

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 10/40 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월13일 10-0559110 2006년03월03일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7006259	(65) 공개번호	10-2001-0032916
(22) 출원일자	2000년06월09일	(43) 공개일자	2001년04월25일
번역문 제출일자	2000년06월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/011708	(87) 국제공개번호	WO 1999/30381
국제출원일자	1998년06월05일	국제공개일자	1999년06월17일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨, 감비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/988,507 1997년12월10일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 라만나윌리엄엠
미국미네소타55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

로크로버트비
미국미네소타55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 나영환
김성기

심사관 : 김성수

(54) 전기화학 시스템에서의 비스(퍼플루오로알킬설폰)이미드 계면활성제 염

요약

본 발명은 전해질 조성물과 이 조성물을 함유하는 전기화학 시스템에 관한 것인데, 여기서 전해질은 매트릭스 재료 내에 전도성 염과 비스(퍼플루오로알킬설폰)이미드 계면활성제 염의 배합물을 포함하는 것이다. 상기 조성물은 전도율, 안정성 및 기타 배터리 구성요소와의 상용성을 유지 및 개선시키면서 전극 및 격리판의 습윤성을 개선시킨다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 전해질에 사용될 때 전해질이 전기화학 시스템의 전극 및 격리판을 신속하고 효과적으로 습윤화할 수 있도록 하는 비스(퍼플루오로알킬설폰)이미드 계면활성제 염에 관한 것이다.

배경기술

최근 수년 동안, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트 및 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트, 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설폰)이미드 및 리튬 트리스(트리플루오로메탄설폰)메타이드와 같은 전도성이 큰 리튬 염이 리튬 1차 및 2차 배터리 용 액체, 중합체 및 겔 전해질에 자주 사용되어 왔다. 예를 들어, 문헌[Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 제4판, 3, 1016-1018(1992) 및 1107-1109; 및 15, 446-447(1995)]을 참조할 수 있다. 통상, 리튬 배터리 용 액체 전해질은 무수 극성 반양성자성 액체 용매(들)에 선택된 리튬 염(들)을 Li^+ 몰 농도 약 0.5~2.0 M로 용해시켜서 양호한 전도율 및 안정성을 가진 균질 용액을 형성하여 제조한다. 용매는 전해질 염을 효과적으로 용해시키고 해리시킬 정도의 충분한 극성이 있어야 하지만, 용매는 반양성자성이어서, 즉 어떠한 활성 수소도 없어서 리튬 금속 또는 임의의 탄소 형태, 예컨대 리튬 내에 삽입된 흑연을 함유하는 애노드와의 반응을 방지하여야 한다. 액체 전해질은 종종 광범위한 극성 상호작용으로 인해 점성이 크며, 표면 장력이 매우 높아서 40 dyne/cm를 초과한다.

액체 전해질은 일반적으로 배터리 내로 그 제조의 마지막 단계 중에 흡수되며, 전극 및 격리판이 전해질에 의해 신속하고 완전하게 습윤화되어 신속한 배터리 제조를 촉진하고 배터리 성능을 최적화할 수 있는 것이 바람직하다. 그러나, 점도와 표면 장력이 높기 때문에, 액체 전해질이 격리판 또는 복합 전극을 신속하고 효과적으로 습윤화할 수 없는 경우가 종종 있다. 격리판은 통상 표면 에너지가 30~35 dyne/cm로 낮은 미소공성 폴리올레핀 필름으로부터 제조된다. 전극은 또한 흔히 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합체를 비롯한 습윤화하기 어려운(즉, 표면 에너지가 낮은) 재료로부터 제조된다. 대부분의 리튬 배터리(통상, 버튼, 젤리-롤 또는 프리즘 모양)의 매우 작은 크기와 압축된 구조가 습윤화 문제를 더욱 악화시킨다.

액체와 다공성 고체 사이의 상대적인 표면 에너지가 액체의 습윤성을 결정하는 데 있어 매우 중요하다. 고체 기재의 표면 에너지보다 더 큰 표면 에너지를 갖는 액체는 고체를 습윤화하지 못한다. 그 액체는 고체 표면에 비드를 형성하게 된다. 고체 기재의 표면 에너지와 거의 동일한 표면 에너지를 갖는 액체는 고체를 습윤화하지만, 침투 속도가 느리며, 고체의 더 큰 소공으로부터 침투한다. 고체 기재의 것보다 더 낮은 표면 에너지를 갖는 액체는 고체를 신속히 습윤화하여 고체의 실질적으로 모든 개공에 침투한다. 그러므로, 배터리의 격리판 및 전극 재료의 완전하고 신속한 습윤화를 달성하기 위해서는, 액체의 표면 에너지는 고체 재료의 표면 에너지보다 더 적어야 한다. 이러한 습윤성은 순수 액체에 적용될 뿐만 아니라 가소화된 중합체와 같은 액체상을 가진 재료에도 적용된다.

배터리 설계 및 공정 공학에서는 완전하고 신속한 전해질 충전 작업의 필요성을 충족시키기 위해 다수의 절충이 이루어진다. 예를 들어, 전극은 다공성을 최소화하도록 제조될 수 없는데, 왜냐하면 일정 지점에서는 소공 크기가 너무 작아서 전해

질에 의해 효과적으로 습윤화될 수 없기 때문이다. 그러나, 전극의 다공성이 낮을수록 전지 내로 충전될 수 있는 활성 재료가 더 많아지며, 최종 배터리의 에너지가 더 커진다. 결과적으로, 전해질의 습윤성을 증가시키면, 밀도와 에너지가 더 큰 전해질을 사용할 수 있다.

입수할 수 있는 다수의 전해질 조성물은 배터리 구성요소를 자발적으로 습윤화하기에는 너무 큰 표면 에너지를 가진다. 이들 조성물은 배터리의 성능 특성을 감소시키는 적합한 용매로 절충하여야 한다. 계면활성제를 사용하면 배터리 기술자가 종래에는 입수할 수 없었던 전해질 용매 조성물을 사용할 수 있게 된다.

전해질에 의한 구성요소들의 습윤화를 촉진하기 위해 진공 또는 압력과 같은 특수한 공정 기법이 때때로 이용된다. 습윤화를 증가시키면, 전해질의 성질은 상기 기법을 최소화하거나 배제할 수 있고, 전해질 충전 작업에 필요한 시간을 감소시킬 수 있다.

상용성 계면활성제 염을 이용할 수 있게 됨으로써 구성요소의 설계 및 제조, 재료의 선택 및 전해질의 제형화에 있어 배터리 기술자는 보다 광범위한 작동 매개변수를 사용하게 된다.

전해질 습윤화를 돕는 통상의 계면활성제는 그 고유 열 또는 산화환원 불안정성, 전도율 간섭 작용 또는 애노드, 캐소드 또는 집전기와 같은 기타 배터리 구성요소와의 비상용성으로 인해 전지 성능에 악영향을 미칠 수 있다.

문헌[Razaq 등, *J Electrochem. Soc.* 136, No. 2, 1989년 2월]에는 수소-산소 연료 전지에서 85% 인산 전해질에 대한 첨가제로서 사용되는 설폰이미드 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 가 촉매 근처의 산소 용해도를 증가시키고, 따라서, 산소 환원 속도를 증가시키는 효과가 있음을 보고하고 있다. 한 가지 실험에서는, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 가 전극/전해질 계면에서 층을 형성하여 인산의 활성을 감소시키고 전극에서의 산소 환원을 증가시켰다.

따라서, 원하는 안정성 및 액체 전해질의 기타 배터리 구성요소와의 상용성을 유지하면서 비수성 액체 전해질에 의한 배터리 전극 및 격리판의 습윤화를 개선시킬 필요성이 존재한다.

발명의 상세한 설명

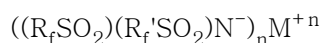
본원 발명자들은 전해질 조성물에 특정의 플루오르화 이미드 계면활성제 염을 사용하면, 전기화학 시스템, 예컨대 배터리, 이중층 축전기, 연료 전지, 전기도금 시스템, 전기정련 시스템 등에서 전도율, 안정성 및 기타 전지 구성요소와의 상용성을 유지 및/또는 개선하면서 전극 및 격리판의 습윤화가 개선된다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 매트릭스 재료 내에 하기 성분을 포함하는 개선된 전해질 조성물을 제공한다:

(a) 전도성 염, 및

(b) 하기 화학식 I의 계면활성제 염:

화학식 I



상기 식에서,

M^{+n} 은 원자가 n의 양이온이고;

n은 1~4이며;

R_f 는 탄소 원자수 1~12개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로(시클로)알킬 또는 퍼플루오로알킬쇄는 카테너리(catenary) 이중원자를 함유할 수도 있음]이고;

R_f' 은 탄소 원자수 1~8개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로(시클로)알킬 또는 퍼플루오로알킬쇄는 카테너리 이중원자를 함유할 수도 있음]이고; 여기서 R_f 및 R_f' 은 총 5개 이상의 탄소 원자를 가지며;

전도성 염 대 계면활성제 염의 몰비는 약 99.9:0.1~약 75:25이다.

제2의 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극 및 매트릭스 재료 내의 전해질을 포함하는 전기화학 시스템을 특징으로 하는데, 여기서 매트릭스 재료 내의 전해질은 전도성 염과 상기 화학식 I의 계면활성제 염의 배합물을 포함하며, 전도성 염 대 계면활성제 염의 몰비는 99.9:0.1~75:25, 바람직하게는 99:1~90:10의 범위일 수 있다.

본 발명의 제3의 측면은 전기화학 시스템 내 전극 및 격리판의 개선된 습윤화 방법을 포함하는데, 이 방법은 전도성 염을 포함하는 매트릭스 재료 내의 전해질 조성물에 총 염 함량을 기준으로 상기 화학식 I의 플루오르화된 이미드 계면활성제를 25 몰%까지 혼입시키는 것을 특징으로 한다.

본원 발명자들은 본 발명의 계면활성제 염을 전해질 조성물 내 전도성 염에 첨가함으로써, 다음 이점 중 하나 이상을 얻을 수 있음을 발견하였다:

- 용해도, 이온 전도율, 화학적 안정성 및 열 안정성 등을 비롯하여 배터리 전해질 염의 필수 기능 전부를 제공하며;
- 생성된 전해질 용액의 표면 장력을 낮추고;
- 이용 가능한 용액 중에 정상적으로는 습윤화되지 않는 격리판 및 전극과 같은 배터리 구성요소 재료를 습윤화할 수 있으며;
- 고점도, 고 표면 에너지 용매의 사용을 가능하게 함으로써 이용 가능한 전해질 조성물의 범위를 확장하고;
- 배터리 구성요소들을 보다 신속하게 습윤화하여 시간, 공정 단계 및 공정 장치를 절약하며;
- 전해질과 전기 활성 재료 간의 접촉 면적을 증가시켜 배터리 내부 저항을 감소시키고, 성능을 증가시키고;
- 기존 전해질 조성물에 소량 첨가하여 사용하여 성능을 향상시킬 수 있으며;
- 연료 전지 및 축전기뿐만 아니라 수성 전해질 배터리를 포함하는 다양한 배터리 시스템에 있어서의 이용 가능성을 제공한다.

본 발명은 전기화학 시스템, 예를 들어 배터리(예, 1차 및 2차(재충전식) 배터리), 이중층 축전기, 슈퍼축전기, 연료 전지, 전기도금 및 전기정련 시스템 등에 유용한 액체 전해질 조성물에 관한 것이다. 이 전해질 조성물은 매트릭스 재료 내에 특정의 플루오르화 이미드 계면활성제 용액을 포함하여, 양호한 전도율, 안정성 및 기타 배터리 구성요소와의 상용성과 함께 전극 및 격리판의 개선된 습윤 작용을 나타낸다.

본 발명에 유용한 플루오르화 이미드 계면활성제 염은 화학식 I로 표시된다:

<화학식 I>



상기 식에서,

M^{+n} 은 원자가 n의 양이온이고;

n은 1~4이며;

R_f 는 탄소 원자수 1~12개, 바람직하게는 4~12개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로(시클로)알킬 또는 퍼플루오로알킬쇄는 산소 및 질소와 같은 카테너리 이종원자를 함유할 수도 있음]이고;

R_f' 은 탄소 원자수 1~8개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로(시클로)알킬 또는 퍼플루오로알킬쇄는 산소 및 질소와 같은 카테너리 이종원자를 함유할 수도 있음]이고;

R_f 및 R_f' 쇄의 탄소 원자의 합계는 5개 이상이어야 하며, 바람직하게는 8개 이상이고, R_f 는 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 것이 더 바람직하다.

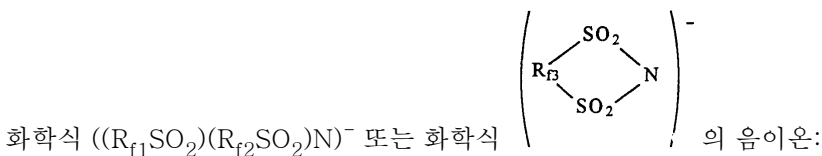
M^{+n} 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 희토류 금속, IIB족 금속 또는 IIIB족 금속의 양이온, 테트라알킬암모늄 양이온 또는 양성자이며; 알칼리 금속의 양이온이 더 바람직하고, 리튬 양이온이 가장 바람직하다.

적합한 플루오르화 리튬 이미드 계면활성제 염의 예로는 $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-Li^+$, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2C_4F_9)Li^+$, $(C_8F_{17}SO_2)_2N^-Li^+$, $(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2C_3F_7)Li^+$ 및 $(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 가 있다. 리튬 양이온을 Na^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Al^{+3} , La^{+3} , Eu^{+3} , Sm^{+3} , $(C_2H_5)_4N^+$, $(CH_3)_4N^+$ 및 H^+ 와 같은 기타 양이온으로 대체할 수 있다.

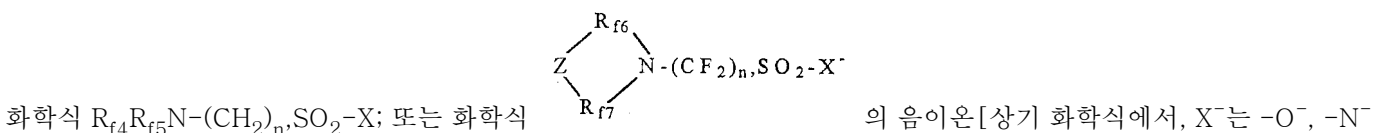
본 발명의 전해질 조성물은 계면활성제 염과는 상이한 전도성 염을 포함한다. 통상, 전기화학 시스템용으로 알려진 모든 종래의 전도성 염을 사용할 수 있다. 예를 들어 전도성 염은 하기의 이온을 포함할 수 있다:

알칼리 금속; 알칼리 토금속; IIB족 금속; IIIB족 금속; 전이 금속; 희토류 금속; 테트라알킬암모늄 및 트리알킬암모늄과 같은 암모늄 양이온; 및 양성자로 구성된 군에서 선택되는 양이온; 및

NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- 및 $R_f^0SO_3^-$ (식 중, R_f^0 는 탄소 원자수 1~12개의 퍼플루오로알킬임);



[상기 화학식에서, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~12개, 바람직하게는 1~3개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고; R_{f3} 는 탄소 원자수 1~2개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환될 수 있는 탄소 원자수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌 부분이고, R_{f3} 는 총 탄소 원자수가 최대 6개임];

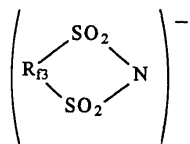


SO_2R_{f4} 또는 $(R_{f6}SO_2)-C^-(SO_2R_{f7})$ 이고; Z 는 $-CF_2^-$, $-O^-$, $-NR_{f8}$ (식 중, R_{f8} 은 $-C_mF_{2m+1}$ 또는 $-(CF_2)_q-SO_2-X^-$ 임) 또는 $-SF_4^-$ 이며; R_{f4} 및 R_{f5} 는 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$ 또는 $-(CF_2)_q-SO_2-X^-$ 이고; R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$ 또는 $-(CF_2)_4-SO_2-X^-$, $\begin{array}{c} R_{f1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N-(CF_2)_n- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_{f2} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} R_{f6} \\ \diagup \quad \diagdown \\ Z \quad N-(CF_2)_n- \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_{f7} \end{array}$ 이며; R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 화학식 $-C_rF_{2r}$ 로 표시되는 퍼플루오로알킬렌 부분이며; n 은 1~4이고; r 은 1~4이며; m 은 1~12, 바람직하게는 1~8이고; q 는 1~4임];

비스-퍼플루오로알킬설포닐 메타이드 음이온 $R_f^{II}-SO_2-C^-(R)-SO_2-R_f^{III}$ [식 중, R_f^{II} 및 R_f^{III} 는 독립적으로 탄소 원자수 1~12개인 퍼플루오로알킬기이고, X는 H, Br, Cl, I, 탄소 원자수가 1~20개인 알킬기, 아릴 또는 알카릴임];

및 화학식 $^-(SO_2R_f^{II})(SO_2R_f^{III})(SO_2R_f^{IV})$ 로 표시되는 트리스-(퍼플루오로알킬설포닐)메타이드 음이온 [식 중, R_f^{II} , R_f^{III} 및 R_f^{IV} 는 독립적으로 탄소 원자수가 1~12개, 바람직하게는 1~4개인 퍼플루오로알킬기임]으로 구성된 군에서 선택되는 음이온.

더욱 바람직한 전도성 염으로는 PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- 또는 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 음이온을 갖거나, 화학식 $((R_{f1}SO_2)$



$(R_{f2}SO_2)N)^-$ 또는 $(R_{f2}SO_2)_2N)^-$ 의 음이온을 갖거나 또는 화학식 $R_f^V SO_3^-$ 의 음이온을 갖는 것이 있는데, 상기 화학식들 중 R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~3개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 총 탄소 원자수가 최대 4개이며;

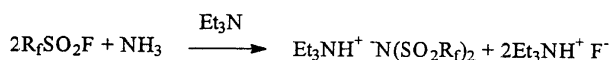
R_{f3} 는 탄소 원자수 1~2개인 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환될 수도 있는 탄소 원자수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌 부분이고, R_{f3} 는 총 탄소 원자수가 최대 6개이며;

R_f^V 는 탄소 원자수 1~4개인 퍼플루오로알킬기이다.

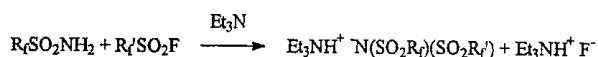
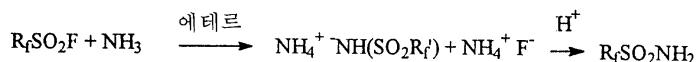
가장 바람직한 전도성 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메타이드 또는 그 혼합물이다.

일반적으로, 전술한 저분자량 및 고분자량의 비스(퍼플루오로알킬설포닐)이미드 및 고리형 퍼플루오로알킬렌디설포닐이미드 전도성 및 계면활성제 염은 퍼플루오로알킬설포닐 플루오라이드(예, R_fSO_2F) 또는 퍼플루오알킬렌디설포닐 플루오라이드($FSO_2R_{f3}SO_2F$)와 무수 암모니아의 반응으로부터 제조할 수 있다. R_f 및 R_f' 과 R_{f1} 및 R_{f2} 가 동일한 것인 대칭 이미드는 하기 반응식 I에 나타낸 트리에틸아민과 같은 비친핵성 염기를 사용하여 단일 단계로 제조할 수 있는 반면에, R_f 및 R_f' 과 R_{f1} 및 R_{f2} 가 상이한 것인 비대칭 이미드는 하기 반응식 II에 나타낸 바와 같이 2 단계로 제조할 수 있다.

반응식 I



반응식 II



고리형 퍼플루오로알킬렌디설포닐이미드 염은 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제4,387,222호에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

본 발명의 이미드 염에 대한 전구체로서 사용되는 퍼플루오로알칸설포닐 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬렌디설포닐 플루오라이드는, 예를 들어 미국 특허 제3,542,864호; 제5,318,674호; 제3,423,999호; 제3,951,762호; 제3,623,963호; 제2,732,398호 및 문헌[S. Temple, *J. Org. Chem.*, 33(1), 344(1968), D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* 32, 5007 (1993)](이들은 모두 본원에 참고로 인용함)에 기재된 바와 같이 당업계에 알려진 다양한 방법으로 제조할 수 있다.

전해질 조성물을 형성하기 위하여, 전도성 염 및 계면활성제 염을 매트릭스 재료와 혼합하여 그 염을 매트릭스 재료에 적어도 부분적으로 용해시키거나 분산시킬 수 있다. 상기 염은 전해질 용액의 전도율이 그 최대값 또는 그 부근이 되도록 하는 농도(광범위한 다른 농도도 작용할 수 있지만)로 이용하는 것이 바람직하다.

매트릭스 재료는 고체, 액체, 젤 또는 액체에 함침된 다공성 막의 형태로 존재할 수 있다. 배터리 용도에는 매트릭스 재료를 전해질에 요구되는 특정 전도도, 점도, 기계 강도, 반응성 및 안정성을 제공하도록 선택한다.

전해질 용액의 제조에 적합한 매트릭스 재료는 액체, 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 적합한 고체 매트릭스 재료로는 폴리에테르 유사 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리(프로필렌 옥사이드), 플루오로중합체(예, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)) 및 폴리(아크릴로니트릴)와 같은 중합체 및 공중합체 뿐만 아니라, 본원에 참고로 인용한 Armand 등의 미국 특허 제4,505,997호에 기재된 중합체 및 공중합체 및 이들의 혼합물이 있다. 중합체는 가교 또는 비가교 형태로 및 가소화된 형태로 사용할 수 있다. 그러한 재료는 일반적으로 건성이고, 함수량이 약 100 ppm 미만이고, 바람직하게는 약 50 ppm 미만이다.

매트릭스 재료의 혼합물을 이용할 수 있으며, 이 혼합물은 때로는 최적 성능을 제공하기 위해 매트릭스 재료의 성질을 조절하는 데 있어 바람직하다. 일반적으로 매트릭스 재료의 양은 총 염 농도의 범위가 약 0.1 M(몰/ℓ)~ 약 2.0 M, 바람직하게는 약 1 M이 되도록 하는 양으로 선택한다. 전해질 내 전도성 염 농도는 약 0.5~1.5 M이고, 전해질 내 계면활성제 염 농도는 약 10~250 밀리몰/ℓ이다.

환원성이 큰 전극(예, 리튬 금속) 및 액체 매트릭스 재료를 포함하는 배터리에서, 액체는 비수성, 극성, 반양성자성, 유기 용매인 것이 바람직하다. 그러한 액체는 일반적으로 건성이고, 즉 함수량이 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 50 ppm 미만이다. 적합한 반양성자성 액체의 예로는 선형 에테르, 에컨대 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄; 고리형 에테르, 에컨대 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 디옥산, 디옥솔란 및 4-메틸디옥솔란; 에스테르, 에컨대 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 부티로락톤(예, 감마 부티로락톤); 니트릴, 에컨대 아세토니트릴 및 벤조니트릴; 니트로 화합물, 에컨대 니트로메탄 또는 니트로벤젠; 아마이드, 에컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 및 N-메틸 피롤리딘; 설폭사이드, 에컨대 디메틸 설폭사이드; 설포, 에컨대 디메틸설포, 테트라메틸렌 설포 및 기타 설포란; 옥사졸리딘, 에컨대 N-메틸-2-옥사졸리딘 및 그 혼합물이 있다. 통상의 비수성, 극성, 반양성자성 액체 매질(예, 프로필렌 카보네이트)에서의 본 발명의 전해질 염의 최대 전도율은 일반적으로 실온에서 0.1~20 mS(밀리시멘)의 범위이고, 바람직하게는 1 mS보다 크다.

본 발명의 바람직한 전기화학 시스템은 하나 이상의 캐소드, 하나 이상의 애노드, 격리판, 및 특정의 플루오르화 이미드 계면활성제 염, 전도성 염 및 반양성자성 용매를 포함하는 액체 전해질을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

예를 들어 리튬 배터리의 전극(즉, 애노드 및 캐소드)은 일반적으로 플라스틱 재료 결합체 내에 결합된 카본 블랙 또는 흑연과 같은 전도성 희석제와 혼합된 활성 재료의 입자 또는 금속 호일로 구성된다. 통상의 결합체로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 삼원중합체 및 유화된 스티렌-부타디엔 고무(SBR)가 있으며, 결합체는 가교될 수 있다. 결합체는 또한 예를 들어 유기 화합물의 열분해로부터 형성된 고체 탄소 매트릭스일 수 있다. 금속 호일 또는 복합 전극 재료는 일반적으로 코팅, 주조, 압착 또는 압출과 같은 다양한 방법을 사용하여 팽창된 금속 스크린 또는 금속 호일(바람직하게는 알루미늄, 구리 또는 니켈) 집전기에 첨가된다.

적합한 배터리 애노드의 예로는 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 나트륨 금속, 탄소계 재료(예, 흑연, 코크, 탄소 섬유), 피치, 전이 금속 산화물(예, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 및 LiWO_2) 및 리튬화된 산화물 등이 있다. 리튬 이온 배터리의 경우에, 리튬은 호스트 재료 내로 삽입(intercalate)될 수 있는데, 그러한 호스트 재료의 예로는 탄소(즉, 리튬화된 탄소 제공) 또는 기타 원소(예, 규소, 붕소 및 질소)와 합금된 탄소, 전도성 중합체 또는 삽입 가능한 무기 호스트(예, $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)가 있다. 애노드를 포함하는 재료는 호일(예, 니켈 및 구리) 배킹 상에서 수행하거나 팽창된 금속 스크린 내로 압착하고 다양한 기타 금속과 합금시킬 수 있다.

적합한 캐소드 재료의 예로는 흑연, 무정형 탄소, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Co-도핑된 Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xMnO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , LiV_3O_8 , $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$, SmMnO_3 , $\text{SM}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, EuFeO_3 , $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$, EuMnO_3 , LaNiO_3 , La_2CoO_4 및 LaMnO_3 (이들 재료의 충전 및 방전된 형태 포함) 및 전도성 중합체, 예컨대 폴리피롤, 폴리설파이드 및 폴리비닐페로센이 있다. 1차 배터리에서, 캐소드는 플루오르화 탄소(예컨대 $(\text{CF})_n$), SO_2Cl_2 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, Ag_2CrO_4 , 황, 폴리설파이드 및 O_2 또는 SO_2 전극일 수 있다.

리튬 배터리 및 슈퍼축전기는 통상 격리판을 포함하여 캐소드와 애노드 사이에 단락을 방지한다. 격리판은 통상 소정의 길이와 폭을 가지고 두께가 10 밀(0.025 cm) 미만인 미소공성 중합체(통상 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합)의 단일 합판 또는 다중 합판 시트로 구성된다. 예를 들어, 미국 특허 제3,351,495호(Larson 등), 제4,539,256호(Shipman 등), 제4,731,304호(Lundquist 등) 및 제5,565,281호(Yu 등)를 참조할 수 있다. 상기 미소공성 막의 소공 크기는 그 직경이 통상 약 5 마이크로미터로 이온을 수송할 수 있을 만큼 충분히 크지만, 직접 또는 전극 상에 형성될 수 있는 돌기 또는 입자 침투로부터 캐소드/애노드 접촉을 방지할 만큼 충분히 작기도 하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 리튬-이온 배터리의 일부 단면도이다.

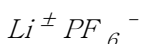
도 2는 사이클 수의 함수로서 나타낸 방전능의 플롯이다.

도 3은 전류 밀도 또는 방전 속도의 함수로서 나타낸 방전능의 플롯이다.

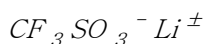
실시예

하기 실시예들에 의해 본 발명을 예시하고자 하나, 본 발명을 이들 실시예로 제한하고자 하는 것은 아니다.

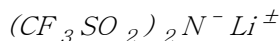
플루오르화 이미드 염의 합성, 공급처



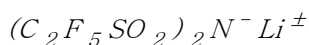
$\text{Li}^{\pm}\text{PF}_6^{-}$ (고순도, 배터리 등급)는 비스터펠드 U.S. 인코포레이티드의 미국 배급업자를 통해 하시모토 케미컬 컴퍼니에서 구입하였다.



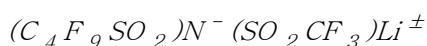
플루오라드(상표명) CF-122 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(3M 컴퍼니에서 시판)를 $\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}\text{Li}^{\pm}$ 의 공급원으로 사용하였다.



플루오라드(상표명) HQ-1 15 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(3M 컴퍼니에서 시판)를 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^{-}\text{Li}^{\pm}$ 의 공급원으로 사용하였다.



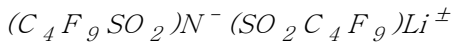
$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^{-}\text{Li}^{\pm}$ 는 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제5,652,072호의 실시예 3에 기재된 절차를 사용하여 제조하였다.



$(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 는 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제5,652,072호의 실시예 1에 기재된 절차를 사용하여 제조하였다.



$(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 는 $C_4F_9SO_2F$ 대신에 $C_8F_{17}SO_2F$ 를 사용한 것을 제외하고는 미국 특허 제5,652,072호의 실시예 1에 기재된 절차와 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.



$(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2C_4F_9)Li^+$ 는 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제5,652,072호의 실시예 4에 기재된 절차를 사용하여 제조하였다.

배터리 격리판

하기 테스트 방법에 이용된 막을 다음과 같이 제조하였다:

PP1117-19 막 제조

용융-유동 지수가 0.65 dg/분(ASTM D1238, 조건 I)이고 상표명 DS 5D45로 유니언 카바이드에서 시판되는 폴리프로필렌 수지를 40 mm 이축 압출기의 호퍼에 공급하였다. 상표명 아모코 화이트 미네랄 오일 #31로 시판되고 점도가 60 센티스토크인 광유(40℃에서의 ASTM D445)(일리노이주 오크 브룩 소재의 아모코 페트로лум 프로덕츠에서 시판)를 중합체 60 중량%와 광유 40 중량%의 조성물을 제공하는 속도로 주입구를 통해 압출기로 도입하였다. 상기 조성물은 또한 0.28%의 밀라드(상표명) 3905(사우스 캐롤라이나주 스파르탄버그 소재의 밀리켄 앤드 컴퍼니에서 시판) 핵형성제를 함유하였다. 전체 공급 속도는 11.35 kg/hr이었다. 중합체를 압출기 내에서 271℃로 가열하여 용융시키고, 오일과 혼합한 후에, 온도는 압출 중에 177℃로 유지하였다. 용융물을 38.1 cm 폭의 코트 행거 슬릿 형틀을 통해 압출시키고, 60℃로 유지되는 주조용 바퀴 상에 주조하였다. 주조 필름은 HCFC-123, LVertrel(상표명) 423($C_2HF_3Cl_2$)(듀폰)으로 추출하여 광유를 제거한 다음, 90℃에서 기계 방향으로 2.7:1 및 138℃에서 횡방향으로 1.5:1 연신시켰다.

PE9711 코트란 막 제조

용융-유동 지수가 8 dg/분이고(ASTM D1238-90, 조건 F) 상표명 피나 1285로 피나 케미컬스에서 시판되는 폴리에틸렌 수지를 40 mm 이축 압출기의 호퍼에 공급하였다. 상표명 위트코 프로톨로 시판되고 점도가 36 센티스토크인(40℃에서의 ASTM D445) 광유(코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션에서 시판)를 중합체 39 중량%와 광유 61 중량%의 조성물을 제공하는 속도로 주입구를 통해 압출기로 도입하였다. 전체 공급 속도는 10.7 kg/hr이었다. 중합체를 압출기 내에서 271℃로 가열하여 용융시키고, 오일과 혼합한 후에, 온도를 압출 중에 204℃로 유지하였다. 용융물을 38.1 cm 폭의 코트 행거 슬릿 형틀을 통해 압출시키고, 66℃로 유지되는 주조용 바퀴 상에 주조하였다. 주조 필름은 HCFC-123으로 추출하여 광유를 제거한 다음, 35℃에서 기계 방향으로 2.3:1 및 102℃에서 횡방향으로 2.2:1 연신시켰다.

전극의 제조

캐소드

$LiCoO_2$ (노스 캐롤라이나주 베세머 시티 소재의 FMC) 44 g을 VXC72 전도성 탄소(매사추세츠주 빌레시카 소재의 캐벗 코포레이션) 5.0 g 및 카이나 461 폴리비닐리덴 플루오라이드 수지(펜실베이니아주 필라델피아 소재의 엘프 아토크 노스 아메리카) 1.0 g를 소형 식품 가공기에서 2분 동안 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 식품 가공기는 단일 속도의 통상의 가정용 소형 식품 가공기이다. 생성 혼합물의 일부를 펠렛 형틀 및 카버 프레스를 사용하여 약 2000 파운드의 힘으로 압착하여 펠렛을 만들었다. 펠렛 형틀은 직경 7.5 mm의 중심공 및 길이 3.75 cm 및 직경 7.47 cm인 강철 핀(평단부를 가짐)을 가진 직

경 3 cm x 높이 2.5 cm의 강철 실린더이다. 형틀의 몸체를 평평한 표면에 놓고 측정된 중량의 혼합물을 적재하였다. 핀을 삽입하고, 전체 어셈블리를 카버 프레스에 놓았다. 생성되는 펠렛 전극은 평균 계산치가 직경 7.6 mm, 높이 0.28 mm 및 중량 33 mg이었다.

애노드

애노드 펠렛은 혼합물의 성분이 XP3 석유 코크(오클라호마주 폰카 시티 소재의 코노코) 21 g, 슈퍼 S 전도성 탄소(벨기에 브뤼셀 소재의 MMM 카본) 1.2 g 및 카이나 461 폴리비닐리덴 플루오라이드 3 g인 것을 제외하고는, 캐소드에 대한 절차와 동일한 방식으로 제조하였다. 생성되는 펠렛 전극은 평균 계산치가 직경 7.7 mm, 높이 0.35 mm 및 중량 27 mg이었다.

테스트 방법

표면 장력

전극의 표면 장력은 정확히 알고 있는 기하 구조의 수직 현수된 거친 백금판을 이용하는 빌헬름 평판법을 사용하여 측정하였다. 이 방법을 사용하면, 평판의 하부 가장자리가 전극과 접촉하며, 전해질은 평판으로 "점핑"(즉, 평판의 측면을 따라 요철을 형성함)하고 평판을 전해질 내로 끌어 당긴다. 상기 습윤화에 의해 야기되는 가장자리의 길이를 따른 빌헬름 힘은 평판이 전해질 표면과 같은 수준이 될 때까지 평판을 전해질로부터 끌어당김으로써 측정하였다. 표면 장력(dyne/cm)은 접촉하는 평판 가장자리의 길이당 전해질에 의해 생성된 힘으로서 기록된다.

코인 전지 충전/방전 사이클링

실제 테스트 배터리에서 전해질 성능을 입증하기 위해, 오클라호마주 톨사 소재의 마코르 인코포레이티드에서 시판되는 배터리 테스터를 사용하여 정전용량을 측정하면서 충전/방전 사이클링 테스트를 "1225" 크기의 코인 전지를 사용하여 시행하였다.

"1225" 코인 전지 적층체 어셈블리는 도 1에 나타난 바와 같이 구성되었다. 직경 12 mm의 스테인레스강 상층부(1)를 수평면 상에 평평한 면이 아래로 가도록 배치하였다. 이 기부 상에 두께 31 밀(0.80 mm)의 구리 디스크 애노드 집전기(2) 및 상기한 바와 같이 제조한 애노드(3)를 순서대로 적층시켰다. 테스트 전해질 용액(에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트의 50/50(부피) 혼합물에 용해된 테스트 염(들)으로 구성되고, 칼 피셔 적정법으로 측정하여 함수량이 50 ppm 이하가 되도록 건조시킨 것) 40 μ l를 애노드 표면의 흑연부에 첨가한 다음, 격리판(4)(상기와 같이 제조함)인 2.2 밀의 99711 폴리에틸렌의 두 층을 습윤 애노드 표면에 배치하였다. 폴리프로필렌 스페이서 개스킷(5)을 삽입하였다. 어셈블리를 완성하기 위해, 상기와 같이 제조된 캐소드(6)를 적층체 상에 배치하고, 추가 전해질 40 μ l를 첨가한 다음, 두께 20 밀(0.51 mm)의 알루미늄 디스크 캐소드 집전기(7) 및 크롬강 캔 전지(8)를 배치하였다. 이 어셈블리를 권축 밀봉하여 "1225" 코인 전지의 제조를 완료하였다.

그 후 제작된 "1225" 코인 전지를 마코르(등록상표) 시리즈 2000 배터리 테스터(오클라호마주 톨사 소재의 마코르 인코포레이티드에서 시판)를 사용하여 실온에서 사이클링시키는데, 이 때 적합한 전류 및 전압 범위는 정전압 4.2 V 하에서 전류 밀도 2 mA/cm² 이하에서 전지를 충전시킨 다음 정전류 1 mA/cm² 하에서 방전시키도록 고안된 3.0 세대 소프트웨어를 사용하여 작동시켰다. 전지 전압이 각각 3.8 V 및 3.0 V에 도달할 때 두 번의 30분 인터럽트(즉, 전류가 흐르지 않음, 회로가 열림)를 이용하고, 총 방전 시간은 통상 3 시간이었다. 각 전지는 최소 10 사이클 동안 충전되었다. 5 사이클마다 상한 30 mA/cm²으로부터 하한 0.03 mA/cm²까지 연속적으로 스캐닝하여 전지의 가능출력 속도 및 최대 정전용량을 측정하였다. 평균 총 전지 방전 비정전용량(mAh/g)을 사이클 수에 대해 작도하였다. 초기 정전용량이 높고 전체 사이클 수가 진행되는 동안에 높게 유지되는 것이 바람직하다. 사이클링 전의 전지의 임피던스 특성은 프린스턴 어플라이드 리서치 모델 271 일 정전위기, 및 I1287 전기 화학적 인터페이스가 장착된 솔라트론(등록상표) FRA SI1260 주파수 반응 분석기(둘 다 텍사스주 휴스턴 소재의 솔라트론 그룹 리미티드의 한 분과인 솔라트론에서 시판)를 사용하여 측정하였다. 주파수 범위 100,000 Hz~0.1 Hz에 대하여 진폭 5 밀리볼트에서 스캔이 이루어졌다.

실시예 1~4 및 비교예 C1~C4

본 발명의 범위 내에서 다양한 플루오르화 이미드 계면활성제 염의 습윤능은 프로필렌 카보네이트/에틸렌 카보네이트의 50/50(중량) 혼합물에서 1 몰 농도로 각 염을 용해시켜 전해질액을 형성하고, 전해질을 폴리올레핀 격리판의 표면에 도포

한 다음, 초기 및 접촉 500초 후에 접촉각을 측정함으로써 평가하였다. 사용된 격리판은 9711 코트란 폴리에틸렌 격리판(상기한 바와 같이 제조함) 및 1117-19D 폴리프로필렌 격리판(상기한 바와 같이 제조함)이었다. 접촉각은 크루스 G2/G40 접촉각 측정 장치(크루스 코포레이션에서 시판)를 사용하여 측정하였다.

상기 접촉각 평가 결과는 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시에	염	C 원자의 수	폴리에틸렌		폴리프로필렌	
			초기	500초 후	초기	500초 후
1	$(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$	9	47	0	47	39
2	$(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2C_4F_9)Li^+$	8	47	0	59	56
3	$(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$	5	41	0	76	69
C1	$(C_2F_5SO_2)N^-(SO_2C_2F_5)Li^+$	4	67	65	76	76
C2	$(CF_3SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$	2	87	87	84	84
C3	$CF_3SO_3^-Li^+$	1	79	73	83	83
C4	$Li^+PF_6^-$	0	77	73	79	79

표 1의 데이터는 폴리에틸렌 격리판의 경우, 그 결합된 퍼플루오르화된쇄 중에 탄소 원자수가 5개 이상인 이미드 염이 특히 접촉 500초 후에 우수한 흡윤 성능을 나타내는 전해질액을 제공한다는 것을 나타낸다. 폴리프로필렌 격리판의 경우에는 흡윤 작용의 개선이 더 적게 나타났다.

실시예 5

본 연구에서는, 표 1로부터 두 개의 최선의 전체 흡윤 작용 후보인 $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ (실시예 1) 및 $(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2C_4F_9)Li^+$ (실시예 2)를 계면활성제 염 첨가제로서 에틸렌 카보네이트/프로필렌 카보네이트의 50/50(중량) 혼합물 내에 1 M $Li^+PF_6^-$ 로 구성되는 전해질에 조금씩 증량 첨가하였다. 500초 후에 0의 접촉각을 얻기 위한 농도는 9711 코트란 폴리에틸렌 격리판에 대해 측정하였다.

$(C_4F_9SO_2)N^-(SO_2C_4F_9)Li^+$ 의 경우, 0의 접촉각은 비교적 낮은 농도인 0.2 M 농도에서 얻어졌다. 그러나, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 의 경우에는 0의 접촉각이 0.06 M의 훨씬 더 낮은 농도에서 얻어졌는데, 이는 이 퍼플루오르화 옥틸 메틸 이미드가 특히 효과적인 계면활성제 염임을 나타낸다.

실시예 6 및 비교예 C5 및 C6

$(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 계면활성제 염을 다공성 폴리프로필렌 격리판의 전해질의 흡윤화를 증가시키기 위한 전해질액에 대한 첨가제로서 비이온성 탄화수소 계면활성제를 첨가한 경우 및 계면활성제를 전혀 첨가하지 않은 경우와 비교하였다. 실시예 6에서는 $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 0.15 g을 무수 폴리프로필렌 카보네이트 중의 $(CF_3SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ (HQ-115)의 1 M 용액 5 g에 첨가하였다. 생성된 용액 3 방울을 셀가드(상표명) 2400 다공성 폴리프로필렌 격리판(노스 캐롤라이나 샬롯 소재의 웨스트 셀라니즈 코포레이션에서 시판) 상에 적하하였다. 적하액은 초기에는 비드를 이루었으나 점진적으로 격리판의 소공을 통과하여 격리판의 외관을 불투명에서 반투명으로 변화시켰다.

비교예 C5에서는, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 대신에 트리톤(상표명) DF-12(HLB가 10.6이고 양호한 탄화수소 계면활성제 습윤제로 알려져 있으며 코네티컷주 덴버리 소재의 유니온 카바이드에서 시판되는 변형된 폴리에톡실화 직쇄 알콜)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5에서와 동일한 실험을 수행하였다. 적하액은 비드를 이룬 상태로 남아 있었는데, 이는 불량한 습윤화를 의미한다.

비교예 C6에서는, 계면활성제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5에서와 동일한 실험을 수행하였다. 적하액은 비드를 이룬 상태로 남아 있었는데, 이는 불량한 습윤화를 의미한다.

실시예 7~9 및 비교예 C7~C9

실시예 7~9에서는, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 를 각각 (1) 프로필렌 카보네이트/디메톡시에탄의 50/50(부피) 혼합물, (2) 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트의 50/50(부피) 혼합물 및 (3) 100% 프로필렌 카보네이트 중의 1 M $LiPF_6$ 에 0.1 M 농도로 첨가하였다. 빌헬름 평판법을 사용하여 전해질 내 각 계면활성제 용액의 표면 장력을 측정하고 기록하였다.

비교예 C7~C9에서는 $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 를 1 M $LiPF_6$ 전해질에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7~9에서와 동일한 실험을 수행하였다.

이들 실험의 결과는 표 2에 제시한다.

[표 2]

실시예	계면활성제?	용매	표면 장력(dyne/cm)
7	유	PC/DME	28.7
C7	무	PC/DME	33.8
8	유	EC/DMC	27.3
C8	무	EC/DMC	39.5
9	유	PC	31.2
C9	무	PC	43.7

표 2의 데이터는 $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 가 다양한 전해질의 표면 장력을 상당히 낮출 수 있었음을 나타낸다.

실시예 10 및 비교예 C10 및 C11

코인 전지 충전/방전의 이중 사이클링 테스트는 프로필렌 카보네이트 중에 1 M $Li^+PF_6^-$ 을 (1) 단독으로(비교예 C10), (2) 0.1 M $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 와 함께(실시예 10) 및 (3) 0.1 M $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 와 5%(중량)의 트리톤 DF-12 계면활성제의 배합물과 함께(비교예 C11) 포함하는 전해질액을 사용하여 60 사이클 동안 시행하였다. 도 2에 제시한 결과는 프로필렌 카보네이트 전해질 중의 단독 $LiPF_6$ 는 처음 몇 사이클에 걸쳐서는 완전한 전지 정전용량을 얻지 못한 반면에, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ 만을 첨가제로서 첨가하면 전지에 높은 초기 정전용량이 제공되며, 후속의 사이클링 성능에 악영향을 끼치지 않는다는 것을 나타낸다. 그러나, $(C_8F_{17}SO_2)N^-(SO_2CF_3)Li^+$ /트리톤 DF-12 혼합물은 초기와 사이클링 후에 모두 정전용량의 감소를 나타냈는데, 이는 탄화수소 계면활성제 습윤제가 코인 전지의 초기 및 장기 성능 둘다에 유해한 것임을 의미한다.

실시예 11 및 비교예 C12 및 C13

실시에 10과 비교예 C10 및 C11에 기재한 3개의 코인 전지의 누적 정전용량(mAh) 대 전류 밀도(mA/cm²)의 측정으로부터 속도 정전용량 곡선도 생성시켰다. 도 3에 제시한 이들 곡선은 (C₈F₁₇SO₂)N⁻(SO₂CF₃)Li⁺ 만 있는지와는 무관하게 속도 정전용량 특성에 있어 유의적인 차이는 나타내지 않는다. 그러나, (C₈F₁₇SO₂)N⁻(SO₂CF₃)Li⁺/트리톤 DF-12 혼합물은 속도 정전용량 특성의 감소를 나타냈다. 실시예 10 및 비교예 10C의 전지의 임피던스 특성은 초기 전지 상태에 대한 계면활성제의 이점을 추가로 예시한다. 각 전지의 저항의 고주파수의 순수 성분의 평균 및 범위의 배터리를 옴 저항으로서 표 3에 기록한다. 전선의 전기 저항은 그 직경이 증가함에 따라 감소하는 것과 마찬가지로, 전해질과 전극 사이의 접촉 표면적이 증가함에 따라 저항이 감소한다. 전해질이 전극 내로 더 많은 양이 침투하고 따라서 접촉 표면적이 더 커질수록 평균 전지 저항은 더 낮게 나타난다. 또한, 계면활성제로 얻은 훨씬 더 좁은 범위의 값은 그 시스템의 안정성이 더 크다는 것을 나타낸다.

[표 3]

실시예	염	옴 저항 평균(옴)	옴 저항 범위(옴)
10	1 M LiPF ₆ + 0.1 M (C ₈ F ₁₇ SO ₂)N(SO ₂ CF ₃)Li	11	1
C10	1 M LiPF ₆	72	67

(57) 청구의 범위

청구항 1.

매트릭스 재료 내에

(a) 전도성 염, 및

(b) 하기 화학식 I의 계면활성제 염

을 포함하는 전해질 조성물로서, 전도성 염 대 계면활성제 염의 몰비가 약 99.9:0.1~약 75:25인 전해질 조성물:

화학식 I



상기 식에서,

M⁺ⁿ은 원자가 n의 양이온이고;

n은 1~4이며;

R_f는 탄소 원자수 1~12개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로시클로알킬쇄는 카테너리(catenary) 이중원자를 함유할 수도 있음]이고;

R'_f'은 탄소 원자수 1~8개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 고리 탄소 원자가 4~7개이고 알킬쇄 상의 탄소 원자수가 1~4개인 퍼플루오로시클로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬 퍼플루오로알킬기[상기 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로시클로알킬쇄는 카테너리 이중원자를 함유할 수도 있음]이고; R_f 및 R'_f'의 총 탄소 원자수는 5개 이상이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 (a)~(c) 중 하나 이상을 특징으로 하는 것인 전해질 조성물:

(a) R_f 는 탄소 원자수 4~12개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고, R_f' 은 탄소 원자수 1~8개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기인 것; 또는

(b) R_f 및 R_f' 의 총 탄소 원자수가 8개 이상인 것; 또는

(c) R_f 의 탄소 원자수가 8개 이상인 것.

청구항 3.

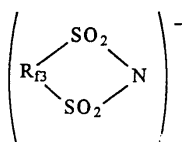
제1항에 있어서, 계면활성제 염이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 희토류 금속, IIB족 금속, IIIB족 금속 및 테트라알킬암모늄으로 구성된 군에서 선택되는 양이온 M^{+n} 을 갖는 것인 전해질 조성물.

청구항 4.

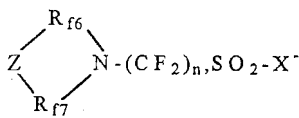
제1항에 있어서, 전도성 염이 하기 양이온 및 음이온을 갖는 것인 전해질 조성물:

알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIB족 금속, IIIB족 금속, 전이 금속, 희토류 금속, 테트라알킬암모늄 및 트리알킬암모늄으로 구성된 군에서 선택되는 양이온; 및

NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- 및 $R_f^0SO_3^-$ [식 중, R_f^0 는 탄소 원자수 1~12개의 퍼플루오로알킬기임];



화학식 $((R_{f1}SO_2)(R_{f2}SO_2)N)^-$ 또는 화학식 $\left(\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_{f3} \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \right)^-$ [식 중, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~12개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고, R_{f3} 는 탄소 원자수 1~2개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환될 수도 있는 탄소 원자수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌 부분이고, R_{f3} 는 총 탄소 원자수가 최대 4개임]의 음이온;



화학식 $R_{f4}R_{f5}N-(CH_2)_nSO_2-X$; 또는 화학식 [식 중, X^- 는 $-O^-$, $-N^-SO_2R_{f4}$ 또는

$(R_{f6}SO_2)-C^-(SO_2R_{f7})$ 이고; Z 는 $-CF_2-$, $-O-$, $-NR_{f8}$ (식 중, R_{f8} 은 $-C_mF_{2m+1}$ 또는 $-(CF_2)_q-SO_2-X^-$ 임), 또는 $-SF_4-$ 이고;

R_{f4} 및 R_{f5} 는 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$ 또는 $-(CF_2)_q-SO_2-X^-$ 이고; R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 $-C_mF_{2m+1}$, $-(CF_2)_4-SO_2-X^-$,

$\begin{array}{c} R_{f1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N-(CF_2)_n \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_{f2} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} R_{f6} \\ \diagup \quad \diagdown \\ Z \quad N-(CF_2)_n \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_{f7} \end{array}$ 이고; R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 화학식 $-CF_2-$ 로 표시되는 퍼플루오로알킬렌 부분이며; n 은 1~4이고; r 은 1~4이고; m 은 1~12이고; q 는 1~4임]의 음이온;

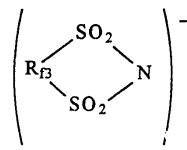
비스플루오로알킬설포닐 메타이드 음이온 $R_f^{II}-SO_2-C^-(R)-SO_2-R_f^{III}$ [식 중, R_f^{II} 및 R_f^{III} 는 독립적으로 탄소 원자수 1~12개인 퍼플루오로알킬기이고, X는 H, Br, Cl, I, 탄소 원자수가 1~20개인 알킬기, 아릴 또는 알카릴임]; 및

트리스-(퍼플루오로알킬설포닐)메타이드 음이온 $-C(SO_2R_f^{II})(SO_2R_f^{III})(SO_2R_f^{IV})$ [식 중, R_f^{II} , R_f^{III} 및 R_f^{IV} 는 독립적으로 탄소 원자수가 1~12개인 퍼플루오로알킬기임]

으로 구성된 군에서 선택되는 음이온.

청구항 5.

제4항에 있어서, 전도성 염이



화학식 $((R_{f1}SO_2)(R_{f2}SO_2)N)^-$ 또는 화학식 $\left(\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \text{R}_{f3} \quad \text{N} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right)^{-}$ [식 중, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~3개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고, 이 때 R_{f1} 및 R_{f2} 는 총 탄소 원자수가 최대 4개이며; R_{f3} 는 탄소 원자수 1~2개의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환될 수도 있는 탄소 원자수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌 부분이고, 이 때 R_{f3} 는 총 탄소 원자수가 최대 4개임]의 음이온을 갖는 것인 전해질 조성물.

청구항 6.

하나 이상의 양극; 하나 이상의 음극; 및 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 기재된 매트릭스 재료 내의 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 시스템.

청구항 7.

제6항에 있어서, 전해질 조성물이 (a) 약 0.5~1.5 몰/ℓ의 농도의 전도성 염; 및 (b) 약 10~100 밀리몰/ℓ의 농도의 계면활성제 염을 포함하는 것인 전기화학 시스템.

청구항 8.

제6항에 있어서, 배터리 또는 재충전식 배터리인 전기화학 시스템.

청구항 9.

제8항에 있어서, 배터리 또는 재충전식 배터리가 리튬이 삽입된(intercalated) 탄소 애노드 및 금속 산화물 캐소드를 포함하는 것인 전기화학 시스템.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

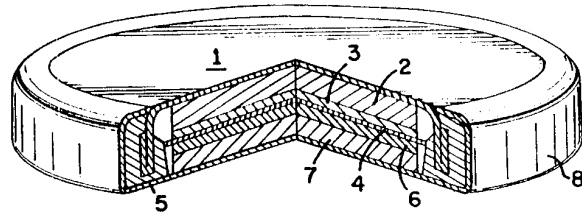
삭제

청구항 25.

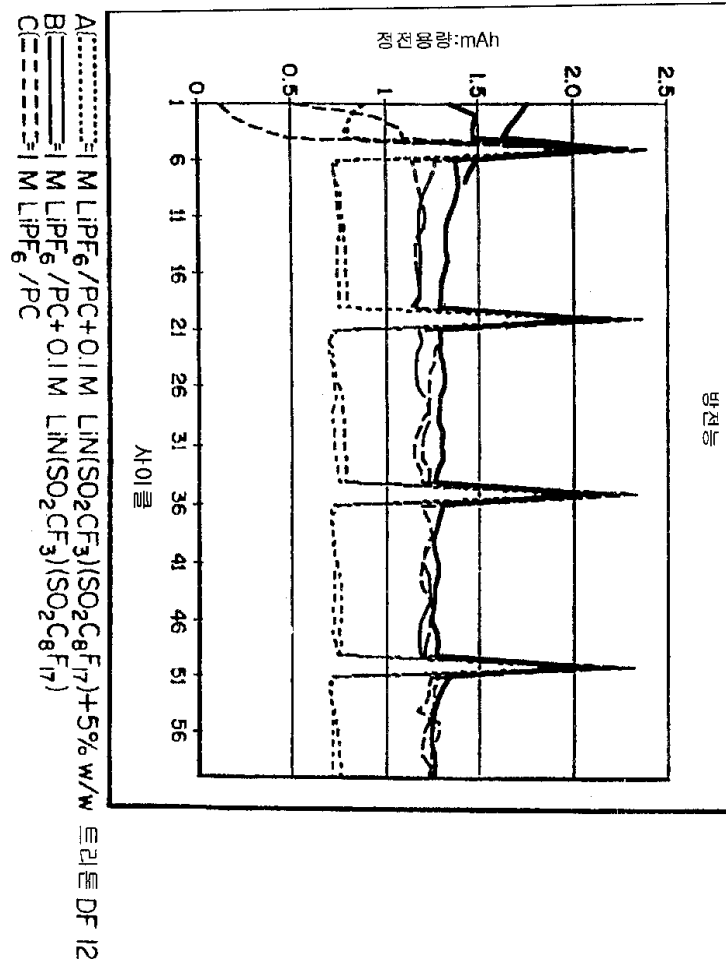
삭제

도면

도면1



도면2



도면3

