(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0086148
(43) 공개일자 2019년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0004327
(22) 출원일자 2018년01월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 29, 304동 904호(송도동, 송도풍림아이원3단지아파트)
장설희
충청남도 논산시 연무읍 안심로 139-1(연무행복마을아파트)
채범진
경기도 시흥시 은행로 93-1(은행동, 시흥은행 대우 푸르지오아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **피롤리디늄 양이온을 이용한 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매 및 이를 이용한 고체전해질의 합성방법**

(57) 요 약

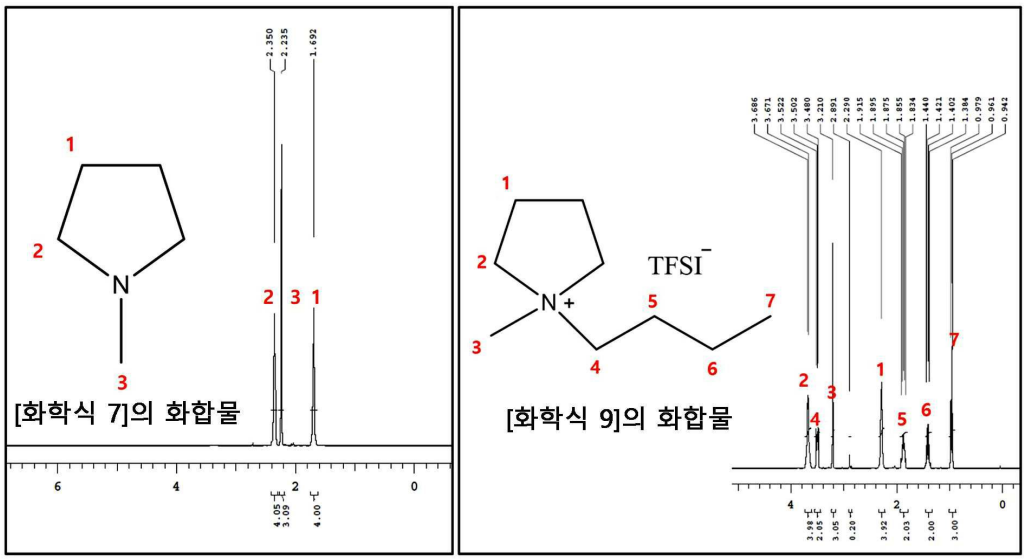
본 발명은 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매 및 이를 이용한 고체전해질의 합성방법에 관한 것으로 하기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함함으로써 습식 방법으로 고체전해질을 제조할 수 있다.

[화학식 1]

$Q^{+} \cdot A^{-}$

상기 화학식 1에서, Q^{+}는 오늄 이온을 나타내고, A^{-}는 TFSI^{-}(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion), NO3^{-}, PF6^{-} 및 AsF6^{-}로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상임.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율 25/100
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10076731
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 고에너지 이차전지의 안전성 향상을 위한 전기자동차 및 ESS용 1mS/cm급 황화물 고체전해질의 습식합성 원천기술개발
기 여 율 25/100
주관기관 전자부품연구원
연구기간 2017.04.01 ~ 2017.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017M1A2A2044506
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 R2R타입의 전고체 전지용 기능성 바인더 핵심 기술 개발
기 여 율 25/100
주관기관 서울대학교
연구기간 2017.08.01 ~ 2018.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1C1B1009452
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 리튬이차전지 고용량 양극 소재용 잔류 리튬 저감 기술 개발
기 여 율 25/100
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 합성용 용매;

[화학식 1]

$Q^+ \cdot A^-$

상기 화학식 1에서, Q^+는 오늄 이온을 나타내고, A^-는 TFSI$^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion), NO3$^-$, PF6$^-$ 및 AsF6$^-$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Q^+는 제4급 암모늄 양이온이며, 상기 A^-는 TFSI$^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion)인 것을 특징으로 하는 고체전해질 합성용 용매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Q^+는 피롤리디늄 양이온이며, 상기 A^-는 TFSI$^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion)인 것을 특징으로 하는 고체전해질 합성용 용매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고체전해질 합성용 용매는 300 ℃ 이하의 온도에서 습식으로 고체전해질의 합성반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 합성용 용매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고체전해질 합성용 용매는 100 ℃를 기준으로 5 내지 8 cP의 점도를 보이므로 습식으로 고체전해질의 합성반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 합성용 용매.

청구항 6

하기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함하는 용매 하에서 300 ℃ 이하의 반응 온도로 고체전해질을 합성하는 방법;

[화학식 1]

$Q^+ \cdot A^-$

상기 화학식 1에서, Q^+는 오늄 이온을 나타내고, A^-는 TFSI$^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion), NO3$^-$, PF6$^-$ 및 AsF6$^-$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상임.

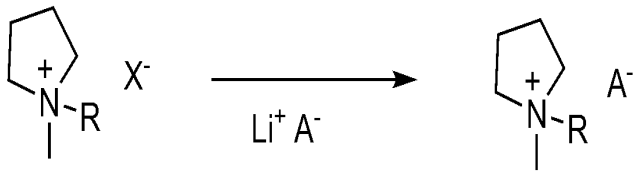
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 Q^+는 피롤리디늄 양이온인 것을 특징으로 하는 고체전해질을 합성하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 Q^+가 피롤리디늄 양이온인 경우, 하기 [반응식 1]에 따라 [화학식 3]의 염 화합물과 [화학식 4]의 리튬염 화합물을 20 내지 27 ℃에서 20 내지 30시간 동안 교반하여 하기 [화학식 2]로 표시되는 피롤리딘염 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 고체전해질을 합성하는 방법;

[반응식 1]



[화학식 3] [화학식 4] [화학식 2]

상기 반응식 1에서, R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 상기 X^-는 Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 1종임.

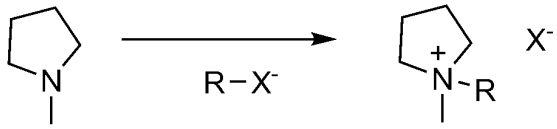
청구항 9

제8항에 있어서, 상기 R은 중수소 원자, 시아노기, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 게르마늄기, 인 및 보론으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환되는 것을 특징으로 하는 고체전해질을 합성하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 [화학식 3]의 염 화합물은 하기 [반응식 2]에 따라 [화학식 5]의 화합물과 [화학식 6]의 화합물을 -3 내지 1 ℃에서 48 내지 72시간 동안 교반하여 제조되는 것을 특징으로 하는 고체전해질을 합성하는 방법;

[반응식 2]



[화학식 5] [화학식 6] [화학식 3].

청구항 11

제6항의 고체전해질을 합성하는 방법으로 합성된 고체전해질.

청구항 12

제11항의 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 습식 방법으로 고체전해질을 제조할 수 있도록 피롤리디늄 양이온을 이용한 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오늘날 충방전이 가능한 이차전지는 전기자동차나 전력저장시스템 등에 사용되는 대용량 전력저장전지와 휴대폰, 캠코더, 노트북 등과 같은 휴대전자기기의 소형 고성능 에너지원으로 널리 이용되고 있다.

[0003] 이차전지로서의 리튬이온전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비해단위면적당 용량이 크고, 자기방전율이 낮으며, 메모리 효과가 없어 사용의 편리성에서 장점을 가진다.

[0004] 리튬이온전지는 탄소계 음극, 유기용매를 함유하는 전해질 및 리튬산화물 양극으로 구성되어, 양극 및 음극에서 발생하는 화학반응을 이용하여 충전시에는 양극에서 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 탄소계 음극으로 이동하고, 방전시에는 충전 과정의 역으로 진행되는 것을 특징으로 한다. 즉, 리튬이온이 양극과 음극을 오고 가는 원리를 이용하여 충방전을 여러 번 할 수 있는 대표적인 이차전지이다.

[0005] 그러나, 상기 리튬이온전지는 유기용매를 함유하는 액체전해질을 사용하기 때문에 휘발성이 높은 유기용매의 사용에 따른 누출, 충격 등에 의한 전지의 안정성에 있어서 여러가지 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 리튬이온전지의 안전성 확보를 위해, 액체전해질 대신 고체전해질을 이용한 전고체 전지(All-Solid Battery)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0007] 상기 전고체 전지는 고체전해질을 사용하기 때문에 액체전해질에서 발생하는 발화 등의 문제가 없으며, 바이폴라구조로 제조할 수 있으므로 부피에너지밀도를 향상시킬 수 있다는 등의 많은 장점을 가진다.

[0008] 종래의 전고체 전지는 건식 공정에 의해 제조되었는데, 이는 고체전해질 분말, 양극활물질 분말, 음극활물질 분말을 각각 적층하여 셀을 만드는 공정이다. 건식 공정은 굉장히 간단하게 전고체 전지를 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 분말을 가압하여 만드는 방법이므로 대형화하기 어렵다는 한계가 있었다.

[0009] 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0130820호는 용매, 바인더, 고체전해질을 포함하는 슬러리를 기재에 코팅하여 고체전해질 시트를 제조한 후, 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 기판에 코팅하여 전극을 형성하는 이차전지의 제조방법을 개시하고 있으나, 고체전해질이 포함된 슬러리를 기재에 코팅하는 방법이므로 박막으로 제조하기 어렵고, 습식 공정으로만 이루어져 있으므로 공정이 복잡하며 고체전해질과 전극의 접촉이 고르게 이루어지지 않아 전지 용량 등의 성능이 그리 좋지 못하다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1684074호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0130820호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 습식 방법으로 고체전해질을 제조할 수 있도록 피롤리디늄양이온을 이용한 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매를 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 피롤리디늄 양이온을 이용한 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매를 이용하여 고체전해질을 합성하는 방법을 제공하는데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체전해질을 합성하는 방법으로 합성된 고체전해질을 제공하는데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고체전해질 합성용 용매는 하기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함할 수 있다;

[0016] [화학식 1]

[0017] $Q^{+} \cdot A^{-}$

[0018] 상기 화학식 1에서, Q^{+}는 오늄 이온을 나타내고, A^{-}는 $TFSI^{-}$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion), $NO3^{-}$, $PF6^{-}$ 및 $AsF6^{-}$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상임.

[0019] 상기 Q^+는 제4급 암모늄 양이온이며, 상기 A^-는 $TFSI^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion)일 수 있다.

[0020] 상기 Q^+는 피롤리디늄 양이온이며, 상기 A^-는 $TFSI^-$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion)일 수 있다.

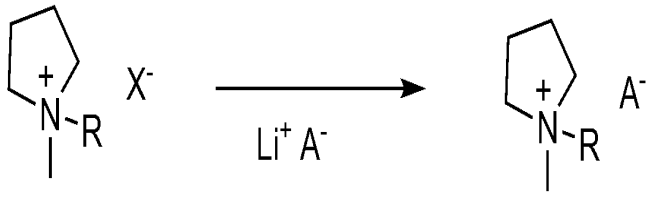
[0021] 상기 고체전해질 합성용 용매는 300 ℃ 이하의 온도에서 습식으로 고체전해질의 합성반응을 수행할 수 있다.

[0022] 상기 고체전해질 합성용 용매는 100 ℃를 기준으로 5 내지 8 cP의 점도의 점도를 보이므로 습식으로 고체전해질의 합성반응을 수행할 수 있다.

[0023] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고체전해질을 합성하는 방법은 상기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함하는 용매 하에서 300 ℃ 이하의 반응 온도로 수행할 수 있다.

[0024] 상기 Q^+가 피롤리디늄 양이온인 경우, 하기 [반응식 1]에 따라 [화학식 3]의 염 화합물과 [화학식 4]의 리튬염 화합물을 20 내지 27 ℃에서 20 내지 30시간 동안 교반하여 하기 [화학식 2]로 표시되는 피롤리딘염 화합물을 제조할 수 있다;

[0025] [반응식 1]

[0026] 

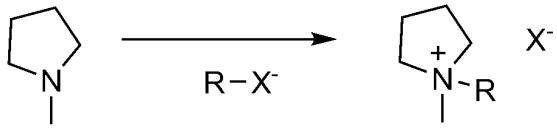
[0027] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 2]

[0028] 상기 반응식 1에서, R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 상기 X^-는 Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 1종임.

[0029] 상기 R은 중수소 원자, 시아노기, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 게르마늄기, 인 및 보론으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환될 수 있다.

[0030] 상기 [화학식 3]의 염 화합물은 하기 [반응식 2]에 따라 [화학식 5]의 화합물과 [화학식 6]의 화합물을 -3 내지 1 ℃에서 48 내지 72시간 동안 교반하여 제조될 수 있다;

[0031] [반응식 2]

[0032] 

[0033] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 3].

[0034] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고체전해질은 상기 고체전해질을 합성하는 방법으로 합성된 것일 수 있다.

[0035] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지는 상기 고체전해질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매를 이용하여 제조된 고체전해질은 기존의 용융염 전해질에 비해 사용 온도범위를 넓힐 수 있고, 액체 상태 전극 활물질의 용융 시 활물질이 넘치는 것을 막을 수 있으며, 기존의 용융염 전해질 사용 시 발생했던 전해질 누설 및 단락 등의 문제를 해결 할 수 있는 효과가 있다.

[0037] 또한, 상기 고체전해질은 기존의 수계 전해질 또는 유기 전해질보다 비교적 고온에서도 사용 가능하기 때문에 고체전해질의 이온전도도 증가에 따른 출력 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예의 1 step에 따라 화합물이 제조되는 과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예의 2 step에 따라 화합물이 제조되는 과정을 나타낸 도면이다.

도 3은 출발물질인 [화학식 7]의 화합물과 본 발명의 실시예에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물의 1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 19F NMR을 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 31P NMR을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명은 습식 방법으로 고체전해질을 제조할 수 있도록 피롤리디늄 양이온을 이용한 오늄염 화합물을 포함하는 고체전해질 합성용 용매에 관한 것이다.

[0040] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0041] 본 발명의 고체전해질 합성용 용매는 하기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물(이온성 액체)을 포함한다.

[0042] [화학식 1]

[0043] $Q^{+} \cdot A^{-}$

[0044] 상기 화학식 1에서, Q^{+}는 오늄 이온, 바람직하게는 암모늄 양이온, 더욱 바람직하게는 피롤리디늄 양이온이다. 또한, 상기 A^{-}는 $TFSI^{-}$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion), $NO3^{-}$, $PF6^{-}$ 및 $AsF6^{-}$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 바람직하게는 $TFSI^{-}$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion)이다.

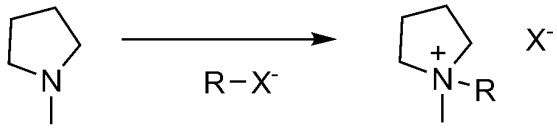
[0045] 본 발명의 고체전해질 합성용 용매는 300 ℃ 이하의 온도, 바람직하게는 100 내지 300 ℃에서 습식으로 고체전해질의 합성반응을 수행할 수 있다. 반응온도가 상기 하한치 미만인 경우에는 용매의 점도가 높아져 분산이 어려워 용매로 사용할 수 없으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 열분해가 진행되어 고체전해질의 합성을 수행할 수 없다.

[0046] 또한, 본 발명의 고체전해질 합성용 용매는 100 ℃를 기준으로 5 내지 8 cP의 점도를 보이므로 분산이 용이하여 고체전해질의 합성이 가능하다. 만약, 오늄염 화합물을 상기 양이온 및 음이온이 아닌 다른 양이온 및 음이온을 사용하는 경우에는 100 ℃를 기준으로 점도가 30 cP 이상으로 높아지거나 수율이 낮아질 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물을 포함하는 용매 하에서 350 ℃ 이하의 반응 온도로 고체전해질을 합성하는 방법을 제공한다.

[0048] 상기 [화학식 1]로 표시되는 오늄염 화합물에서 Q^{+}가 피롤리디늄 양이온인 경우에는 하기 반응식 1 및 2의 합성 과정으로 합성된다.

[0049] [반응식 2]

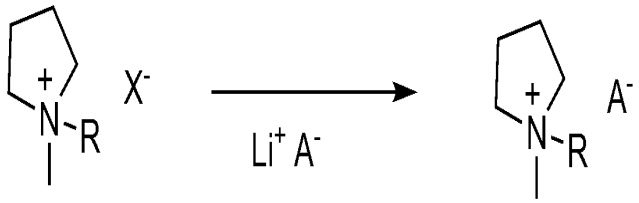


[0050]

[0051] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 3]

[0052] 상기 [반응식 2]는 상기 [화학식 3]의 염 화합물을 합성하는 것으로서, 상기 [화학식 5]의 화합물과 [화학식 6]의 화합물을 -3 내지 1 ℃에서 48 내지 72시간 동안 교반하여 제조한다. 이때, 상기 X^-는 Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 1종이다.

[0053] [반응식 1]



[0054]

[0055] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 2]

[0056] 상기 [반응식 1]은 상기 [화학식 3]의 염 화합물과 [화학식 4]의 리튬염 화합물을 20 내지 27 ℃에서 20 내지 30시간 동안 교반하여 음이온 교환 반응을 수행함으로써 하기 [화학식 2]로 표시되는 피롤리딘염 화합물을 제조한다. 이때 상기 $Li^+ A^-$는 물을 용매로 사용하여 합성을 수행하는 것이 바람직하다. 용매로 물을 사용하는 경우에는 중간체 및 $Li^+ A^-$가 물에 대한 용해도가 높아 단일 상 용액(one phase solution)을 형성하지만 반응이 끝난 이후 합성된 [화학식 2]로 표시되는 피롤리딘염 이온성 액체는 A^-의 하이드로포빅(hydrophobic)한 특성으로 인하여 바닥에 액체 상태로 분리되어 [화학식 2]로 표시되는 피롤리딘염 이온성 액체의 분리가 용이하다.

[0057] 상기 [반응식 1]에서 R은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 상기 X^-는 Cl^-, Br^- 및 I^-로 이루어진 군에서 선택된 1종이다. 이때, R은 중수소 원자, 시아노기, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 게르마늄기, 인 및 보론으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환될 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0059] **실시예 1. [화학식 9]로 표시되는 오늄염 화합물의 합성**

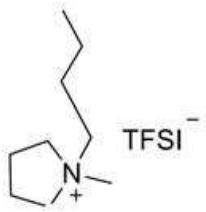
[0060] 1 step: 알킬레이션(alkylation)

[0061] 도 1에 따라 합성하였고, [화학식 7]의 화합물 1 당량과 브로모부탄 1.1 당량을 아세토나이트릴에 용해시킨 후 0 ℃ 하에서 48시간 동안 교반하여 알킬레이션(alkylation) 반응을 수행하였다. 반응이 완료되면 생성물이 침전되어 고체상태로 얻어지는데 상기 고체 생성물에 대한 순도를 높이기 위하여 잔류 반응물 및 부반응물 제거를 위하여 에틸아세테이트 및 디에틸에테르로 2번씩 세척하여 흰색 고체인 [화학식 8]의 화합물을 정제 및 분리하였다.

[0062] 2 step: 음이온 교환 반응

[0063] 도 2에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 8]의 화합물 1 당량과 LiTFSI 1 당량을 혼합하여 상온에서 24시간 동안 교반함으로써 음이온 교환 반응을 수행하였다. 상기 LiTFSI는 용매로 물을 사용하여 합성을 수행하였으며, 이 경우에는 중간체 및 LiTFSI가 물에 대한 용해도가 높아 단일 상 용액(one phase solution)을 형성하지만 반응이 끝난 이후 합성된 피롤리딘염 이온성 액체는 LiTFSI의 하이드로포빅(hydrophobic)한 특성으로 인하여 바닥에 액체 상태로 분리되므로 이를 분리하여 [화학식 9]의 화합물(BMPyrr TFSI)을 수득하였다.

[0064] [화학식 9]

[0065] 

[0066] **<시험예>**

[0067] **시험예 1. 수율 측정**

[0068] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 오늄염 화합물(이온성 액체)의 수율을 측정하였다. 수율은 이온성 액체를 DCM(dichloromethane)으로 추출(extraction)하여 확보하며 잔류 반응물을 제거하기 위하여 물로 두 번 추가적인 추출을 진행한 다음 추출된 생성물을 Al_2O_3을 이용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리한 후 감압 증류하여 잔류 DCM이 제거된 오늄-TFSI계 물질을 확보하였다. 이후 진공 오븐에서 건조하여 최종 생성물을 확보하여 수율을 측정하였다.

표 1

[0069]

구분	실시예 1 [화학식 9]의 화합물
수율(%)	52.0

[0070] 위 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 오늄염 화합물은 수율이 52%이므로 수율이 높은 것을 확인하였다.

[0071] **시험예 2. 1H NMR 측정**

[0072] 도 3 및 표 2는 출발물질인 [화학식 7]의 화합물과 실시예 1에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물의 1H NMR을 측정한 그래프이다.

표 2

[0073]

구분(단위: ppm)	출발물질 [화학식 7]의 화합물	실시예 1 [화학식 9]의 화합물
C1	1.69	2.29
C2	2.35	3.68
C3	2.24	3.21
C4	-	3.50
C5	-	1.88
C6	-	1.41
C7	-	0.96

[0074] 위 도 3 및 표 2에 나타낸 바와 같이, ^{1}H NMR 분석 시 알킬레이션 및 음이온 교환 반응에 따라 화학적 이동(chemical shift) 값에 대한 큰 변화가 나타나는 것을 확인하였다. 1 step에서 알킬레이션이 일어나면 피롤리디

늄의 C1 위치에 존재하는 H의 chemical shift값이 다운필드(downfield) 영역으로 크게 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 주변의 화학적 환경에서 전자의 결핍이 일어나는 경우 downfield 방향으로 chemical shift값이 바뀌게 되는 것을 감안하였을 때 합성은 성공적으로 진행된 것으로 판단된다.

[0075] **시험예 3. 열 안정성 확인_TGA, DSC 분석**

[0076] TGA 분석 결과 피롤리디늄계 이온성 액체인 [화학식 9]의 화합물은 높은 T_d값을 나타내는 것을 확인하였다. 구체적으로, [화학식 9]의 화합물은 약 300 ℃에서 열분해가 진행되는 거동을 확인하였으며, 이에 300 ℃ 이하의 온도에서 습식으로 고체전해질의 합성이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0077] 또한, DSC 분석 결과 [화학식 9]의 화합물이 측정 가능한 온도 범위(-50~100 ℃)에서는 액체 상태로 안정하게 존재하는 것을 확인하였으며, 이온성 액체의 경우 끓는점이 없다는 것을 고려하였을때 -50 ℃ 이상의 온도에서 열분해 온도(T_d)까지 액체 상태로 존재한다는 것을 시사한다.

[0078] **시험예 4. 점도 측정**

[0079] [화학식 9] 화합물의 점도를 측정한 결과, 상온에서는 43.1 cP의 점도를 보이며 100 ℃에서는 5.6 cP의 점도를 보이므로 고온으로 갈수록 점도가 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 상온에서 비교적 높은 점도를 보여 고체전해질의 합성 시 분산에 어려움을 겪을 것으로 예측되지만 100 ℃ 이상의 고온으로 합성하는 경우 용매의 점도가 낮아져 분산에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

[0080] **시험예 5. 고체전해질(Li_3PS_4) 합성 전/후의 용매에 대한 NMR 측정**

[0081] [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 Li_2S 및 P_2S_5를 혼합한 다음 열을 가하여 고체전해질(Li_3PS_4)을 합성한 후 [화학식 9] 화합물(용매)에 대한 1H, 19F, 31P에 해당하는 원소를 분석하였다.

[0082] 도 4 및 표 3은 실시예 1에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 1H NMR을 측정한 그래프이다.

표 3

[0083]

구분(단위: ppm)	고체전해질 합성 전 [화학식 9]의 화합물	고체전해질 합성 후 [화학식 9]의 화합물
C1	2.29	2.29
C2	3.68	3.70
C3	3.21	3.22
C4	3.50	3.50
C5	1.88	1.88
C6	1.41	1.42
C7	0.96	0.96

[0084] 위 도 4 및 표 3에 나타낸 바와 같이, 1H NMR의 경우에 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전 피크와 합성 후의 피크간의 특이한 변화는 확인되지 않았다.

[0085] 도 5 및 표 4는 실시예 1에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 19F NMR을 측정한 그래프이다.

표 4

[0086]

구분(단위: ppm)	고체전해질 합성 전 [화학식 10]의 화합물	고체전해질 합성 후 [화학식 10]의 화합물
F1	-79.9	-80.0

[0087] 위 도 5 및 표 4에 나타낸 바와 같이, 19F NMR의 경우에 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전 피크와 합성 후의 피크간의 특이한 변화는 확인되지 않았다.

[0088] 도 6 및 표 5는 실시예 1에 따라 제조된 [화학식 9] 화합물을 용매로 하여 고체전해질을 합성시 합성하기 전과 후의 [화학식 9] 화합물에 대한 31P NMR을 측정한 그래프이다.

표 5

[0089]

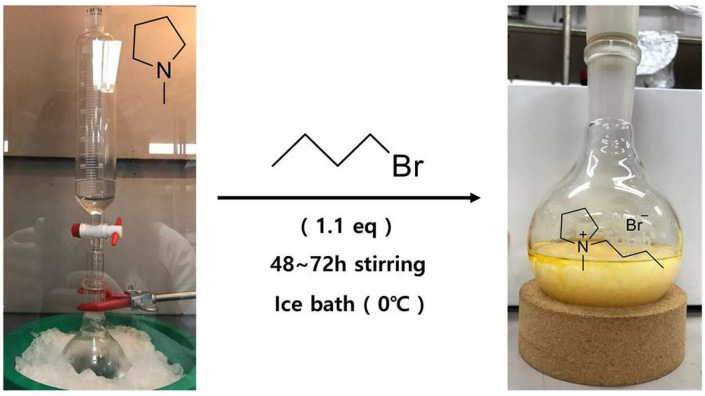
구분(단위: ppm)	고체전해질 합성 전 [화학식 10]의 화합물	고체전해질 합성 후 [화학식 10]의 화합물
P1	-	100.6

[0090] 위 도 6 및 표 5에 나타낸 바와 같이, 31P NMR의 경우에 새로운 피크가 관찰되었는데 고체전해질 합성에 필요한 P_2S_5 반응물과 고체전해질에서 오는 것으로 예측되는 Li_3PS_4에 해당하는 피크가 관찰되는 것을 확인하였다.

[0091] 본 발명의 오늄염 화합물을 포함하는 용매에서 합성된 고체전해질은 계면 접촉 저항 및 전극 내부 저항을 동시에 감소시켜 출력 특성을 향상시킬 수 있으며, 전지의 소형/경량화 및 작동 시간을 증대시킬 수 있는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

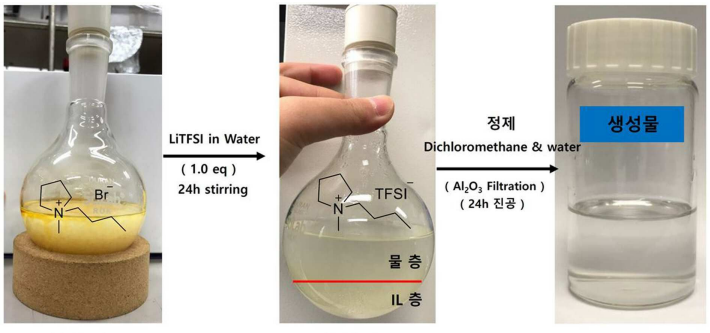
도면

도면1



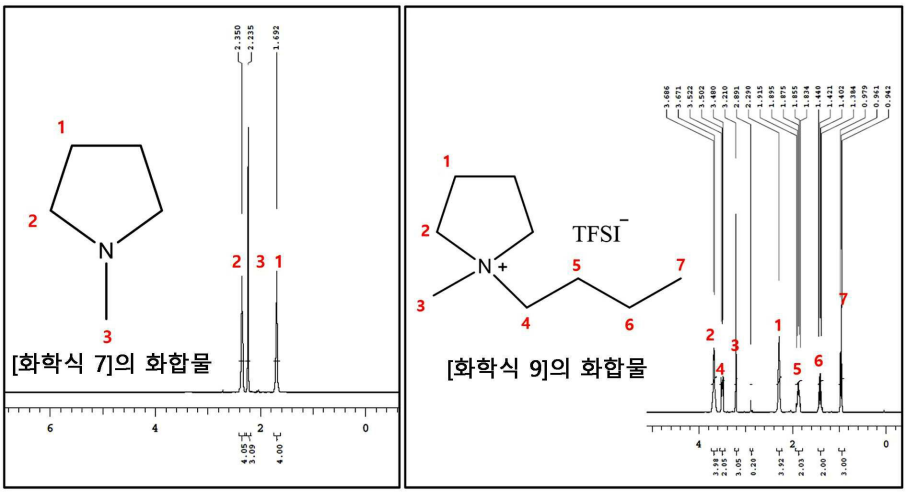
[화학식 7] [화학식 8]

도면2

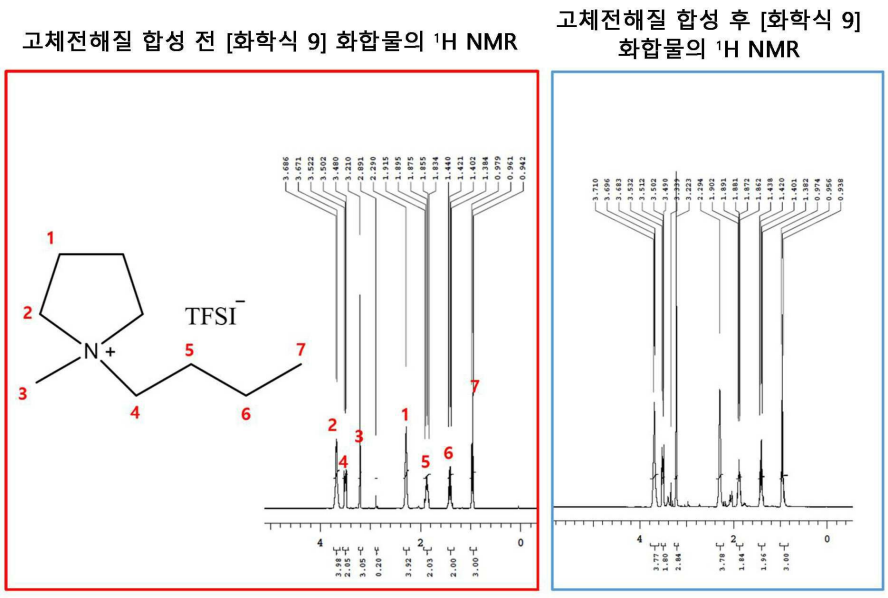


[화학식 8] [화학식 9]

도면3

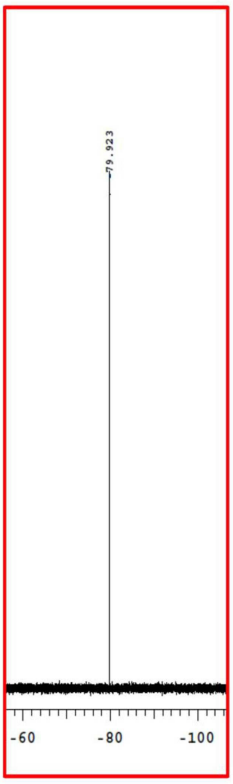

[화학식 7]의 화합물
[화학식 9]의 화합물
TFSI⁻

도면4

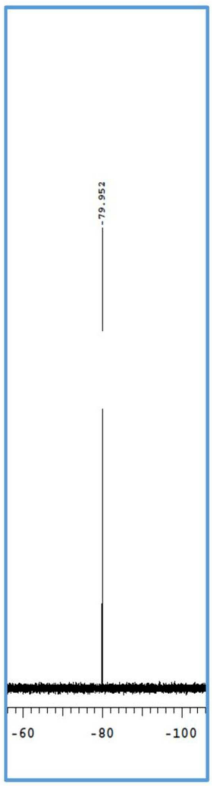

고체전해질 합성 전 [화학식 9] 화합물의 ¹H NMR
고체전해질 합성 후 [화학식 9] 화합물의 ¹H NMR
TFSI⁻

도면5

고체전해질 합성 전 [화학식 9] 화합물의 ^{19}F NMR



고체전해질 합성 후 [화학식 9] 화합물의 ^{19}F NMR



도면6

고체전해질 합성 후 [화학식 9] 화합물의 ^{31}P NMR

