



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월10일
(11) 등록번호 10-1896835
(24) 등록일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/58 (2013.01) C07F 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/58 (2013.01)
C07F 5/022 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0045827
(22) 출원일자 2017년04월10일
심사청구일자 2017년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015534254 A*
WO2013047299 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
군산대학교산학협력단
전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
군산대학교)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
(72) 발명자
이경구
전라북도 군산시 수송동로 105 701동 704호 (수송
동, 수송2차오투그란데아파트)
곽경원
서울특별시 양천구 목동중앙로 143 우성아파트
104동 1407호
송대환
충청북도 옥천군 옥천읍 문장로2길 10 302동 305
호 (문정리, 문정주공3단지아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 5 항

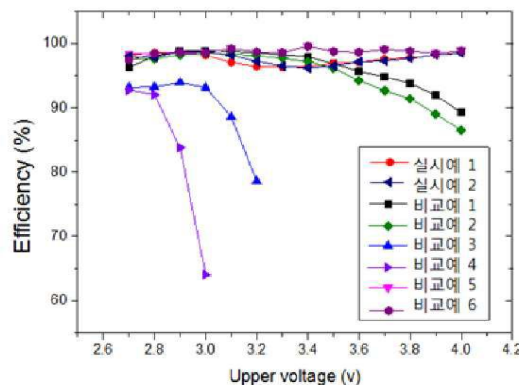
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물 또는 이를 포함하는 전기이중층 커패시터

(57) 요약

본 발명은 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물 또는 전기이중층 커패시터에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 전기화학적으로 안정한 비스(옥살레이트)보레이트 음이온을 포함하는 신규한 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물과, 상기 전해액 조성물을 포함하여 고전압에서도 사용이 가능한 전기이중층 커패시터에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IBS-R023-D1
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 기초과학연구원(IBS)
연구사업명 IBS 외부연구단 사업
연구과제명 분자 분광학 및 동역학 연구
기 여 율 1/3
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711049990
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 연구과제명시분해 분광법을 이용한 전기화학 반응의 동역학 연구
기 여 율 1/3
주관기관 군산대학교
연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711049181
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원자력기술개발사업
연구과제명 파이로공정 악티나이드 화학 연구
기 여 율 1/3
주관기관 한국원자력연구원
연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

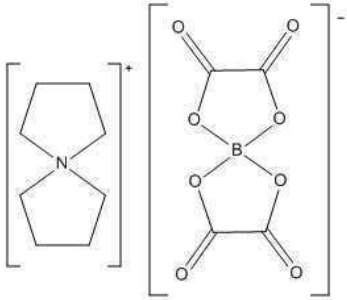
명세서

청구범위

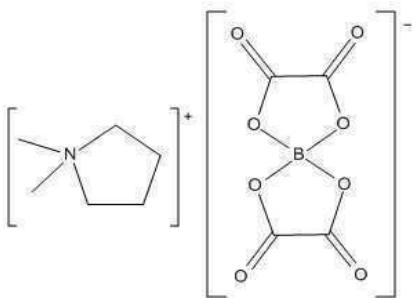
청구항 1

하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 전해질 염을 0.8~2.5M의 농도 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 전해액 조성물.

[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 비스(옥살레이트)보레이트의 전기화학적 안정성으로 인해 고전압에서의 커패시터 내 전해액의 분해를 억제할 수 있는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 전해액 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해액 조성물의 용매로서 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 아세토나이트릴, 뷰티로락톤, 다이메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 전해액 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 전해액 조성물은 티오펜, 바이페닐, 바이닐렌카보네이트, 3,4-에틸렌다이옥시티오펜, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,3-프로판 설통 및 석신산 무수물로 이루어진 군 중에서 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터용 전해액 조성물

청구항 12

제 1항, 제 2항, 제 10항 및 제 11항 중 어느 한 항의 전해액 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물 또는 전기이중층 커패시터에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 전기화학적으로 안정한 비스(옥살레이트)보레이트 음이온을 포함하는 신규한 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물과, 상기 전해액 조성물을 포함하여 고전압에서도 사용이 가능한 전기이중층 커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전기 및 전자 분야의 고도성장으로 인한 에너지 소비량이 급속히 증가하고 있다. 이에 전지 산업 또한 비약적으로 발전하여 다양한 에너지 저장 장치가 개발되고 있으며 그 중 커패시터가 최근 각광받고 있다.

[0003] 커패시터는 이온의 흡탈착을 이용하여 에너지를 저장하는 장치로서, 반영구적인 수명과 높은 출력 특성을 가진다. 그러나 커패시터는 기존의 전지들과 비교해 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다.

[0004] 에너지 밀도를 향상시키기 위한 가장 효과적인 방법은 작동 전압을 높이는 것이나, 작동 전압을 높일 시 커패시터의 구성요소 중 하나인 전해액 내 용매, 양이온, 음이온의 산화 및 환원 안정성의 한계로 전해액의 전기화학적 분해를 초래할 수 있다.

[0005] 따라서 상기 고전압에서의 문제를 해소하기 위해 전해액 개선이 절대적으로 필요한 상황이며, 대한민국 공개특허 제10-2016-0016741호(전해액 용질, 전해액 및 고전압 슈퍼 커패시터) 및 대한민국 공개특허 제10-2001-0043562호(신규한 전기화학적 이중층 커패시터용 전해질)에서 제시한 바와 같이 전해액 내 양이온의 교환을 통한 전해액 개선이 주로 이루어지고 있으나 상기와 같은 전해액 조성물을 포함하는 커패시터의 경우 3.2V 이상의 고전압에서 수명이 현저히 감소하는 단점이 있다.

[0006] 그에 비해 전해액 내 음이온 교환을 통한 방법은 아직 대체 후보 물질이 정해지지 않은 상황이며, 현재 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트가 음이온으로 사용되고 있을 뿐이다. 그러나 상기 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트를 함유하는 전해액 조성물을 커패시터에 사용할 경우, 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트의 낮은 산화 안정성으로 인해 고전압에서 전해액의 분해를 초래하며 분해 시 발생하는 열과 가스로 인해 제품의 성능 저하가 일어난다. 이에, 본 발명자들은 대체 음이온을 탐색하여 전기화학적으로 안정한 음이온을 함유하는 신규한 전해질 염을 합성하고, 고순도로 정제함으로써 고전압에서도 안정한 전해액 조성물을 제조하고, 이를 통해 고전압에서도 사용이 가능한 전기이중층 커패시터를 개발하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2001-0043562호 (발명의 명칭 : 신규한 전기화학적 이중층 커패시터용 전해질, 출원인 : 슈퍼패러드 엘티디, 공개일 : 2001년5월25일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2016-0016741호 (발명의 명칭 : 전해액 용질, 전해액 및 고전압 슈퍼 커패시터, 출원인 : 신천 캡캡 테크놀로지 컴퍼니 리미티드, 공개일 : 2016년02월15일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 전해액의 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학적으로 안정한 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 제공하는 데에 있다.

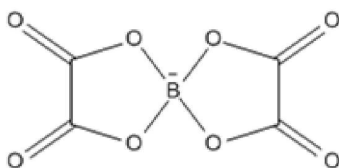
[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물 또는 이를 포함하여 고전압에서도 사용이 가능한 전기이중층 커패시터를 제공하는 데에 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 전기이중층 커패시터의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 하기 화학식 1의 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



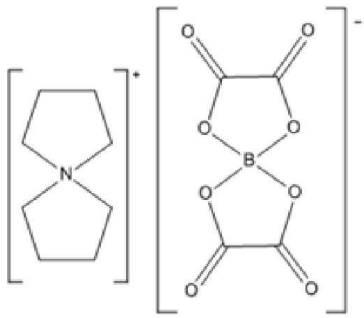
[0013]

[0014] 상기 화학식 1의 음이온을 함유하는 전해액 조성물이 전기이중층 커패시터에 포함될 경우, 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트를 함유하는 기존의 전해질 염과 비교하여 상기 비스(옥살레이트)보레이트의

전기화학적 안정성으로 인해 고전압에서의 커패시터 내 전해액의 분해를 억제할 수 있다.

- [0015] 또한, 본 발명에서 제공하는 전해액 조성물의 양이온은 이미다졸류, 피롤리디늄, 암모늄 및 피페리디늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나일 수 있다.
- [0016] 상기 이미다졸류는 1,3-다이메틸이미다졸류, 1-프로필-3-메틸이미다졸류, 1-부틸-3-메틸이미다졸류 및 1-메틸-3-옥틸이미다졸류로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 일 수 있다.
- [0017] 상기 피롤리디늄은 스피로-(1,1')-바이피롤리디늄, 1,1-다이메틸피롤리디늄, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 및 1-메틸-1-옥틸피롤리디늄으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0018] 상기 암모늄은 테트라메틸암모늄, 트리메틸에틸암모늄, 트리메틸프로필암모늄, 트리메틸부틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리에틸프로필암모늄, 트리에틸부탄암모늄, 메틸트리프로필암모늄, 에틸트리프로필암모늄, 테트라프로필암모늄, 부틸트리프로필암모늄, 트리부틸메틸암모늄, 에틸트리부틸암모늄, 트리부틸프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 메틸트리옥틸암모늄 및 2-하이드록시트리메틸에탄암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0019] 상기 피페리디늄으로는 다이메틸피페리디늄이 선택될 수 있다.
- [0020] 따라서, 바람직하게는 본 발명의 전해액 조성물은 1,3-다이메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-프로필-3-메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-메틸-3-옥틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 스피로-(1,1')-바이피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-메틸-1-옥틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸에틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리에틸메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라에틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라에틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리에틸부탄암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 메틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 에틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 부틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리부틸메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 에틸트리부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리부틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 메틸트리옥틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 2-하이드록시트리메틸에탄암모늄 비스(옥살레이트)보레이트 및 다이메틸피페리디늄 비스(옥살레이트)보레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 전해질 염을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 전해액 조성물 내의 전해질 염의 농도는 0.8~2.5M의 범위로 함유되는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에서 사용되는 바람직한 전해액 조성물의 용매로서 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 아세토나이트릴, 뷰티로락톤, 다이메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 다이에틸카보네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명의 전해액 조성물은 티오펜, 바이페닐, 바이닐렌카보네이트, 3,4-에틸렌다이옥시티오펜, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,3-프로판 설통 및 석신산 무수물로 이루어진 군 중에서 선택되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 전해액 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 제조하는 제 1단계; 상기 제조한 전해질 염을 정제하는 제 2단계; 정제한 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물을 제조하는 제 3단계; 및 상기 전해액 조성물을 포함하는 전기이중층 커패시터를 제조하는 제 4단계;를 포함하는 전기이중층 커패시터의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 전해질 염을 제공한다.

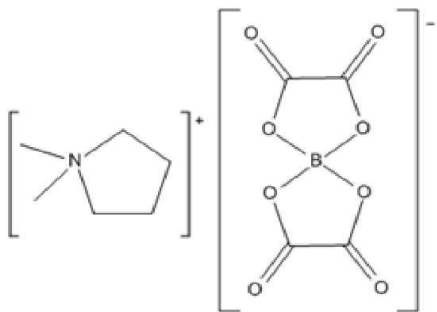
[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 본 발명은 또한 하기 화학식 3으로 표시되는 전해질 염을 제공한다.

[0030] [화학식 3]



[0031]

발명의 효과

[0032] 본 발명에서 제공하는 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물 또는 전기이중층 커패시터를 통해 전해액의 산화 안정성을 높여 고전압에서의 전해액의 전기화학적 분해를 억제하고, 그에 따라 에너지 밀도가 높은 전기이중층 커패시터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

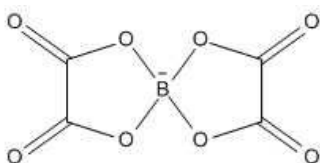
[0033] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 6의 전기이중층 커패시터의 용량을 비교 시험한 결과를 나타낸 전압-용량 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 6의 전기이중층 커패시터의 효율을 비교 시험한 결과를 나타낸 전압-효율 그래프이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 하기 화학식 1의 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물을 제공한다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1의 음이온을 함유하는 전해액 조성물이 전기이중층 커패시터에 포함될 경우, 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트를 함유하는 기존의 전해질 염과 비교하여 상기 비스(옥살레이트)보레이트의

전기화학적 안정성으로 인해 고전압에서의 커패시터 내 전해액의 분해를 억제할 수 있다.

- [0038] 또한, 본 발명에서 제공하는 전해액 조성물의 양이온으로는 특별히 한정되는 바가 없으나, 예를 들면, 이미다졸류, 피롤리디늄, 암모늄 및 피페리디늄으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나일 수 있다.
- [0039] 상기 이미다졸류는 1,3-다이메틸이미다졸류, 1-프로필-3-메틸이미다졸류, 1-부틸-3-메틸이미다졸류 및 1-메틸-3-옥틸이미다졸류로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 일 수 있다.
- [0040] 상기 피롤리디늄은 스피로-(1,1')-바이피롤리디늄, 1,1-다이메틸피롤리디늄, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 및 1-메틸-1-옥틸피롤리디늄으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나일 수 있다.
- [0041] 상기 암모늄은 테트라메틸암모늄, 트리메틸에틸암모늄, 트리메틸프로필암모늄, 트리메틸부틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리에틸프로필암모늄, 트리에틸부탄암모늄, 메틸트리프로필암모늄, 에틸트리프로필암모늄, 테트라프로필암모늄, 부틸트리프로필암모늄, 트리부틸메틸암모늄, 에틸트리부틸암모늄, 트리부틸프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 메틸트리옥틸암모늄 및 2-하이드록시트리메틸에탄암모늄으로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나일 수 있으며, 상기 피페리디늄으로는 다이메틸피페리디늄이 선택될 수 있다.
- [0042] 따라서, 본 발명의 전해액 조성물은 1,3-다이메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-프로필-3-메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 1-메틸-3-옥틸이미다졸류 비스(옥살레이트)보레이트, 스피로-(1,1')-바이피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 1-메틸-1-옥틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸에틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리메틸부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리에틸메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라에틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라에틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리에틸부탄암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 메틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 에틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 부틸트리프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리부틸메틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 에틸트리부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 트리부틸프로필암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 테트라부틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 메틸트리옥틸암모늄 비스(옥살레이트)보레이트, 2-하이드록시트리메틸에탄암모늄 비스(옥살레이트)보레이트 및 다이메틸피페리디늄 비스(옥살레이트)보레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 전해질 염을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 전해액 조성물 내의 전해질 염의 농도는 0.8~2.5M의 범위로 함유되는 것이 바람직하다. 전해액 조성물 내의 전해질 염의 농도가 2.5M을 초과하면 전해액 조성물의 점도가 높아지는 문제가 발생한다. 또한, 0.8M보다 적게 함유되면 전해액 조성물의 전도도가 낮아져 이온을 효과적으로 이동시키지 못해 전기이중층 커패시터의 효율이 감소한다.
- [0044] 본 발명에서 사용되는 바람직한 전해액 조성물의 용매로서 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 아세토나이트릴, 뷰티로락톤, 다이메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 다이에틸카보네이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 또한 본 발명의 전해액 조성물은 티오펜, 바이페닐, 바이닐렌카보네이트, 3,4-에틸렌다이옥시티오펜, 플루오로에틸렌카보네이트, 1,3-프로판 설통 및 석신산 무수물로 이루어진 군 중에서 선택되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있는데, 이들을 포함함으로써 본 발명의 전해액 조성물의 이온전도도 및 전극과의 계면 성능 등이 향상될 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 상기 전해액 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기이중층 커패시터를 제공한다.
- [0047] 또한, 본 발명은 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖는 전해질 염을 제조하는 제 1단계; 상기 제조한 전해질 염을 정제하는 제 2단계; 정제한 전해질 염을 함유하는 전해액 조성물을 제조하는 제 3단계; 및 상기 전해액 조성물을 포함하는 전기이중층 커패시터를 제조하는 제 4단계;를 포함하는 전기이중층 커패시터의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 내용이 철저하고 완전해지도록, 당업자

에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제공하는 것이다.

[0049] <실시예 1. SBP BOB을 함유하는 커패시터 제조>

[0050] 2구 플라스크 안에 1,4-다이브로모부테인 18.08g(0.08374mol)과 탄산칼륨 5g을 넣고 아세토나이트릴 10ml에 녹인 후 2구 플라스크의 일측 구에 환류관을 설치하였다. 이어서 피롤리딘 5.956g(0.08374mol)을 아세토나이트릴 10ml에 녹인 뒤 플라스크의 일측 구에 설치된 드롭펄펜넬에 5초당 한 방울씩 적가하며 85℃에서 18시간 동안 교반하였다. 이후 반응물을 상온에서 식힌 후 에탄올을 가하면서 흰색 고체를 거름종이를 통해 걸러냈다. 이 과정에서 탄산칼륨이 제거되었다. 상기 필터한 용액을 로타리를 이용하여 용매를 최대한 증발시킨 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 브롬 16.1g을 수득하였다.

[0051] 이후 삼각 플라스크 안에 상기 수득한 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 브롬 7.3g(0.0354mol)과 리튬 비스(옥살레이트)보레이트 6.98g(0.036mol), 아이소프로판올 150ml를 첨가하고 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 반응물을 냉각시킨 후 거름종이를 통해 걸러내어 고체를 얻었다. 상기 고체를 다이에틸에터로 여러 번 세척한 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트 9.23g을 수득하였다.

[0052] 이후 상기 수득한 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트 전해질 염을 아세토나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.

[0053] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다. 이를 보다 자세히 설명하면, 먼저 전극을 제작하기 위해 전극활물질(활성탄), 도전재(super P), 바인더(pVDF)를 8:1:1의 질량비로 n-메틸피롤리돈(NMP)에 혼합하였다. 이때, 전극 물질들은 유성 압연기를 통해 혼합되었으며, 적당한 점도가 되도록 n-메틸피롤리돈의 양을 조절하였다. 이어서, 혼합된 슬러리를 코마 코터를 이용하여 전극 두께가 약 200 μ m가 되도록 15 μ m 두께의 알루미늄 호일에 도포하였다. 이후 용매를 건조시킨 후 롤 프레스를 이용하여 전극을 압착시키고 13mm 직경의 원형 모양으로 재단하였다. 이후 진공 오븐을 이용하여 전극과 분리막의 수분을 제거하고 산소 10ppm, 수분 1ppm 이하인 글로브 박스 내에서 2032 타입의 coin cell에 양극, 분리막(부직포), 음극을 순서대로 삽입하였다. 이어서 상기 전해액 조성물을 2 μ l 함침시켜 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.

[0054] <실시예 2. SP₂ BOB를 함유하는 커패시터 제조>

[0055] 2구 플라스크 안에 1-메틸피롤리딘 3.406g(0.04mol)을 넣고 에틸아세테이트 10ml에 녹인 후 2구 플라스크의 일측 구에 환류관을 설치하였다. 이어서 아이오도메탄 8.52g(0.06mol)을 에틸아세테이트 10ml에 녹인 뒤 플라스크의 일측 구에 설치된 드롭펄펜넬에 1초당 한 방울씩 적가하며 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 아세토나이트릴을 가하면서 플라스크 표면에 붙어있는 반응물을 씻어주고 로타리를 이용하여 용매를 최대한 증발시켜 흰색 고체를 얻었다. 상기 얻은 흰색 고체를 다이에틸에터로 여러 번 세척한 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 1,1-다이메틸피롤리디늄 아이오다이드 8.5g을 수득하였다.

[0056] 이후 삼각 플라스크 안에 상기 수득한 1,1-다이메틸피롤리디늄 아이오다이드 7.1g(0.0313mol)과 리튬 비스(옥살레이트)보레이트 6.1g(0.0315mol), 아이소프로판올 150ml를 첨가하고 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서 반응물을 냉각시킨 후 거름종이를 통해 걸러내어 고체를 얻었다. 상기 고체를 다이에틸에터로 여러 번 세척한 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트 7.2g을 수득하였다.

[0057] 이후 상기 수득한 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(옥살레이트)보레이트 전해질 염을 아세토나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.

[0058] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.

[0059] <비교예 1. SBP BF₄를 함유하는 커패시터 제조>

[0060] 피롤리딘 2.84g(0.04mol)과 1,4-디브로모부탄 8.64g(0.04mol), 포타슘카보네이트를 150ml의 아세토나이트릴에 첨가하여 환류장치 설치 하에 8시간 동안 교반 및 가열하였다. 이후 냉각 및 여과하여 얻은 생성물과 포타슘 테트라플루오로보레이트 5g(0.04mol)을 150ml의 아세토나이트릴에서 다시 격렬히 교반한 뒤 여과 및 건조하여 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 테트라플루오로보레이트를 얻었다.

[0061] 이후 상기 수득한 스피로-1,1' 바이피롤리디늄 테트라플루오로보레이트 전해질 염을 아세토나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.

- [0062] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.
- [0063] <비교예 2. SP_2 BF_4 를 함유하는 커패시터 제조>
- [0064] 1-메틸피롤리딘 0.5ml(4.80mmol)에 테트라플루오로붕산 48wt% 수용액 0.63ml(4.80mmol)을 0℃에서 적가한 후 상온에서 30분간 혼합한 뒤 수분을 증발시켜 1-메틸피롤리딘에 테트라플루오로보레이트를 제조하였다. 이후 상기 1-메틸피롤리딘에 테트라플루오로보레이트 410mg(4.7mmol)과 트리메틸오르소포메이트 2.5ml(23.5mmol)를 바이알에 넣고 마이크로웨이브 반응기에서 130℃ 하에 3시간 동안 반응시켰다. 이어서 양성자화된 1-메틸피롤리딘이 사라진 것을 확인한 후 진공 하에서 남아있는 트리메틸프로필 오르소포메이트를 제거하고 메틸렌클로라이드와 디에틸에테르에서 재결정화후 건조시켜 1,1-다이메틸피롤리딘에 테트라플루오로보레이트를 얻었다.
- [0065] 이후 상기 수득한 1,1-다이메틸피롤리딘에 테트라플루오로보레이트 전해질 염을 아세트나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.
- [0066] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.
- [0067] <비교예 3. SBP FSI를 함유하는 커패시터 제조>
- [0068] 삼각플라스크에 스피로-1,1' 바이피롤리딘 브롬 4.12g(0.0168mol)과 리튬 비스플루오로설포닐이미드 5.6118g(0.03mol), 물 50ml를 첨가하여 상온에서 18시간 동안 교반한 후 디클로로메탄을 이용하여 유기층을 추출하였다. 이어서 로타리를 이용하여 용매를 모두 증발시킨 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 스피로-1,1'바이피롤리딘 비스플루오로설포닐이미드 2.32g을 수득하였다.
- [0069] 이후 상기 수득한 스피로-1,1'바이피롤리딘 비스플루오로설포닐이미드 전해질 염을 아세트나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.
- [0070] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.
- [0071] <비교예 4. SP_2 FSI를 함유하는 커패시터 제조>
- [0072] 삼각플라스크에 1,1-다이메틸피롤리딘 아이오다이드 2.27g(0.01mol)과 리튬 비스플루오로설포닐이미드 1.87g(0.01mol), 물 50ml를 첨가하여 상온에서 18시간 동안 교반한 후 디클로로메탄을 이용하여 유기층을 추출하였다. 이어서 로타리를 이용하여 용매를 모두 증발시킨 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 1,1-다이메틸피롤리딘 비스플루오로설포닐이미드 2.16g을 수득하였다.
- [0073] 이후 상기 수득한 1,1-다이메틸피롤리딘 비스플루오로설포닐이미드 전해질 염을 아세트나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.
- [0074] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.
- [0075] <비교예 5. SBP TFSI를 함유하는 커패시터 제조>
- [0076] 삼각플라스크에 스피로-1,1' 바이피롤리딘 브롬 2.46g(0.01mol)과 리튬 비스(트리플루오로메탄)술포닐이미드 2.9g(0.1mol), 물 50ml를 첨가하여 상온에서 18시간 동안 교반한 후 디클로로메탄을 이용하여 유기층을 추출하였다. 이어서 로타리를 이용하여 용매를 모두 증발시킨 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 스피로-1,1'바이피롤리딘 비스(트리플루오로메탄)술포닐이미드 1.54g을 수득하였다.
- [0077] 이후 상기 수득한 스피로-1,1'바이피롤리딘 비스(트리플루오로메탄)술포닐이미드 전해질 염을 아세트나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.
- [0078] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.
- [0079] <비교예 6. SP_2 TFSI를 함유하는 커패시터 제조>
- [0080] 삼각플라스크에 1,1-다이메틸피롤리딘 아이오다이드 2.27g(0.01mol)과 리튬 비스(트리플루오로메탄)술포닐이미드

드 2.87g(0.0148mol), 물 50ml을 첨가하여 상온에서 18시간 동안 교반한 후 디클로로메탄을 이용하여 유기층을 추출하였다. 이어서 로타리를 이용하여 용매를 모두 증발시킨 후 100℃ 진공 하에 하루 동안 건조시켜 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 3.1g을 수득하였다.

[0081] 이후 상기 수득한 1,1-다이메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 전해질 염을 아세토나이트릴 용매에 용해시켜 1M의 전해액 조성물을 제조하였다.

[0082] 다음으로 상기 전해액 조성물을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 전기이중층 커패시터를 제조하였다.

[0083] <평가예 1. 커패시터의 용량 및 효율 확인>

[0084] 전해액 조성물 내 음이온에 따른 전기이중층 커패시터의 용량 및 효율을 확인하기 위해 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 6에 따라 제조된 코인형 전기이중층 커패시터의 전압을 일정 속도로 주사하며 전류를 측정하는 순환전압전류법 실험을 실시하였다. 모든 평가는 코인형 전기이중층 커패시터 내 부반응을 가속하기 위해 55℃ 항온 챔버에서 진행되었으며, 먼저 전극에 피막 형성 반응을 유도하기 위해 0V에서 3.0V까지 4mV/s의 주사 속도로 5회 충방전을 진행하였다. 이후 하한 전압을 0V, 상한 전압을 각각 2.2V에서 3.3V까지 0.1V씩 증가시키며 순환전압전류법 실험을 진행하였다. 각 상한 전압 당 총 20회의 실험을 수행하였고, 마지막 5회의 충방전 용량을 이용하여 해당 전압의 방전 용량 및 충방전 효율을 결정하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

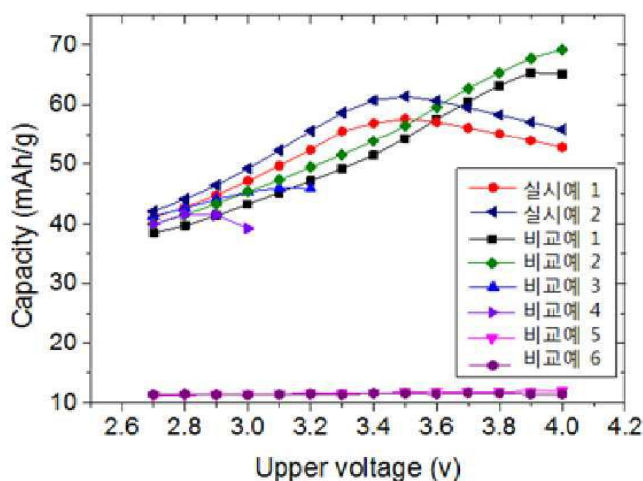
[0085] 먼저 도 1을 참고하면, 본 발명의 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 함유할 경우, 3.5V 부근에서 용량이 감소함을 통해 피막이 형성됨을 확인할 수 있었으며 이를 통해 전해액이 전극에 직접적으로 접촉하는 것이 방지됨을 알 수 있다.

[0086] 도 2를 참고하면, 본 발명의 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖은 전해질 염이 커패시터 내 포함될 경우, 비교예 1 내지 6의 음이온을 함유하는 커패시터보다 효율이 뛰어남을 확인할 수 있다.

[0087] 또한 본 발명의 비스(옥살레이트)보레이트를 음이온으로 갖은 전해질 염이 커패시터 내 포함될 경우, 비교예 1 내지 6의 음이온을 함유하는 커패시터와 비교하여 고전압으로 갈수록 효율이 급격히 감소하지 않음을 볼 수 있으며, 이를 통해 고전압에서의 사용이 유리함을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

