자 전해질 박막보다 월등히 높은 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있으며, 이를 채용한 전기화학적 전지 및 리튬이온캐패시터는 높은 효율을 가질 수 있다.

[0127] 실시예 15 : 음이온 수용체를 포함한 겔형 고분자 전해질을 사용한 리튬이온 폴리머전지의 제조

[0128] 실시예 2에서 제조한 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc(0.2g)을 가교제인 비스페놀 A 에폭시레이트 디아크릴레이트(Aldrich, Mw=688, "BIS-4", 0.133g), 유기용제 EC/DMC/DEC(1:1:1(v/v)), 1M $LiPF_6$ 함유, 0.667g) 및 t-부틸 퍼옥시피발레이트(LUPEROX 11M70, 0.004g)와 혼합하였다. 리튬 및 니켈 금속 사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리에틸렌 세퍼레이터를 끼워 봉합한 리튬이온 폴리머전지를 80℃에서 2시간 동안 오븐에 넣어 열경화시켜 전형적인 2-전극 전기화학적 전지를 제조하였다. 니켈금속이 작업전극(Working Electrode)으로 사용되었으며, 리튬 금속이 기준전극(Reference Electrode) 및 상대전극(Counter Electrode)으로 사용되었다. 전지는 글로브박스 내에서 조립되었으며, 금속이 라미네이트된 폴리에틸렌 백을 사용하여 진공 봉합하여 제조하였다.

[0129] 비교예 2 : 음이온 수용체를 포함하지 않은 겔형 고분자 전해질을 사용한 리튬이온 폴리머전지의 제조

[0130] 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 리튬이온 폴리머전지를 제조하였다.

[0131] 실시예 16 : 전기화학적 안정성 평가

[0132] 본 발명의 실시예 15 및 비교예 2에서 제조한 리튬이온 폴리머전지에 대해 Potentiostat(EG&G사, model 270 A)를 이용하여 순환전류전압법(Cyclic Voltammography) 및 전위주사법(Linear Sweep Voltammography)으로 전기화학적 안정성을 평가하였다. CV는 30℃의 온도에서 -0.5V ~ 6.0V의 범위에서 전위주사속도 5 mV/sec의 속도로 측정하였다. 비교예 2에 의한 리튬이온 폴리머전지의 경우 4.0V 부근의 전위에서 열화되는 것에 비하여, 음이온 수용체를 포함한 전해질을 사용하여 제조한 리튬이온 폴리머전지는 4.9V의 산화전위에도 열화없이 안정함을 나타내었으며, 작업전극에 대해 리튬의 가역적인 산화환원 반응을 나타내었다.

[0133] 실시예 17 : 음이온 수용체를 포함한 액체 전해질을 사용한 리튬이온전지 제조

[0134] 실시예 2에서 제조한 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc (0.01g)을 유기용제 EC(에틸렌카보네이트)/DMC(디메틸카보네이트)/EMC(디에틸카보네이트) (1:1:1(v/v)), 1M $LiPF_6$ 함유, 1.0g)와 혼합하였다. 드라이 룸(습도: 3% 이내)에서 $LiFePO_4$ 양극과 그라파이트 카본 음극 사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리프로필렌 세퍼레이터를 끼워 진공 봉합하여 리튬이온전지를 조립하였다. $LiFePO_4$ 양극은 94wt.%의 $LiPF_6$, 3wt.%의 아세틸렌블랙, 3wt.%의 폴

리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다.

[0135] **비교예 3 : 음이온 수용체를 포함하지 않은 액체 전해질을 사용한 리튬이온 전지 제조**

[0136] 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc을 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 17에서와 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0137] **실시예 18 : 리튬이온전지의 리튬 사이클링 성능 및 효율 실험**

[0138] 본 발명의 실시예 17 및 비교예 3에서 제조한 리튬이온전지의 리튬 사이클링 성능 및 효율을 충방전 실험장치(Maccor 4000)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 충전 및 방전은 0.2, 0.5, 1 C로 수행하였다. 리튬이온전지는 $LiFePO_4$ 상대전극에 대하여 0.6 mA/cm^2 (충전), 1.5 mA/cm^2 (방전)의 일정한 전류밀도로 3.0V와 4.2V 사이에서 충방전되었다.

[0139] 도 1은 상기 실험결과를 보여주는 그래프로, 본 발명의 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2DTFAc을 포함한 전해질을 사용한 리튬이온전지는 방전용량이 350사이클에 도달할 때까지 감소함이 없이 유지하였다. 그러나 음이온 수용체를 첨가하지 않은 전지의 용량은 250사이클부터 사이클이 진행됨에 따라 현저히 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 음이온 수용체의 전기화학적 안정성이 우수하며, 첨가에 의해 리튬이온전지의 성능이 향상됨을 보여준다.

[0140] **실시예 19 : 음이온 수용체를 포함한 전해액을 사용한 리튬이온캐패시터 셀의 제조**

[0141] 실시예 2에서 제조한 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc(0.007g)을 유기용제 EC/DMC/EMC(1:1:1(v/v)), 1M $LiPF_6$ 포함, 1.0g)와 혼합하여 전해액을 제조하였다. $Li_4Ti_5O_{12}$ 양극은 82.5wt.%의 $Li_4Ti_5O_{12}$, 10wt.%의 카본블랙(DB-100), 7.5wt.%의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다. 음극은 85wt.%의 활성화(activated) 카본, 10wt.%의 카본블랙(DB-100), 10wt.%의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)의 혼합물을 알루미늄 호일에 코팅하여 제조하였다. 드라이 룸(습도: 3% 이내)에서 $Li_4Ti_5O_{12}$ 양극과 활성화 카본 음극 사이에 상기의 혼합물 용액을 함침시킨 폴리프로필렌 분리막을 끼워 진공봉합하여 조립하였다.

[0142] **비교예 4 : 음이온 수용체를 포함하지 않은 전해액을 사용한 리튬이온캐패시터 셀의 제조**

[0143] 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc을 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 19에서와 동일한 방법으로 리튬이온캐패시터 셀을 제조하였다.

[0144] **실시예 20 : 리튬이온캐패시터 셀의 리튬 사이클링 성능 및 효율 시험**

[0145] 본 발명의 실시예 19 및 비교예 4에서 제조한 리튬이온캐패시터 셀의 리튬 사이클링 성능 및 효율은 충방전 실험장치(Maccor 4000)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 충전 및 방전은 0.2, 0.5, 1 C로 수행하였다. $Li_4Ti_5O_{12}$ 상대전극에 대하여 0.6 mA/cm^2 (충전), 1.5 mA/cm^2 (방전)의 일정한 전류밀도로 1.5V와 3.5V 사이에서 충방전되었다.

[0146] 본 발명의 음이온 수용체인 L_4 -2DCN-2TFAc을 포함한 전해액을 사용한 리튬이온캐패시터 셀이 포함하지 않은 전해액을 사용한 리튬이온캐패시터 셀보다 고용량을 나타내었으며 현저히 우수한 안정성을 나타내었다.

도면

도면1

