



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0031238
(43) 공개일자 2007년03월19일

(21) 출원번호 10-2006-0088530
(22) 출원일자 2006년09월13일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00267112 2005년09월14일 일본(JP)

(71) 출원인 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자 나카니시, 데쓰오
일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰가가꾸 고
교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기쥬쥬 켄쥬쇼내
가시다, 메구루
일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰가가꾸 고
교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기쥬쥬 켄쥬쇼내
미야와끼, 사또루
일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토키 1반지 10 신에쓰가가꾸 고
교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이료 기쥬쥬 켄쥬쇼내

(74) 대리인 장수길
구영창

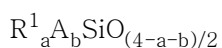
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 환상 카르보네이트 변성 실록산 및 그의 제조 방법 및비수전해액, 이차 전지 및 축전기

(57) 요약

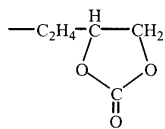
하기 화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산.

<화학식 1>



식 중, R¹은 수산기, 및 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 기이며, A는 하기 화학식 2로 표시되는 환상 카르보네이트기이다. a, b는 각각 1.0≤a≤2.5, 0.001≤b≤1.5의 양수이고, a+b는 1.001≤a+b≤3이다. 단, [R¹ASiO_{2/2}] 단위의 수가 3개 이하인 직쇄상 실록산 및 규소 원자수 3 내지 6의 환상 실록산인 경우를 제외한다.

<화학식 2>



본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산을 함유하는 비수전해액을 사용한 전지는 우수한 온도 특성 및 사이클 특성을 갖는다.

대표도

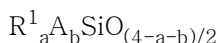
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

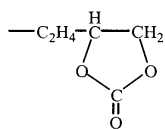
하기 화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산.

<화학식 1>



식 중, R^1 은 수산기, 및 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 기이며, A는 하기 화학식 2로 표시되는 환상 카르보네이트기이다. a, b는 각각 $1.0 \leq a \leq 2.5$, $0.001 \leq b \leq 1.5$ 의 양수이고, $a+b$ 는 $1.001 \leq a+b \leq 3$ 이다. 단, $[R^1 A SiO_{2/2}]$ 단위의 수가 3개 이하인 직쇄상 실록산 및 규소 원자수 3 내지 6의 환상 실록산인 경우를 제외한다.

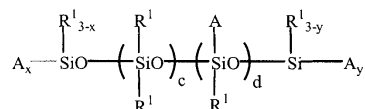
<화학식 2>



청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산.

<화학식 3>

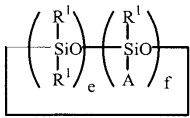


식 중, c, d는 각각 $0 \leq c \leq 200$, $4 \leq d \leq 200$ 의 정수이고, x, y는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, R^1 , A는 상기한 바와 같다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산.

<화학식 4>

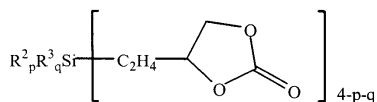


식 중, e, f는 각각 $0 \leq e \leq 100$, $1 \leq f \leq 100$ 의 정수이며, $7 \leq e + f \leq 200$ 이다.

청구항 4.

하기 화학식 5로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실란 단독 또는 이를 포함하는 가수분해성 실란 혼합물을 가수분해 축합하는 것을 특징으로 하는 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

<화학식 5>



식 중, R^2 는 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 유기기이며, R^3 은 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 가수분해성 기이고, p, q는 각각 $0 \leq p \leq 2$, $1 \leq q \leq 3$ 의 정수이며, $p + q \leq 3$ 이다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 환상 카르보네이트 변성 실록산이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 것인 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 R^3 이 탄소수 1 내지 6의 알콕시기인 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 0이고, q가 3인 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 8.

제4항에 있어서, 상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 1이고, q가 2인 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 9.

제4항에 있어서, 상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 2이고, q가 1인 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 10.

비수용매, 전해질염, 및 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 환상 카르보네이트 변성 실록산을 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 비수전해액.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산 중의 R¹이 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 불소 치환 알킬기인 비수전해액.

청구항 12.

제10항에 있어서, 환상 카르보네이트 변성 실록산의 함유량이 비수전해액 전체의 0.001 부피% 이상인 것을 특징으로 하는 비수전해액.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 전해질염이 리튬염인 것을 특징으로 하는 비수전해액.

청구항 14.

제10항의 비수전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 15.

제10항의 비수전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학 축전기.

청구항 16.

제10항의 비수전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 환상 카르보네이트 변성 실록산 및 그의 제조 방법 및 이 환상 카르보네이트 변성 실록산을 포함하는 비수전해액에 관한 것이며, 나아가, 그 전해액을 이용한 각종 에너지 장치, 특히 이차 전지, 전기 이중층 축전기 등의 전기 화학 축전기, 특히 리튬 이온을 정극과 부극 사이에서 이동시켜 충방전을 행하는 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명의 전해액을 사용한 전지는 온도 특성, 사이클 특성이 우수하다.

최근, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라 또는 디지털 비디오 카메라의 충전 가능한 포터블 전원으로서 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차 전지의 사용이 증대되고 있다. 또한, 환경을 고려하여 배기 가스를 대기 중에 방출하지 않는 자동차로서 실용화가 진행되고 있는 전기 자동차, 하이브리드 자동차용 보조 전원으로서도 비수전해액을 사용한 리튬 이온 이차 전지 또는 전기 이중층 축전기가 검토되고 있다.

그러나, 리튬 이온 이차 전지는 고성능이지만, 혹독한 환경하(특히, 저온 환경하)에서의 방전 특성 및 단시간에 대량의 전기를 필요로 하는 고출력하에서의 방전 특성에 대해서는 충분하다고 할 수 없다. 한편, 전기 이중층 축전기에 있어서는 그의 내전압이 불충분하고, 또한 전기 용량이 시간 경과에 따라 저하된다는 문제가 있었다. 또한, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등으로 대표되는 인화점이 낮은 용매를 주성분으로 하는 비수전해액을 사용하는 경우가 많아, 전지 내에서 열 폭주가 발생하면 전해액의 기화 및 분해가 발생하며, 전지가 파열되거나 인화되는 사태가 발생할 우려가 있다. 따라서, 통상적으로 전지에는 이상시의 전류 차단 장치로서 IC 회로가 조립되고, 탄화수소 가스 발생에 의한 전지 내압의 상승을 피하기 위해 안전 밸브가 조립되어 있다. 안전성 향상과 경량화 및 비용 절감을 위해서도 한층 더 전해액의 검토가 요구되었다.

이와 같은 가운데, 화학적 안정성이 높고, 전해액과의 상용성이 높은 폴리에테르 변성 실록산이 검토되어 왔다. 이는 LiPF_6 등의 전해액을 충분히 용해시킬 수 있을 뿐만 아니라, 폴리에테르 변성 실록산이 본래 갖는 계면 활성능 때문에 전극 또는 세퍼레이터의 습윤성을 개선하는 효과가 있었다. 또한, 전해액에 몇% 첨가함으로써 충방전 사이클 특성이 개선된다는 것이 알려져 있다. 그러나, 이상의 효과도 충분하다고는 할 수 없고, 폴리에테르 변성 실록산은 열안정성이 부족하며, 한편으로 비교적 높은 융점을 갖는다는 점에서 저온에서의 사용에 문제가 있었다. 여전히, 안정성이 높고, 전해액과의 상용성이 높은 첨가제의 개발이 요구되었다.

한편, 본 발명과 관련된 선행 문헌으로서 상기 특허 문헌 1 내지 4를 들 수 있다.

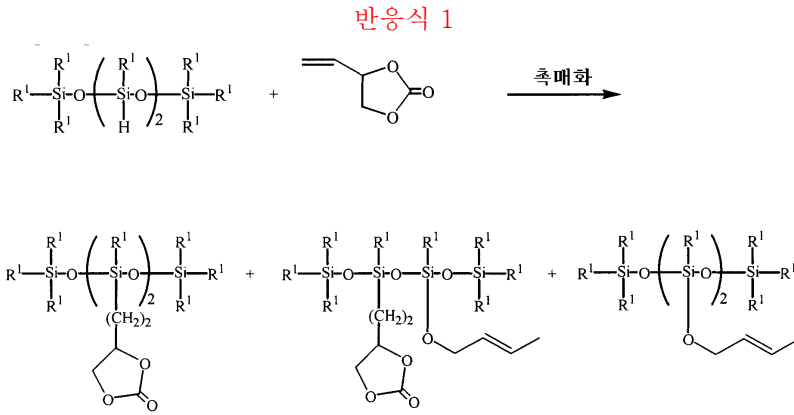
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 저온하에서의 방전 특성의 향상, 고출력하에서의 방전 특성의 향상, 안전성의 향상을 제공하는 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 축전기 등의 전기 화학 축전기를 가능하게 하는 비수전해액 및 여기에 유효하게 이용되는 환상 카르보네이트 변성 실록산과 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 이 비수전해액을 포함하는 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지 및 전기 화학 축전기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 미리 저분자량의 가수분해성 기를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실란을 합성한 후, 가수분해 반응을 행함으로써, 분리 정제가 간단하고 다양한 구조 설계를 가능하게 하는 환상 카르보네이트 변성 실록산의 합성 방법을 개발하였다. 이 방법에 의해 합성된 환상 카르보네이트 변성 실록산을 포함하는 비수전해액을 이용함으로써, 충방전 특성, 안전성이 향상됨을 발견하였다.

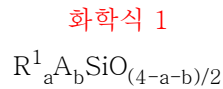
즉, 본 발명자들은 폴리에테르 변성 실리콘 대신에 관능기로서 비닐기를 갖는 에틸렌카르보네이트를 이용한 카르보네이트 변성 실리콘을 검토한 결과, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 비닐에틸렌카르보네이트는 SiH 기를 갖는 실록산과의 부가 반응 중에 탈탄산 반응을 일으켜 알콕시실록산을 부수적으로 발생시킨다는 문제가 있었다. 따라서, 반응 생성물로부터 분리 정제하는 공정을 필요로 하고, 이 때문에 고중합도의 변성 실록산이나 분지상 실록산의 합성은 곤란하여 부가 반응에 의한 합성은 저중합도의 실록산에 한정된다는 문제가 있었다. 저중합도의 실록산 및 고중합도의 실록산 변성물이나 분지상 실록산 변성물의 새로운 합성 방법이 요구되었지만, 후술하는 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란의 가수분해에 의해, 화학식 1의 환상 카르보네이트 변성 실록산이 얻어지고, 이것이 전지나 축전기의 비수전해액에 사용되어 우수한 온도 특성, 사이클 특성을 제공한다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.



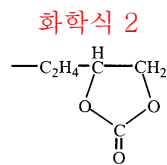
따라서, 본 발명은 하기 환상 카르보네이트 변성 실록산 및 그의 제조 방법을 제공한다.

청구항 1:

하기 화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산.



식 중, R^1 은 수산기, 및 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 기이며, A는 하기 화학식 2로 표시되는 환상 카르보네이트기이다. a, b는 각각 $1.0 \leq a \leq 2.5$, $0.001 \leq b \leq 1.5$ 의 양수이고, $a+b$ 는 $1.001 \leq a+b \leq 3$ 이다. 단, $[R^1ASiO_{2/2}]$ 단위의 수가 3개 이하인 직쇄상 실록산 및 규소 원자수 3 내지 6의 환상 실록산인 경우를 제외한다.



청구항 2:

하기 화학식 3으로 표시되는 제1항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산.

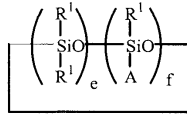


식 중, c, d는 각각 $0 \leq c \leq 200$, $4 \leq d \leq 200$ 의 정수이고, x, y는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, R^1 , A는 상기한 바와 같다.

청구항 3:

하기 화학식 4로 표시되는 제1항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산.

화학식 4

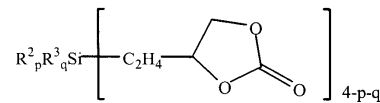


식 중, e, f는 각각 $0 \leq e \leq 100$, $1 \leq f \leq 100$ 의 정수이며, $7 \leq e + f \leq 200$ 이다.

청구항 4:

하기 화학식 5로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실란 단독 또는 이를 포함하는 가수분해성 실란 혼합물을 가수분해 축합하는 것을 특징으로 하는 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

화학식 5



식 중, R^2 는 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 유기기이며, R^3 은 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 가수분해성 기이고, p, q는 각각 $0 \leq p \leq 2$, $1 \leq q \leq 3$ 의 정수이며, $p + q \leq 3$ 이다.

청구항 5:

환상 카르보네이트 변성 실록산이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 것인 제4항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 6:

상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 R^3 이 탄소수 1 내지 6의 알콕시기인 제4항 또는 제5항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 7:

상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 0이고, q가 3인 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 8:

상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 1이고, q가 2인 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

청구항 9:

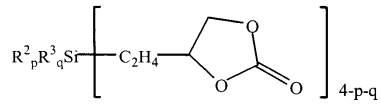
상기 화학식 5의 환상 카르보네이트 변성 실란 중의 p가 2이고, q가 1인 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 환상 카르보네이트 변성 실록산의 제조 방법.

또한, 본 발명은 비수용매, 전해질염, 및 상기 환상 카르보네이트 변성 실록산을 필수 성분으로 하는 비수전해액, 및 이 비수전해액을 포함하는 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지 및 전기 화학 축전기를 제공한다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

본 발명의 비수전해액에 이용하는 환상 카르보네이트 변성 실록산은 하기 화학식 5로 표시되는 가수분해성 기를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실란의 가수분해 축합물, 또는 이 환상 카르보네이트 변성 실란과 다른 가수분해성 실란의 공가수분해 축합물이고, 얻어지는 환상 카르보네이트 변성 실록산의 실록산 골격은 직쇄상, 환상, 분지상, 3차원 망상 중 어느 하나의 분자 구조일 수 있지만, 1 분자 중에 포함되는 $[R^1AsiO_{2/2}]$ 단위의 수가 3개 이하인 직쇄상 실록산 및 1 분자 중의 수소 원자수가 3 내지 6인 환상 실록산인 경우를 제외한다.

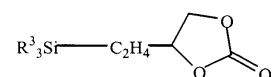
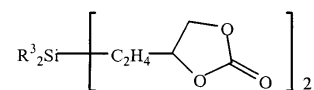
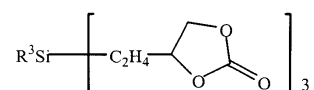
[화학식 5]



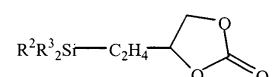
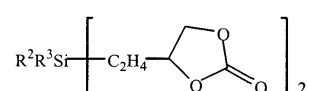
상기 화학식 5 중의 R^2 는 동일 또는 상이할 수 있고, 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기에서 선택되는 유기기이다. 이들의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있을 뿐 아니라, 3-아미노프로필기, 3-[(2-아미노에틸)아미노]프로필기 등의 아미노 치환 알킬기, 3-카르복시프로필기 등의 카르복시 치환 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 트리플루오로프로필기나 노나플루오로옥틸기 등과 같이 일부의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 할로겐화 알킬기 등의 기도 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 불소 치환 알킬기이며, 가장 바람직한 것은 메틸기 또는 에틸기이다. 특히, R^2 의 80% 이상이 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

상기 화학식 5 중의 R^3 는 동일 또는 상이할 수 있고, 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자에서 선택되는 가수분해성 기이다. 수산기 또는 알콕시기를 가수분해성 기로서 선택하는 경우에는 산성 조건하에서 가수분해 반응을 수행하는 것이 유리하고, 바람직한 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기를 들 수 있다. 또한, 수소 원자 또는 수산기를 선택하는 경우에는 알칼리성 조건하에서 가수분해 반응을 수행하는 것이 유리하다. 한편, 할로젠 원자를 선택하는 경우에는 대량의 물에 투입함으로써 가수분해 반응을 수행할 수 있지만, 바람직한 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 특히, 반응의 제어와 후처리의 간편함을 고려하면, 산성 조건하에서의 알콕시기를 갖는 실란의 가수분해가 바람직하다.

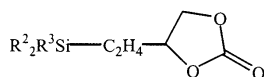
p, q는 각각 $0 \leq p \leq 2$, $1 \leq q \leq 3$ 의 정수이며, $p+q \leq 3$ 이다. p=0으로 하면, q=1, 2, 3이 선택되고, 예시하면 하기 구조가 된다. R^2 및 R^3 은 상술한 바와 같다.



p=1로 하면, q=1, 2가 선택되고, 예시하면 하기 구조가 된다.



p=2로 하면, q=1이고, 예시하면 하기 구조가 된다.



상기 환상 카르보네이트 변성 실란은 규소 원자에 결합된 수소 원자(SiH기)를 갖는 오르가노히드로젠실란과 비닐에틸렌 카르보네이트(4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온)의 부가 반응에 의해 얻을 수 있다. 오르가노히드로젠실란은 예를 들면 트리메톡시실란(H(MeO)₃Si), 메틸디메톡시실란(HMe(MeO)₂Si) 및 디메틸메톡시실란(HMe₂(MeO)Si) 등을 들 수 있다. 한편, 비닐에틸렌카르보네이트는 탄산칼륨 존재하에서의 3-부텐-1,2-디올과 디알킬카르보네이트를 반응시키는 방법, 3-부텐-1,2-디올과 요소를 반응시키는 방법, 2-비닐옥실란에 대한 이산화탄소의 부가 반응에 의해 합성할 수 있다.

상기 부가 반응은 백금 촉매 또는 로듐 촉매의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산-비닐실록산 착체 등의 촉매가 바람직하게 사용된다. 또한, 조촉매, pH 조정제로서 아세트산 나트륨이나 시트르산나트륨을 첨가할 수도 있다.

한편, 촉매의 사용량은 촉매량으로 할 수 있지만, SiH기 함유 실란과 비닐에틸렌카르보네이트의 총량에 대하여 백금 또는 로듐량으로 50 ppm 이하인 것이 바람직하고, 특히 20 ppm 이하인 것이 바람직하다.

상기 부가 반응은 필요에 따라 유기 용제 중에서 수행할 수도 있다. 유기 용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 부탄올 등의 지방족 알코올, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, n-펜탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환식 탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소 등을 들 수 있다. 부가 반응 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 환류하에서 1 내지 10 시간 반응시킨다.

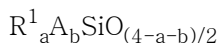
본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산은 가수분해성 기를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실란 단독 또는 이를 포함하는 가수분해성 실란 혼합물을 (공)가수분해 축합함으로써 얻어진다. 가수분해성 기를 갖는 반응성 실란을 예시하면, 수소 원자를 갖는 가수분해성 실란으로서는 트리메틸실란, 디메틸실란, 메틸실란 등을 들 수 있다. 수산기를 갖는 가수분해성 실란으로서는 트리메틸실라놀, 디메틸디실라놀, 메틸트리실라놀 등을 들 수 있다. 알콕시기를 갖는 가수분해성 실란으로서는 알콕시기를 메톡시기로 하면 트리메틸메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 테트라메톡시실란 등을 들 수 있다. 할로겐 원자를 갖는 가수분해성 실란으로서는 트리메틸클로로실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 테트라클로로실란 등을 들 수 있다.

가수분해 반응은 공지된 가수분해 방법 및 조건으로 수행할 수 있지만, 통상적으로 상기 가수분해성 기를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실란 1몰에 대하여 물의 사용량은 상기 환상 카르보네이트 변성 실란 1분자당 가수분해성 기의 몰수에 따라 0.3 내지 3몰, 특히 0.4 내지 2.4몰로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 알코올 등의 유기 용제를 상용화제로 하여 상기 실란 1몰에 대하여 0.2 내지 100몰을 사용할 수 있다. 가수분해 촉매로서는 황산, 메탄술폰산, 염산, 인산 등의 무기산, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 카르복실산 등의 산성 촉매, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물 등의 알칼리성 촉매가 사용되고, 이들 촉매의 사용량은 촉매량으로 할 수 있고, 통상 반응 용액 전체의 0.1 내지 10 질량% 정도로 할 수 있다. 반응 온도는 -50 내지 40℃, 특히 -20 내지 20℃로 할 수 있고, 반응 시간은 통상 1 내지 10 시간 정도이다.

상기 가수분해 반응을 예시하면, 트리메톡시실란(H(MeO)₃Si), 메틸디메톡시실란(HMe(MeO)₂Si) 및 디메틸메톡시실란(HMe₂(MeO)Si)과 비닐에틸렌카르보네이트(4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온)과의 부가 반응물을 미리 합성하고, 테트라메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란 및 트리메틸메톡시실란에서 선택되는 알콕시실란을 공존시켜 황산 또는 메탄술폰산 존재하에 가수분해를 행한다. 알콕시기가 에톡시기이더라도 동일한 처방으로 합성 가능하다. 한편, 할로겐화실란을 사용하는 경우에는 할로겐화 카르보네이트실란을 상술한 부가 반응에 의해 합성한 후, 적절히 선택한 클로로실란과 함께 대량의 물에 적하함으로써 합성을 행할 수 있다. 한편, 어느 반응에서나 상술한 바와 같이 상용화제로서 알코올 등의 용제를 이용하면 편리하다. 또한, 반응은 발열성이기 때문에 0℃ 정도로 냉각하여 수행하는 것이 바람직하다.

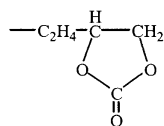
본 발명의 제조 방법에 의해 합성되는 환상 카르보네이트 변성 실록산은 하기 화학식 1a로 표시되는, 실록산 골격이 직쇄상, 환상, 분지상 또는 3차원 망상 분자 구조를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실록산이다.

화학식 1a



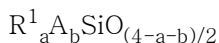
식 중, R^1 은 수산기, 및 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기에서 선택되는 동일 또는 이종의 1가 기이며, A는 하기 화학식 2로 표시되는 환상 카르보네이트기이다. a, b는 각각 $1.0 \leq a \leq 2.5$, $0.001 \leq b \leq 1.5$ 의 양수이고, $a+b$ 는 $1.001 \leq a+b \leq 3$ 이다.

<화학식 2>



이 경우, 상기 화학식 1a의 실록산에 있어서 1 분자 중의 규소 원자수는 제한되지 않고, 규소 원자수 2 이상의 것, 즉, 분자 중에 1개 이상의 실록산 구조($Si-O-Si$)를 갖는 것이 포함되고, 또한 2관능의 $[R^1ASiO_{2/2}]$ 단위(한편, 이 2관능 단위와, 1관능의 $R^1_2ASiO_{1/2}$ 단위나 $R^1A_2SiO_{1/2}$ 단위 및 3관능의 $ASiO_{3/2}$ 단위와는 상이함)의 수도 제한되지 않지만, 하기 화학식 1로 표시되고, 분자 중의 $[R^1ASiO_{2/2}]$ 단위의 수가 3개 이하인 직쇄상 실록산을 제외한 직쇄상 실록산, 규소 원자수가 3 내지 6인 환상 실록산을 제외한 환상 실록산이 바람직하고, 이들 중, 특히 직쇄상 구조의 실록산에 대해서는 1 분자 중의 규소 원자가 6개 이상인 것, 특히 9개 이상인 것이 바람직하고, 또한 환상 구조의 실록산에 대해서는 1 분자 중의 규소 원자가 7개 이상인 것, 분지상 또는 3차원 망상 구조의 실록산에 대해서는 1 분자 중의 규소 원자수가 4개 이상인 것이 바람직하고, 또한, 직쇄상 또는 환상 구조의 실록산에 대해서는 1 분자 중에 $[R^1ASiO_{2/2}]$ 로 표시되는 환상 카르보네이트기 함유 이관능성 실록산 단위를 4개 이상, 통상 4 내지 200개, 특히 4 내지 100개 정도 갖는 것이 바람직하다.

<화학식 1>

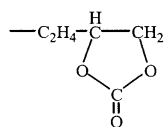


단, 식 중, R^1 , A, a, b는 상기한 바와 같지만, 1 분자 중의 규소 원자수 또는 $R^1ASiO_{2/2}$ 단위수가 상기와 같이 한정된다.

상기 화학식 1 또는 1a 중의 R^1 은 동일 또는 상이할 수 있고, 수산기, 및 할로젠 원자로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 아미노 치환 알킬기, 카르복실 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기에서 선택된다. 이들의 구체예로서는, 수산기에 더하여 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있을 뿐 아니라, 3-아미노프로필기, 3-[(2-아미노에틸)아미노]프로필기 등의 아미노 치환 알킬기, 3-카르복시프로필기 등의 카르복시 치환 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 트리플루오로프로필기나 노나플루오로옥틸기 등과 같이 일부의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 할로젠화 알킬기도 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다. 아릴옥시기로서는 페녹시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 불소 치환 알킬기이며, 가장 바람직한 것은 메틸기 또는 에틸기이다. 특히, R^1 의 80몰% 이상이 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

A는 하기 화학식 2로 표시되는 환상 카르보네이트기이다.

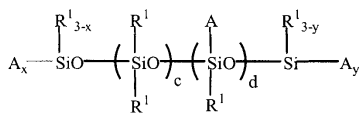
<화학식 2>



상기 화학식 1에서, a 는 $1.0 \leq a \leq 2.5$, 바람직하게는 $1.5 \leq a \leq 2.5$ 의 양수이다. a 가 1.0보다 작으면 카르보네이트 변성 실록산의 점도가 높아져 전해액 중의 이온 이동도가 저하되는 경우가 있고, 또한 습윤성의 향상을 기대할 수 없는 경우가 있다. 한편, 2.5보다 크면 전해액과의 상용성이 떨어져 안정적으로 전해질을 용해하는 것이 곤란해진다. b 는 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 의 양수이다. 바람직하게는 $0.1 \leq b \leq 1.0$ 이고, b 가 0.001보다 작으면, 카르보네이트 변성 실록산 중의 카르보네이트 함유량이 저하되고, 전해액과의 상용성이 떨어져 안정적으로 전해질을 용해하는 것이 곤란해지고, 1.5보다 크면 카르보네이트 변성 실록산의 점도가 높아져 전해액 중의 이온 이동도가 저하되는 경우가 있고, 또한 습윤성의 향상을 기대할 수 없는 경우가 있다. $a+b$ 는 $1.001 \leq a+b \leq 3$, 바람직하게는 $1.1 \leq a+b \leq 2.5$, 보다 바람직하게는 $1.5 \leq a+b \leq 2.23$ 이다.

화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산은 하기 화학식 3으로 표시되는 직쇄상 실록산일 수도 있다.

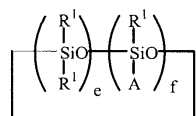
<화학식 3>



단, 상기 화학식 3에서, c, d 는 각각 $0 \leq c \leq 200, 4 \leq d \leq 200$ 의 정수인 것이 바람직하고, 특히 $1 \leq c \leq 100, 4 \leq d \leq 100$ 의 정수인 것이 바람직하고, 나아가 $4 \leq c \leq 50, 4 \leq d \leq 50$ 의 정수인 것이 보다 바람직하다. 또한, x, y 는 각각 독립적으로 0 또는 1이다. 또한, R^1, A 는 상기한 바와 같다.

또한, 화학식 1로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 실록산은 하기 화학식 4로 표시되는 환상 실록산일 수도 있다.

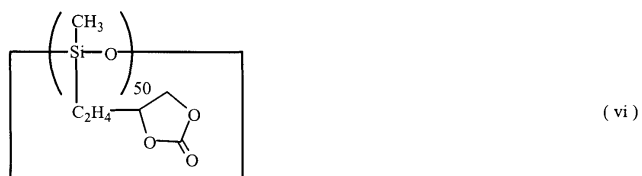
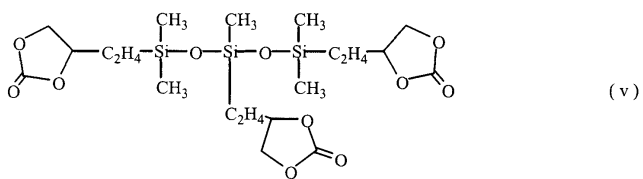
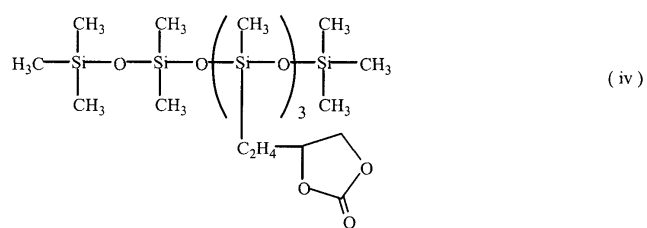
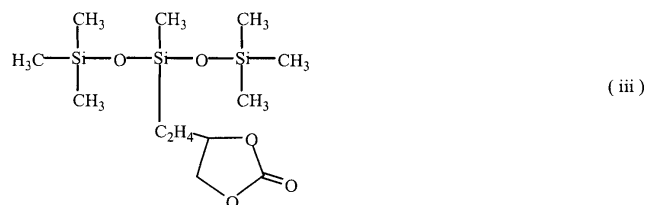
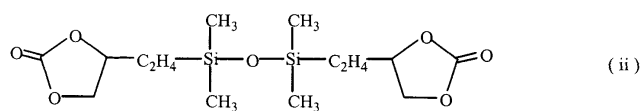
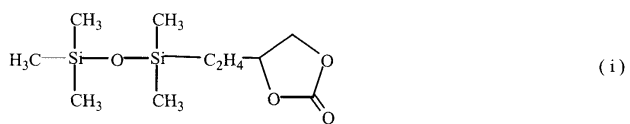
<화학식 4>

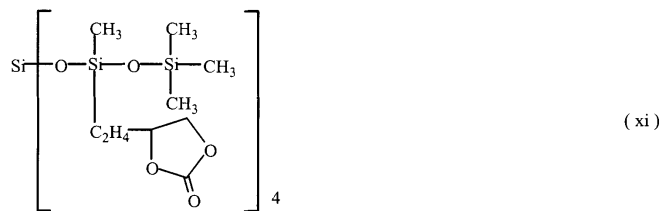
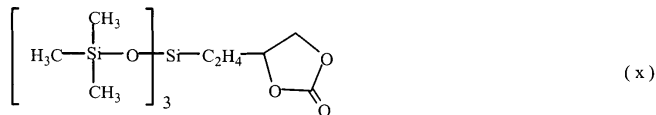
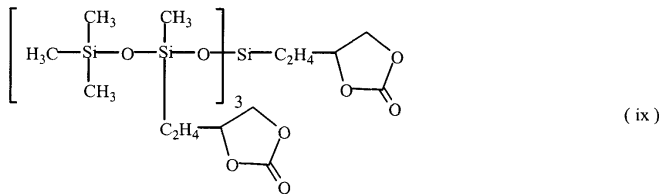
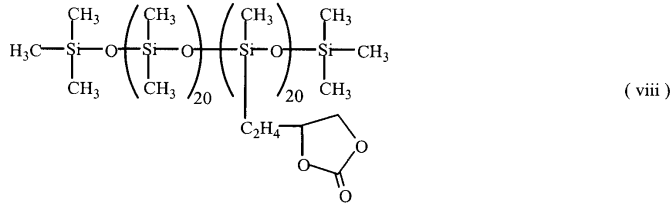
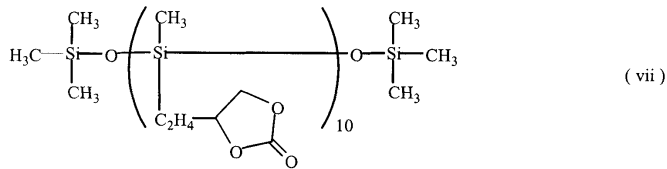


단, 상기 화학식 4에서, e, f 는 각각 $0 \leq e \leq 100, 1 \leq f \leq 100$ 의 정수인 것이 바람직하고, $7 \leq e+f \leq 200$ 이다. 특히, $0 \leq e \leq 100, 4 \leq f \leq 100, 7 \leq e+f \leq 200$ 을 만족시키는 정수인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $0 \leq e \leq 50, 10 \leq f \leq 50, 10 \leq e+f \leq 100$ 이다. R^1, A 는 상기한 바와 같다.

본 발명의 제조 방법에 의해 합성되는 환상 카르보네이트 변성 실록산의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 대략 100,000 이하이지만, 분자량의 증가는 카르보네이트 변성 실록산의 점도 증가를 초래하여 전해액 중의 이온 이동도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 습윤성의 향상을 기대할 수 없는 경우가 있기 때문에, 10,000 이하인 것이 바람직하다. 또한, 비수용매를 이용하지 않고 환상 카르보네이트 변성 실록산 단독으로 비수용매로 하는 경우에는 점도가 100 mPa·s 이하인 것이 바람직하기 때문에, 바람직한 분자량은 1,000 이하이다. 그 하한은 200 이상, 특히 300 이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산을 구체적으로 나타내면, 하기 화합물 i 내지 xi을 들 수 있다. 단, 본 발명에서 채용한 제조 방법이 특히 유효한 것은 실록산쇄 중에 카르보네이트기가 2개 또는 3개 이상 포함되는 경우와 입체 장애 때문에 부가 반응이 발생하기 어려운 경우, 또는 고분자량인 경우이기 때문에, 특히 화합물 iv 내지 xi에 대하여 수행하면, 부가 반응법에 의한 합성에 비해 좋은 결과가 얻어진다.





본 발명은 상기 환상 카르보네이트 변성 실록산을 포함하는 비수전해액을 제공한다. 이 경우, 비수전해액은 상기 환상 카르보네이트 변성 실록산 외에 비수용매와 전해질염을 포함한다.

본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산은 비수전해액 중에 0.001 부피% 이상 함유하는 것이 유효하다. 0.001 부피% 미만이면 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 없을 우려가 있다. 바람직하게는 0.1 부피% 이상 함유하는 것이다. 또한, 함유량의 상한에 대해서는 사용하는 비수전해액용 용매에 따라서도 다르지만, 비수전해액 내에서의 Li 이온의 이동이 실용 수준 이하가 되지 않는 정도의 함유량으로 한다. 통상 80 부피% 이하, 바람직하게는 60 부피% 이하, 보다 바람직하게는 50 부피% 이하이다. 한편, 휘발성의 비수전해액용 용매를 전혀 이용하지 않고 비수전해액 중의 실록산 함유량을 100 부피%로 하는 것도 가능하다.

본 발명의 비수전해액은 전해질염 및 비수용매를 함유한다. 전해질염으로서는 예를 들면 경금속염을 들 수 있다. 경금속염에는 리튬염, 나트륨염, 또는 칼륨염 등의 알칼리 금속염, 또는 마그네슘염 또는 칼슘염 등의 알칼리 토금속염, 또는 알루미늄염 등이 있고, 목적에 따라 1종 또는 복수종이 선택된다. 예를 들면, 리튬염이면, LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$, $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$, LiCF_3 , LiAlCl_4 또는 $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ 를 들 수 있고, 이들 중 임의의 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용된다.

비수전해액의 전해질염의 농도는 전기 전도성 면에서 0.5 내지 2.0 mol/L이 바람직하다. 한편, 이 전해질의 온도 25℃에서의 도전율은 0.01 S/m 이상인 것이 바람직하고, 전해질염의 종류 또는 그 농도에 따라 조정된다.

본 발명에 사용되는 비수전해액용 용매로서는 비수전해액용으로서 사용할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 일반적으로, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤 등의 비양성자성 고유전율 용매나, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸프로필카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아니솔, 메틸아세테이트 등의 아세트산에스테르류 또는 프로피온산에스테르류 등의 비양성자성 저점도 용매를 들 수 있다. 이들 비양성자성 고유전율 용매와 비양성자성 저점도 용매를 적당한 혼합비로 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 이미다졸류, 암모늄, 및 피리디늄형의 양이온을 이용한 이온성 액체를 사용할 수 있다. 쌍음이온은 특별히 한정되는 것은 아니지만, BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 들 수 있다. 이온성 액체는 상술한 비수전해액 용매와 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

고체 전해질이나 겔 전해질로 하는 경우에는 실리콘 겔, 실리콘폴리에테르겔, 아크릴겔, 아크릴로니트릴겔, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 등을 고분자 재료로서 함유하는 것이 가능하다. 한편, 이들은 미리 중합할 수도 있고, 주액(注液) 후 중합할 수도 있다. 이들은 단독 또는 혼합물로서 사용 가능하다.

또한, 본 발명의 비수전해액 중에는 필요에 따라 각종 첨가제를 첨가할 수도 있다. 예를 들면, 사이클 수명 향상을 목적으로 한 비닐렌카르보네이트, 메틸비닐렌카르보네이트, 에틸비닐렌카르보네이트, 4-비닐에틸렌카르보네이트 등이나, 과충전 방지를 목적으로 한 비페닐, 알킬비페닐, 시클로헥실벤젠, t-부틸벤젠, 디페닐에테르, 벤조푸란 등이나, 탈산이나 탈수를 목적으로 한 각종 카르보네이트 화합물, 각종 카르복실산 무수물, 각종 질소 함유 및 황 함유 화합물을 들 수 있다.

본 발명에 따른 비수전해액은 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액을 구비한 이차 전지에 사용할 수 있다.

정극 활성 물질로서는 리튬 이온을 흡장 및 이탈시킬 수 있는 산화물 또는 황화물 등을 들 수 있고, 이들 중 임의의 1종 또는 2종 이상이 사용된다. 구체적으로는, 예를 들면 TiS_2 , MoS_2 , NbS_2 , ZrS_2 , VS_2 또는 V_2O_5 , MoO_3 및 $\text{Mg}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ 등의 리튬을 함유하지 않는 금속 황화물 또는 산화물, 또는 리튬 및 리튬을 함유하는 리튬 복합 산화물을 들 수 있고, 또한 NbSe_2 등의 복합 금속도 들 수 있다. 그 중에서도 에너지 밀도를 높이기 위해서는 Li_pMetO_2 를 주체로 하는 리튬 복합 산화물이 바람직하다. 한편, 이 경우의 Met는 구체적으로 코발트, 니켈, 철 및 망간 중 1종 이상이 바람직하고, p는 통상 $0.05 \leq p \leq 1.10$ 의 범위 내의 값이다. 이러한 리튬 복합 산화물의 구체적인 예로서는, 층 구조를 갖는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ (단, q 및 r의 값은 전지의 충방전 상태에 따라 다르고, 통상 $0 < q < 1$, $0.7 < r \leq 1$ 임), 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 및 사방정 LiMnO_2 를 들 수 있다. 또한, 고전압 대응형으로서의 치환 스피넬 망간 화합물로서 $\text{LiMet}_s\text{Mn}_{1-s}\text{O}_4$ ($0 < s < 1$)도 사용되고 있고, 이 경우의 Met는 티탄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리 및 아연 등을 들 수 있다.

한편, 상기 리튬 복합 산화물은, 예를 들면 리튬의 탄산염, 질산염, 산화물 또는 수산화물과, 전이 금속의 탄산염, 질산염, 산화물 또는 수산화물을 원하는 조성에 따라 분쇄 혼합하고, 산소 분위기 중에서 600 내지 1,000°C 범위 내의 온도에서 소성함으로써 제조된다.

또한, 정극 활성 물질로서는 유기물을 사용할 수도 있다. 예를 들면 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아센, 폴리술피드 화합물 등이다.

리튬 이온을 흡장 및 이탈시킬 수 있는 부극 재료로서는 탄소 재료, 금속 원소 또는 유사금속 원소, 금속 복합 산화물 또는 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤 등의 고분자 재료 등을 들 수 있다.

탄소 재료로서는 탄소화 공정에 의해 아세틸렌 블랙, 열분해 탄소, 천연 흑연 등의 기상법에 의해 합성되는 탄소류, 인조 흑연류, 석유 코크스 또는 피치 코크스 등의 코크스류를 포함하는 액상법에 의해 합성되는 탄소류, 고분자, 목질 원료, 폐놀 수지, 탄소 필름을 소성하여 이루어지는 열분해 탄소, 목탄, 유리상 탄소류, 탄소 섬유 등의 고상법에 의해 합성되는 탄소류를 들 수 있다.

리튬을 흡장 및 이탈시킬 수 있는 부극 재료로서는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속 원소 또는 유사금속 원소의 단일체, 합금 또는 화합물도 들 수 있다. 그 형태로는 고용체(固溶體), 공정(共晶), 금속간 화합물 또는 이들 중 2종 이상이 공존하는 경우가 있다. 이들 중 임의의 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

이러한 금속 원소 또는 유사금속 원소로서는, 예를 들면 주석, 납, 알루미늄, 인듐, 규소, 아연, 구리, 코발트, 안티몬, 비스무스, 카드뮴, 마그네슘, 붕소, 갈륨, 게르마늄, 비소, 셀레늄, 텔루륨, 은, 하프늄, 지르코늄 및 이트륨을 들 수 있다. 그 중에서도 4B족의 금속 원소 또는 유사금속 원소의 단일체, 합금 또는 화합물이 바람직하고, 특히 바람직한 것은 규소 또는 주석, 또는 이들의 합금 또는 화합물이다. 이들은 결정질이거나 비정질일 수 있다.

이러한 합금 또는 화합물에 대해 구체적으로 예를 들면, LiAl , AlSb , CuMgSb , SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Mg_2Sn , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si/SiC 복합물, Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0 < v \leq 2$), SiO/C 복합물, SnO_w ($0 < w \leq 2$), SnSiO_3 , LiSiO 또는 LiSnO 등이 있다.

정극, 부극의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로는 용매에 활성 물질, 결합제, 도전제 등을 첨가하여 슬러리상을 형성하고, 집전체 시트에 도포하고, 건조 및 압착하여 제조한다.

결착제로서는 일반적으로 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌·부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 각종 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다.

도전제로서는 일반적으로 흑연, 카본 블랙 등의 탄소계 재료나, 구리, 니켈 등의 금속 재료를 들 수 있다.

집전체로서는, 정극용으로는 알루미늄 또는 그의 합금, 부극용으로는 구리, 스테인레스, 니켈 등의 금속 또는 이들의 합금 등을 들 수 있다.

정극과 부극 사이에 이용되는 세퍼레이터는 전해액에 대해 안정적이고, 보액성(保液性)이 우수하면 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 다공질 시트 또는 부직포를 들 수 있다. 또한, 다공질 유리, 세라믹 등도 사용된다.

이차 전지의 형상은 임의적이고, 특별히 제한은 없다. 일반적으로는 코인 형상으로 편칭한 전극과 세퍼레이터를 적층한 코인 타입, 전극 시트와 세퍼레이터를 나선형으로 한 원통형 등을 들 수 있다.

본 발명에 따른 비수전해액은 전극, 세퍼레이터 및 전해액을 구비한 전기 화학 축전기, 특히 전기 이중층 축전기 또는 유사 전기 이중층 축전기, 비대칭 축전기, 산화환원 축전기 등에 사용할 수 있다.

축전기에 사용되는 전극 중 적어도 한쪽은 탄소질 물질을 주성분으로 하는 분극성 전극이다. 분극성 전극은 일반적으로 탄소질 물질, 도전제, 결합제로 구성되지만, 이러한 분극성 전극의 제조 방법은 상술한 리튬 이차 전지와 완전히 동일한 처방으로 제조된다. 예를 들면, 주로 분말상 또는 섬유상 활성탄과 카본 블랙과 아세틸렌 블랙 등의 도전제를 혼합하고, 결합제로서 폴리테트라플루오로에틸렌을 첨가하여, 이 혼합물을 스테인레스나 알루미늄 등의 집전체에 도포 또는 가압한 것이 사용된다. 마찬가지로 세퍼레이터나 전해액은 이온 투과성이 높은 재료가 바람직하고, 리튬 이차 전지에서 사용되는 재료가 거의 동일하게 사용된다. 또한 형상도 코인형, 원통형, 각형 등을 들 수 있다.

<실시에>

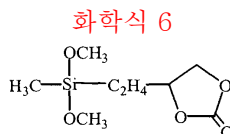
이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다. 한편, 점도는 회전 점도계에 의한 25℃에서의 값이다.

[제조예 1]

가수분해성 기를 2개 갖는 환상 카르보네이트기로 변성한 실란의 합성

교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 비닐에틸렌카르보네이트 125 g과 톨루엔 125 g 및 염화백금산 0.5 질량%의 톨루엔 용액 0.05 g을 넣고, 교반하면서 70℃에서 메틸디메톡시실란 114 g을 적하하였다. SiH 기에 대한 말단 불포화기의 몰비는 약 1.02로 행하였다. 적하 종료 후, 2 시간, 80℃에서 숙성하여 반응을 완결시켰다. 반응액을 감압하에서 정밀 증류하고, 139℃/11 Pa의 분획을 취함으로써, 하기 화학식 6에 나타난 카르보네이트기로 변성한 실란을 수율 53%로 얻

었다. 가스 크로마토그래피 분석에 의한 순도는 96.7%였다. 중클로로포름을 측정 용제로 한 ^1H -NMR의 측정을 행한 결과, 0.1 ppm(3H, s), 0.60 ppm(2H, m), 1.71 ppm(2H, m), 3.47 ppm(3H, s), 4.01 ppm(1H, dd), 4.45 ppm(1H, dd), 4.63 ppm(1H, tt)이 되었다. 이상으로부터 목적하는 카르보네이트임을 확인하였다.



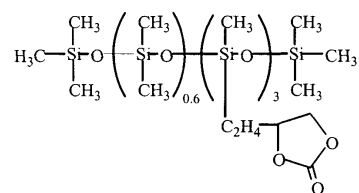
가수분해성 기를 3개 갖는 환상 카르보네이트기로 변성한 실란의 합성

교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 비닐에틸렌카르보네이트 100 g과 톨루엔 150 g 및 염화백금산 0.5 질량%의 톨루엔 용액 0.05 g을 넣고, 교반하면서 80℃에서 트리메톡시실란 128 g을 적하하였다. SiH기에 대한 말단 불포화기의 몰비는 약 0.83으로 행하였다. 적하 종료 후, 2 시간, 80℃에서 숙성하고, 반응액을 감압하에서 증류하고, 128℃/12 Pa의 분획을 취함으로써, 하기 화학식 7로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 트리메톡시실란을 얻었다. 수율은 66 중량%였다. 가스 크로마토그래피 분석에 의한 순도는 95.0%였다. 중클로로포름을 측정 용제로 한 ^1H -NMR의 측정을 행한 결과, 0.51 ppm(2H, m), 1.65 ppm(2H, m), 3.40 ppm(9H, s), 3.93 ppm(1H, dd), 4.38 ppm(1H, dd), 4.56 ppm(1H, tt)이 되었다. 이상으로부터 목적하는 카르보네이트임을 확인하였다.



[제조예 2]

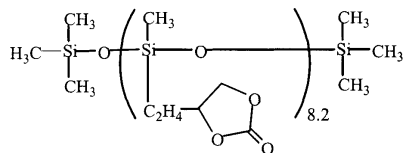
교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 상기 화학식 6으로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 메틸디메톡시실란 110 g과 트리메틸메톡시실란 35 g, 디메틸디메톡시실란 20 g 및 메탄올 50 g을 넣어 -10℃로 냉각하고, 농황산 3 g을 첨가하였다. -10℃로 냉각한 채로 이온 교환수 18 g을 천천히 가하고, 가수분해를 행하였다. 2 시간 교반한 후, 실온으로 되돌리고, 톨루엔을 가하여 수세하였다. 톨루엔층을 분리한 후, 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. 120℃/50 Pa의 조건으로 2 시간 감압하에서 증류 제거하여 목적하는 카르보네이트 변성 실록산을 얻었다. 점도는 575 mPa·s이고, 비중은 1.130이었다. 중아세톤을 측정 용제로 한 ^1H -NMR의 측정을 행한 결과, 0.1 ppm(10H, s), 0.63 ppm(2H, m), 1.81 ppm(2H, m), 4.16 ppm(1H, dd), 4.60 ppm(1H, dd), 4.77 ppm(1H, m)이 되었고, 한편, ^{29}Si -NMR의 측정을 행한 결과, -22 ppm (3.0Si), -13 ppm(0.7Si), 8.2 ppm(2.0Si)인 점에서, 하기의 평균 화학식으로 표시되는 화합물임을 확인하였다.



[실시예 1]

교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 상기 화학식 6으로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 메틸디메톡시실란 110 g과 트리메틸메톡시실란 10.4 g 및 메탄올 96 g을 넣어 -10℃로 냉각하고, 농황산 2.5 g을 첨가하였다. -10℃로 냉각한 채로 이온 교환수 12 g을 천천히 가하고, 가수분해를 행하였다. 2 시간 교반한 후, 실온으로 되돌리고, 톨루엔을 가하여 수세하였다. 톨루엔층을 분리한 후, 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. 120℃/50 Pa의 조건으로 2 시간 감압하에서 증류 제거하여 목적하는 카르보네이트 변성 실록산을 얻었다. 점도는 66,000 mPa·s였다. 중아세톤을 측정 용제로 한 ^1H -NMR의 측정을 행한 결과, 0.15 ppm(5.2H, s), 0.68 ppm(2H, m), 1.85 ppm(2H, m), 4.17 ppm(1H, m), 4.63 ppm(1H, m), 4.79 ppm(1H, m)이 되었다. ^{29}Si -NMR의 측정을 행한 결과, -22 ppm(8.2Si), 8 ppm(2.0Si)인 점에서, 하기의 평균 화학식 8로 표시되는 화합물임을 확인하였다.

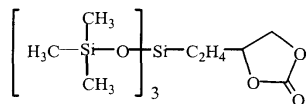
화학식 8



[실시예 2]

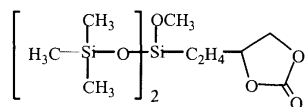
교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 상기 화학식 7로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 트리메톡시실란 78 g과 트리메틸메톡시실란 104 g 및 메탄올 40 g을 넣어 -10°C 로 냉각하고, 농황산 3 g을 첨가하였다. -10°C 로 냉각한 채로 이온 교환수 22 g을 천천히 가하고, 가수분해를 행하였다. 2 시간 교반한 후, 실온으로 되돌리고, 톨루엔을 가하여 수세하였다. 톨루엔층을 분리한 후, 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. 감압 증류하고, $121^{\circ}\text{C}/5\text{ Pa}$ 의 분획을 취함으로써 카르보네이트 변성 실록산을 얻었다. 가스 크로마토그래피 분석에 의한 순도는 93.5%였다. 점도는 $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이고, 비중은 0.992였다. 중아세톤을 측정 용제로 한 $^1\text{H-NMR}$ 의 측정을 행한 결과, 0.12 ppm(27H, s), 0.55 ppm(2H, m), 1.81 ppm(2H, m), 3.47 ppm(0.3H, s, OCH_3), 4.16 ppm(1H, dd), 4.59 ppm(1H, dd), 4.74 ppm(1H, tt)이 되었고, 하기의 화학식 9로 표시되는 화합물임을 확인하였다.

화학식 9



한편, 6.5%의 부생성물을 분석한 결과, 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물임을 알 수 있었다.

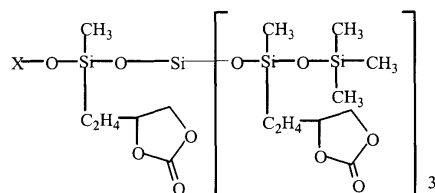
화학식 10



[실시예 3]

교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에 상기 화학식 6으로 표시되는 환상 카르보네이트 변성 메틸디메톡시실란 110 g과 트리메틸메톡시실란 52 g, 테트라메톡시실란 19 g 및 메탄올 50 g을 넣어 -10°C 로 냉각하고, 농황산 2.5 g을 첨가하였다. -10°C 로 냉각한 채로 이온 교환수 21.6 g을 천천히 가하고, 가수분해를 행하였다. 2 시간 교반한 후, 실온으로 되돌리고, 톨루엔을 가하여 수세하였다. 톨루엔층을 분리한 후, 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. $120^{\circ}\text{C}/50\text{ Pa}$ 의 조건으로 2 시간 감압 증류 제거하여 목적하는 카르보네이트 변성 실록산을 얻었다. 점도는 $4,640\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이고, 비중은 1.157였다. 중클로로포름을 측정 용제로 한 $^1\text{H-NMR}$ 의 측정을 행한 결과, 0.1 ppm(39H, s), 0.5 ppm(8H, m), 1.7 ppm(8H, m), 3.4 ppm(0.8H, m), 4.1 ppm(4H, m), 4.4 ppm(4H, m), 4.7 ppm(4H, m)이 되었다. $^{29}\text{Si-NMR}$ 의 측정을 행한 결과, -106 ppm (0.97Si), -22 ppm (4.0Si), 8.9 ppm (4.9Si)이고, 3.4 ppm에 메톡시의 시그널이 관측되는 점에서, X를 수소 원자 또는 메틸기로 하면 생성물은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물로 추정된다.

화학식 11



[실시예 4 내지 6, 비교예 1 내지 3]

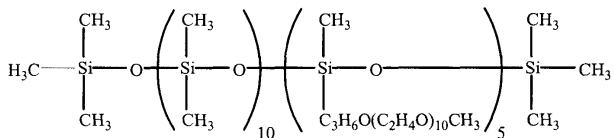
(비수전해액의 제조)

에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)에 실시예 1 내지 3의 실록산을 표 1의 비율로 용해하였다. 다음으로, LiPF_6 을 1 mol/L의 농도로 용해시켜 비수전해액으로 하였다. 또한, 비교예로서, 비수전해액에 실록산을 함유하지 않은 경우와 폴리에테르 변성 실리콘을 5% 첨가한 경우 및 제조예 2의 본 발명에 해당하지 않는 환상 카르보네이트 변성 실록산을 5% 첨가한 경우에 대해서도 동일하게 평가하였다.

[표 1]

	EC	DEC	변성 실록산		
실시예	부피 %	부피%	화합물	점도 (mPa·s)	부피%
4	47.5	47.5	실시예 1	66,000	5
5	47.5	47.5	실시예 2	25	5
6	47.5	47.5	실시예 3	4,640	5
비교예	부피%	부피%	첨가제	점도 (mPa·s)	부피%
1	50.0	50.0	없음	—	—
2	47.5	47.5	폴리에테르 변성 실리콘*	100	5
3	47.5	47.5	제조예 2의 변성 실리콘	575	5

*: 폴리에테르 변성 실리콘: 일본 특허 공개 (평)11-214032호 공보



(전지 재료의 제조)

정극 재료로서, LiCoO_2 를 활성 물질로 하고, 집전체로서 알루미늄박을 사용한 단층 시트(파이오닉스(주) 제조, 상품명: 피옥셀 C-100)를 이용하였다. 또한, 부극 재료로서, 흑연을 활성 물질로 하고, 집전체로서 구리박을 이용한 단층 시트(파이오닉스(주) 제조, 상품명: 피옥셀 A-100)를 이용하였다. 세퍼레이터는 폴리올레핀의 다공질막(셀가드사 제조, 상품명: 셀가드 2400)을 이용하였다.

(전지의 조립)

아르곤 분위기하의 드라이 박스 내에서, 상기 전지 재료와 정극 도전체를 겹하는 스테인레스제 용기와 부극 도전체를 겹하는 스테인레스제 밀봉판과 절연용 가스켓을 이용하여 2032 코인형 전지를 조립하였다.

(전지 성능의 평가; 사이클 특성)

25℃하에서 충전(0.6 mA 일정 전류하에서 4.2 V까지)와 방전(0.6 mA 일정 전류하에서 2.5 V까지)을 100 사이클 반복하였다. 1 사이클째의 방전 용량을 100으로 했을 때의 각 사이클의 방전 용량을 방전 용량 유지율(%)로 하여 도 1에 나타내었다.

비교예 1과 본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산을 첨가한 것을 비교하면, 모두 방전 용량의 저하가 억제되었음을 알 수 있다. 특히, 중합도가 8(1 분자 중의 평균 규소 원자수: 약 10개)의 선상 실록산인 실시예 1에서 얻어진 환상 카르보네이트 변성 실록산과 분지 실록산인 실시예 2, 3에서 얻어진 환상 카르보네이트 변성 실록산이 현저한 효과를 나타내었다.

(전지 성능의 평가; 저온 특성)

25℃하에서 충전(0.6 mA 일정 전류하에서 4.2 V까지)와 방전(0.6 mA 일정 전류하에서 2.5 V까지)을 10 사이클 반복한 후, 5℃하에서 동일하게 충방전을 반복하였다. 25℃하에서 10 사이클째의 방전 용량을 100으로 하여, 5℃하에서의 방전 용량이 80으로 저하되었을 때의 사이클수를 구하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	온도특성 (사이클수)
4	193
5	233
6	199
비교예	
1	85
2	14
3	173

표 2와 같이, 카르보네이트 변성 실록산을 함유하지 않는 비교예 1 및 폴리에테르 변성 실리콘을 첨가한 비교예 2 및 본 발명 이외의 분자 구조를 갖는 환상 카르보네이트 변성 실록산을 첨가한 비교예 3과 비교하여 우수한 온도 특성과 고출력 특성을 모두 나타냄을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 환상 카르보네이트 변성 실록산을 함유하는 비수전해액을 사용한 전지는 우수한 온도 특성 및 사이클 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 4 내지 6, 비교예 1, 3의 비수전해액의 사이클수와 방전 용량 유지율과의 관계를 나타내는 그래프.

도면

도면1

