



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108064
(43) 공개일자 2017년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/60 (2013.01) H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/64 (2013.01) H01G 11/84 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/60 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7023480
(22) 출원일자(국제) 2016년01월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년08월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/014221
(87) 국제공개번호 WO 2016/122952
국제공개일자 2016년08월04일
(30) 우선권주장
14/605,114 2015년01월26일 미국(US)

(71) 출원인
이옥서스, 인크.
미국 뉴욕 13820 오네온타 스타디움 서클 18
(72) 발명자
레인, 조지 해밀턴
오스트레일리아 7216 타스마니아 세인트 헬렌 퀘
일 스트리트 6
루디셀라, 켄
캐나다 온타리오 엘3엠 2주6 그램스비 레이크 스
트리트 61
도나디오, 수잔, 캐롤
미국 13820 뉴욕 오네온타 라빈 파크웨이 8
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적 이중층 캐패시터에서 ESR 오름을 감소시키기 위한 첨가제

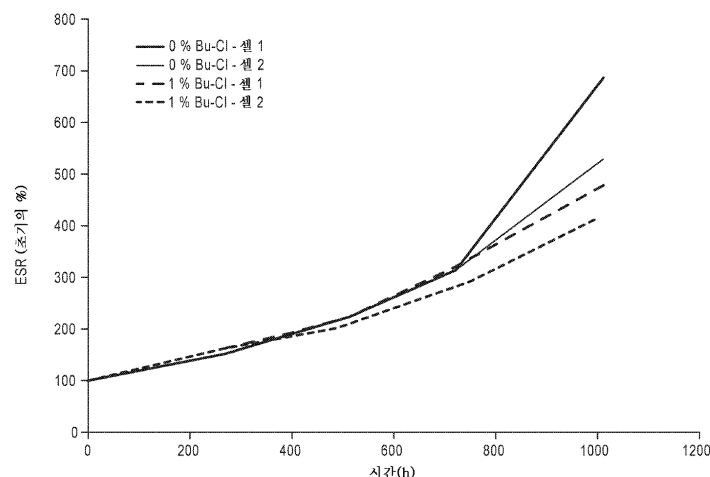
(57) 요약

알킬화 또는 아릴화제를 포함하는 전기 이중층 캐패시터(EDLC)가 본원에 개시되어 있다. 알킬화 또는 아릴화제는 화학식 I의 화합물을 포함한다.

R-X (I)

(여기서 R 및 X는 본원에 기재된 바와 같다)

대표도



(52) CPC특허분류

H01G 11/64 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드;

애노드;

분리막;

전해질; 및

전기화학적 이중층 캐패시터 내에서의 농도가 약 10 부피% 미만인 화학식 I

R-X (I)

(여기서 R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬이고;

X는 I, Br, Cl, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CN})_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 또는 토실레이트임)

의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함하는 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 알킬 클로라이드인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 아릴 클로라이드인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠, 1-클로로-n-부탄, 브로모벤젠, 1-브로모-n-부탄, 1-클로로프로판 및 1-브로모프로판 중 적어도 하나인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 1-클로로-n-부탄인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 전해질에 포함되고, 전해질은 이온 중 및 용매를 포함하는 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 8

제7항에 있어서, 전해질 중 상기 화학식 I의 화합물의 농도는 약 0.1 부피% 내지 약 10 부피%인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴 중 적어도 하나인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 용매는 감마-부티로락톤, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트 중 적어도 하나인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 이온 종은 4 차 암모늄염인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 4 차 암모늄염은 스피로-바이피롤리디늄 테트라플루오로보레이트(SBP BF₄), 테트라에틸 암모늄 테트라플루오로보레이트(TEA TFB) 및 트리에틸(메틸)암모늄 테트라플루오로보레이트 중 적어도 하나인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 전해질은 안정화제를 더 포함하는 것인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 안정화제는 벤조니트릴인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 분리막에 포함되는 것인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나에 포함되는 것인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 캐소드 및 애노드 중 적어도 하나의 바인더에 포함되는 것인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 18

제1항에 있어서, 약 2.7 V보다 큰 작동 전압을 갖는 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 19

제1항에 있어서, 약 50 °C보다 큰 정격 최대 온도를 갖는 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 20

캐소드;

애노드;

분리막;

전해질;

안정화제; 및

화학식 I

R-X (I)

(여기서 R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬이고;

X는 I, Br, Cl, FSO₂, CF₃SO₂, OCH₃, N(SO₂F)₂, N(SO₂CF₃)₂, N(CN)₂, Si(CH₃)₃, SO₄CH₃, CF₃SO₃ 또는

토실레이트임)

의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함하고, 전기화학적 이중층 캐패시터 내에서의 화학식 I의 화합물과 안정화제의 총 농도가 약 10 부피% 이하인, 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 21

제20항에 있어서, 안정화제와 첨가제의 총 농도는 거의 동일한 것인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 22

제20항에 있어서, 안정화제와 첨가제의 총 농도는 약 5 %인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 안정화제는 벤조니트릴인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 24

제20항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 25

제20항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 1-클로로-n-부탄인 전기화학적 이중층 캐패시터.

청구항 26

양집전체(positive current collector) 상에 캐소드를 배치시키고;

음집전체 상에 애노드를 배치시키고;

양집전체와 음집전체 사이에 분리막을 배치시켜 전기 이중층 캐패시터(EDLC) 셀을 형성하고;

EDLC 셀을 용기에 배치시키고;

이온 중, 용매 및 전해질에서의 농도가 약 5 부피% 미만인 화학식 I

R-X (I)

(여기서, R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 불포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬이고,

X는 I, Br, Cl, FSO₂, CF₃SO₂, OCH₃, N(SO₂F)₂, N(SO₂CF₃)₂, N(CN)₂, Si(CH₃)₃, SO₄CH₃, CF₃SO₃ 또는 토실레이트임)

의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함하는 전해질 제형으로 EDLC 셀을 함침시키는 것을 포함하는 EDLC 셀의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 전해질은 안정화제를 더 포함하는 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 안정화제는 벤조니트릴인 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 EDLC 셀 내에 존재하는 3 차 아민을 알킬화 또는 아릴화하도록 제형화되는 것인 방법.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 알킬 클로라이드인 방법.

청구항 31

제26항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 아릴 클로라이드인 방법.

청구항 32

제26항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠, 1-클로로-n-부탄, 브로모벤젠, 1-브로모-n-부탄, 1-클로로프로판 및 1-브로모프로판 중 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠인 방법.

청구항 34

제26항에 있어서, 상기 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴 중 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 35

제26항에 있어서, 상기 이온 종은 스피로-바이피롤리디늄 테트라플루오로보레이트(SBP BF₄), 테트라에틸암모늄 테트라플루오로 보레이트(TEA TFB) 및 트리에틸(메틸)암모늄 테트라플루오로보레이트 중 적어도 하나인 방법.

청구항 36

제26항에 있어서, 상기 EDLC 셀은 약 2.7 볼트보다 큰 작동 전압을 갖는 것인 방법.

청구항 37

제26항에 있어서, 상기 EDLC 셀은 약 50 °C보다 큰 작동 온도를 갖는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원의 상호 참조>

[0002] 본 출원은 2015 년 1 월 26 일자로 출원되고 발명의 명칭이 "전기화학적 이중층 캐패시터에서 ESR 오름(gain)을 감소시키기 위한 첨가제"인 U.S. 특허 출원 제14/605,114호의 우선권을 주장하며, 이 개시내용은 그 전체가 본원에 참조로 인용된다.

배경 기술

[0003] 본 개시내용은 EDLC의 작동 중에 생성된 친핵체 종을 소거할 수 있는 알킬화 또는 아릴화제 첨가제를 포함하는 전기 이중층 캐패시터(EDLC)에 관한 것이다. 캐패시터는 전형적으로 정전기적으로 전하를 보유할 수 있고 빠르게 방전할 수 있는 전기 회로의 구성 요소로 사용된다. 슈퍼 캐패시터 또는 울트라 캐패시터로도 알려진 EDLC는 이온 투과가능한 막(분리막)으로 분리된 두 개의 전극과 양 전극을 전기적으로 연결하는 전해질 용액을 갖는 유형의 캐패시터이다.

[0004] EDLC는 전형적으로 종래의 배터리보다 낮은 에너지 밀도를 갖지만, 종종 훨씬 더 높은 전력 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 EDLC는 종래 배터리보다 최대 100 배 높은 전력 밀도를 가질 수 있다. 이는 그것들이 많은 상업 용도, 예를 들어 전기 및 하이브리드 자동차에 사용되게끔 하였다.

[0005] 현재의 EDLC의 단점은 셀(cell)의 정상적인 기능의 결과로서, 전해질 용액에서 친핵체 종이 생성될 수 있다는 것이다. 예를 들어, EDLC 전해질 용액 내에서 우연한 물에서 유래된 미량의 히드록시드 이온은 호프만 제거 유형 메커니즘을 통해 테트라에틸암모늄 클로라이드와 반응하여 트리에틸아민을 만들 수 있다. 이렇게 생성된 트리에틸아민 또는 다른 친핵체 종은 셀 내에서 더 반응하여 EDLC의 정상 기능을 방해할 수 있다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용은 EDLC의 작동 중에 생성된 친핵체 중을 소거할 수 있는 알킬화제 또는 아릴화제 첨가제를 갖는 EDLC를 포함하는 시스템, 장치 및 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 전기화학적 이중층 캐패시터는 캐소드, 애노드, 분리막, 전해질, 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함한다:

[0007] R-X (I)

[0008] 일부 실시양태에서, R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 포화 분지형 알킬, 불포화 분지형 알킬, 아릴, 헤테로 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬일 수 있고, X는 I, Br, Cl, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CN})_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 또는 토실레이트일 수 있다. 전기화학적 이중층 캐패시터에서 화학식 I의 화합물의 농도는 약 10 부피% 미만이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 전해질에 0 % 및 1 % (v:v)의 트리에틸아민이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 충전 및 방전 곡선을 나타낸다.

도 2는 전해질에 0 % 및 1 % (v:v)의 N-메틸피롤리딘이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 충전 및 방전 곡선을 나타낸다.

도 3은 전해질에 0 %, 0.5 % 및 1 % (v:v)의 트리에틸아민이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 ESR 오름을 나타낸다.

도 4는 전해질에 0 %, 0.5 % 및 1 % (v:v)의 N-메틸피롤리딘이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 ESR 오름을 나타낸다.

도 5는 전해질에 0 %, 0.5 % 및 1 % (v:v)의 트리에틸아민이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 용량 유지를 나타낸다.

도 6은 전해질에 0 %, 0.5 % 및 1 % (v:v)의 N-메틸피롤리딘이 첨가된 4.4F 파우치 셀에 대한 용량 유지를 나타낸다.

도 7은 0 % 아릴 할라이드, 1 % Ph-I, 1 % Ph-Br, 1 % Ph-Cl 및 1 % Ph-F (v:v)를 갖는 상태조절되지 않은 파우치 셀에 대한 전압 대 시간 프로파일을 나타낸다.

도 8은 0 % 아릴 할라이드, 1 % Ph-I, 1 % Ph-Br, 1 % Ph-Cl 및 1 % Ph-F (v:v)를 갖는 예비-상태조절된 파우치 셀에 대한 전압 대 시간 프로파일을 나타낸다.

도 9는 0 % 및 1 % (v:v) 첨가된 Ph-Cl의 파우치 셀의 ESR 오름을 나타낸다.

도 10은 0 % 및 1 % (v:v) Ph-Cl로 처리한 파우치 셀의 용량 유지를 나타낸다.

도 11은 0 % 아릴 할라이드, 1 % Ph-Cl 및 1 % Ph-F (v:v)로 처리한 파우치 셀의 용량 유지를 나타낸다.

도 12는 0 % Bu-Cl 및 1 % Bu-Cl (v:v)로 처리한 파우치 셀의 ESR 오름을 나타낸다.

도 13은 0 % Bu-Cl 및 1 % Bu-Cl (v:v)로 처리한 파우치 셀의 용량 유지를 나타낸다.

도 14는 5 % 벤조니트릴 (v:v) 및 3 % 벤조니트릴/2 % Ph-Cl (v:v) 혼합물로 처리한 원통형 셀의 ESR 오름을 나타낸다.

도 15는 정격 전압의 80 내지 40 % 사이에서 측정된, 5 % 벤조니트릴 (v:v) 및 3 % 벤조니트릴/2 % Ph-Cl (v:v) 혼합물로 처리한 원통형 셀의 용량 유지를 나타낸다.

도 16은 전체 전압 범위에서 측정된, 5 % 벤조니트릴 (v:v) 및 3 % 벤조니트릴/2 % Ph-Cl (v:v) 혼합물로 처리한 원통형 셀의 용량 유지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 개시내용은 EDLC의 작동 중에 생성된 친핵체 중을 소거할 수 있는 알킬화제 또는 아릴화제 첨가제를 갖는 EDLC를 포함하는 시스템, 장치 및 방법에 관한 것이다. 알킬화 또는 아릴화제는 특히 고온에서 활성일 수 있고, 알킬화 또는 아릴화제를 갖지 않는 셀과 비교하여 등가 직렬 저항 (ESR) 오름을 낮추고 EDLC에서 용량 손실을 낮추는 효과를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학적 이중층 캐패시터는 캐소드, 애노드,

분리막, 전해질, 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함한다:

- [0011] R-X (I)
- [0012] 여기서, R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 포화 분지형 알킬, 불포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬일 수 있고, X는 I, Br, Cl, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CN})_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 또는 토실레이트일 수 있다. 전기화학적 이중층 캐패시터에서 화학식 I의 화합물의 농도는 약 10 부피% 미만이다.
- [0013] 일부 실시양태에서, 전기화학적 이중층 캐패시터는 캐소드, 애노드, 분리막, 전해질, 안정화제 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함한다:
- [0014] R-X (I)
- [0015] 여기서, R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬일 수 있고, X는 I, Br, Cl, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CN})_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 또는 토실레이트일 수 있다. 전기화학적 이중층 캐패시터에서 화학식 I의 화합물 및 안정화제의 총 농도는 약 10 부피% 이하이다.
- [0016] 일부 실시양태에서, EDLC 셀을 제조하는 방법은 양집전체(positive current collector) 상에 캐소드를 배치시키고, 음집전체 상에 애노드를 배치시키고, 양집전체와 음집전체 사이에 분리막을 배치시켜 EDLC 셀을 형성하고, EDLC 셀을 용기에 배치시키고, 이온 중, 용매 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 첨가제를 포함하는 전해질 제형으로 EDLC 셀을 함침시키는 것을 포함한다.
- [0017] R-X (I)
- [0018] 여기서, R은 포화 알킬, 불포화 알킬, 불포화 분지형 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 치환된 알킬일 수 있고, X는 I, Br, Cl, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CN})_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OS}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{CF}_3$ 또는 토실레이트일 수 있다. 전해질에서 화학식 I의 화합물의 농도는 약 10 부피% 미만이다.
- [0019] 본 개시내용은 EDLC의 정상 작동의 부산물로서 만들어지는 친핵체 종을 소거할 수 있는 알킬화 또는 아릴화제를 특징으로 한다. 친핵체 종은, 예를 들어, 3차 아민, 카르복실산, 예컨대 전극 코팅에서 바인더 또는 접착제로서 사용되는 셀룰로스 유형 물질 (예: 카르복시메틸 셀룰로스(CMC)) 또는 전기화학적, 화학적 또는 열적 부반응으로 인해 셀에서 생성될 수 있는 임의의 다른 친핵체 종일 수 있다. 이 종은 반응성일 수 있으며 EDLC의 정상적인 기능을 방해할 수 있다. 반응성 종을 소거함으로써, 본 개시내용의 실시양태는 EDLC 기능에 부정적인 영향을 미치는 친핵체 종의 능력을 줄일 수 있으며, 따라서 셀의 더 긴 수명 및 향상된 성능에 이르게 된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 알킬화 또는 아릴화제의 첨가는 보다 큰 용량 유지 및 보다 낮은 ESR 오름에 이르게 할 수 있다.
- [0020] 본원에서 사용된 용어 "등가 직렬 저항(equivalent series resistance, ESR)"은 EDLC의 내부 저항을 근사하는 파라미터로서 이해된다. 일부 실시양태에서, 높은 ESR보다 낮은 ESR을 가지는 것이 더 바람직하다.
- [0021] "용량 안정성"은 시간에 따른 캐패시터의 용량의 유지를 의미한다. 일부 실시양태에서, 높은 용량 안정성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0022] 본원에서 사용되는 "3차 아민"은 3개의 상이한 탄소 원자에 결합된 질소 원자를 포함하는 유기 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0023] "카르복실산"은 화학식 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 의 작용기를 의미하는 것으로 이해된다. "카르복실레이트"는 화학식 $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 의 탈양성자화된 카르복실산을 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 카르복실레이트의 음전하는 대응하는 상대 양이온에 의해 균형을 이루는 것으로 이해된다.
- [0024] "친핵체 종"은 예를 들어 알킬화제의 존재하에 친핵체로서 작용할 수 있는 화학적 잔기(예: 3 차 아민 또는 카르복실레이트)를 의미하는 것으로 이해된다. 당업자는 친핵체가 전자쌍을 친전자체에 제공하여 결합을 형성할 수 있음을 이해할 것이다.
- [0025] 원자의 "치환된" 또는 "치환"이라는 용어는 지정된 원자 상의 하나 이상의 수소가 탄소, 질소, 산소, 황 또는 할로겐 원자를 포함하나 이에 한정되지 않는 상이한 원자로 대체된 것을 의미하며, 단 지정된 원자의 일반 원자

가를 초과하지 않는다. "치환되지 않은" 원자는 그들의 원자가에 의해 지시된 모든 수소 원자를 지닌다.

[0026] 용어 "포화된"은 이중 결합 또는 삼중 결합을 함유하지 않는 지방족기를 의미하는 것으로 이해된다. 포화기는 최대 정상 원자가라고 이해된다.

[0027] 용어 "불포화"는 탄소-탄소 이중 결합 (예: 알켄) 또는 탄소-탄소 삼중 결합 (예: 알킨)을 함유하는 지방족 탄화수소기를 의미하며, 이것은 사슬 내에 약 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 가지는 직선 또는 분지형일 수 있다. 일부 실시양태에서, 알케닐기는 사슬 내에 2 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는다. 분지형이란 하나 이상의 저급 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 프로필이 선형 알케닐 사슬에 결합되어 있음을 의미한다. 예시적인 알케닐기는 에테닐, 프로페닐, n-부테닐 및 i-부테닐을 포함한다.

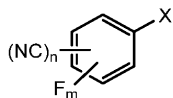
[0028] 용어 "알킬"은 사슬 내에 약 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는 직선 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미한다. 분지형은 하나 이상의 저급 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 프로필이 선형 알킬 사슬에 결합되어 있음을 의미한다. 예시적인 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸 및 3-펜틸을 포함한다.

[0029] 본원에서 사용된 "아릴"은 6 내지 19개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리 시스템을 의미하며, 여기서 고리 시스템은 임의로 치환될 수 있다. 본 개시내용의 아릴기는 예를 들어 페닐, 나프틸, 아줄레닐, 페난 트레닐, 안트라세닐, 플루오레닐, 피레닐, 트리페닐레닐, 크리스세닐 및 나프타세닐을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0030] 본원에서 사용된 약어 "Ph-X"는 아릴 할라이드를 나타내는 것으로 이해된다. 일부 실시양태에서, 아릴 할라이드는 페닐 할라이드이다. "Ph"는 페닐기에 대한 약어로 이해된다. 또한 "X"는 할로젠 원자에 대한 약어, 예를 들어, 아이오딘, 브로민, 염소 또는 플루오린인 것으로 이해된다. 따라서, 예를 들어, Ph-Br은 브롬화 페닐을 나타내는 것으로 이해된다.

[0031] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 알킬 클로라이드 또는 아릴 클로라이드이다. 예를 들어, 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠, 1-클로로-n-부탄, 브로모벤젠, 1-브로모-n-부탄, 1-클로로프로판 및 1-브로모프로판으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 클로로벤젠 또는 1-클로로-n-부탄이다.

[0032] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물의 전기화학적 안정성은 화학식 I의 "R"성분에 작용기를 첨가함으로써 향상될 수 있다. 대표적인 작용기는 예를 들어 -CN 또는 -F일 수 있다. 예를 들어, 화학식 I의 화합물은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0033]

[0034] 여기서, $n + m \leq 5$ 이다. 일부 실시양태에서, Ph-Cl 및 Ph-F는 가장 전기화학적으로 안정한 첨가제이다. 그러나, 일부 실시양태에서, Ph-F는 Ph-I, Ph-Br 및 Ph-Cl과 같은 친핵체 중에 대해 반응성이 없다.

[0035] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 전해질에 포함되고, 전해질은 이온 중 및 용매를 포함한다. 전해질 중의 화학식 I의 화합물의 농도는 약 0.1 부피% 내지 약 10 부피%일 수 있다. 예를 들어, 전해질 중의 화학식 I의 화합물의 농도는 약 0.1 %, 0.2 %, 0.3 %, 0.4 %, 0.5 %, 0.6 %, 0.7 %, 0.8 %, 0.1 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 % 또는 10 %일 수 있다.

[0036] 하나 이상의 실시양태에서, 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴 중 적어도 하나이다. 대안적으로, 용매는 감마-부티로락톤, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트로부터 선택될 수 있다.

[0037] 일부 실시양태에서, 이온 종은 4 차 암모늄 염이다. 4 차 암모늄염은 스피로-바이피롤리디늄 테트라플루오로보레이트(SBP BF₄), 테트라에틸 암모늄 테트라플루오로보레이트(TEA TFB) 및 트리에틸(메틸)암모늄 테트라플루오로보레이트 중 하나일 수 있다.

[0038] 하나 이상의 실시양태에서, 전해질은 안정화제를 더 포함한다. 안정화제는 예를 들어 벤조니트릴일 수 있다.

[0039] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 분리막에 포함될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 또한 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나에 포함될 수 있거나, 화학식 I의 화합물은 캐소드 및 애노드 중 적어도 하나의 바인더에 포

함될 수 있다.

- [0040] 일부 실시양태에서, 바인더는 카르복시메틸 셀룰로스를 포함할 수 있다.
- [0041] 하나 이상의 실시양태에서, 본 개시내용의 EDLC는 약 2.7 V보다 큰 작동 전압을 갖는다. 본 개시내용의 EDLC는 또한 약 50 °C보다 큰 정격(rated) 최대 온도를 가질 수 있다.
- [0042] 일부 실시양태에서, EDLC는 또한 안정화제를 포함할 수 있다. 안정화제는 벤조니트릴일 수 있다. 안정화제와 첨가제의 총 농도는 거의 같을 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 안정화제 및 첨가제의 총 농도는 약 5 %일 수 있으며, 예를 들어 안정화제의 농도는 약 1 %일 수 있고 첨가제의 농도는 약 4 %일 수 있다; 안정화제의 농도는 약 2 %일 수 있고 첨가제의 농도는 약 3 %일 수 있다; 안정화제의 농도는 약 2.5 %일 수 있고 첨가제의 농도는 약 2.5 %일 수 있다; 안정화제의 농도는 약 3 %일 수 있고 첨가제의 농도는 약 2 %일 수 있다; 또는 안정화제의 농도는 약 4 %일 수 있고 첨가제의 농도는 약 1 %일 수 있다.
- [0044] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물은 EDLC 셀 내에 존재하는 3 차 아민을 알킬화 또는 아릴화하도록 제형화될 수 있다. 일부 실시양태에서, EDLC 셀은 약 2.7 볼트보다 큰 작동 전압을 가지며, 약 50 °C보다 큰 작동 온도를 가질 수 있다.
- [0045] 임의의 특정 이론에 구속되기를 바라지 않고, 화학식 I의 화합물은 전기 이중층 캐패시터 (EDLC)의 기능화 과정을 통해 만들어지는 특정 반응성 종을 알킬화할 수 있다고 제안된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, EDLC는 고전압 (예: 2.7 V 초과) 및/또는 고온 (예: 50 °C 초과)에서 기능한다. 이러한 조건은 특정 화학 반응을 촉진시켜 특정 반응성 종(예: 친핵체 종)을 제조할 수 있으며, 이것은 이어서 EDLC의 정상 기능을 방해할 수 있다.
- [0046] 일부 실시양태에서, 상기 기술한 조건 하에서, 친핵체 종, 예를 들어 3 차 아민, 카르복실산, CMC와 같은 셀룰로스-유형 물질 및 다른 친핵성 화합물이 형성될 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 친핵성 3 차 아민의 생성은 호프만 제거 메카니즘으로부터 발생할 수 있다. 예를 들어, EDLC에서의 셀 성분, 특히 활성탄 및 셀룰로스 분리막으로부터, 100 °C 이상의 고온 및 진공에서도 모든 미량의 물을 제거하는 것은 실질적으로 불가능일 수 있다. 전기화학 셀에서의 물의 환원(예: 고전압 및 온도에서)은 히드록시드 음이온을 형성할 수 있고, 이어서 히드록시드 음이온은 호프만 제거 경로를 통해 4 차 암모늄 양이온과 화학적으로 반응하여 3 차 아민을 형성할 수 있다.
- [0047] 추가적으로, 친핵체 종은 예를 들어 전기화학적 셀 내의 전기화학적, 화학적 또는 열적 부반응으로 인해 형성될 수 있다. 예를 들어, 이론에 구속되기를 바라지 않고, 3 차 아민은 전해질이 4 차 암모늄 양이온을 함유하는 EDLC에서 전기화학적 환원 반응을 통해 형성될 수 있다. 4 차 암모늄 양이온의 전기화학적 환원은 N-C 결합의 절단을 통해 3 차 아민 및 알킬 라디칼을 양산하며, 알킬 라디칼이 추가로 전기화학적으로 환원되어 호프만 제거에서 염기로 작용하는 카르바니온(carbanion)이 되는 경우에 호프만 제거 메카니즘을 통해 새로운 양이온으로부터 추가 3 차 아민이 형성될 수 있다. EDLC에서 음극의 전위는 일반적으로 4 차 암모늄 양이온의 전체적인 환원을 야기할 정도로 충분히 음이 아닌 수준에서 작동하지만, 일부 실시양태에서는 느린 속도의 3 차 아민 생성이 존재할 수 있다. 예를 들어, 일부 EDLC는 완전 충전된 상태를 유지하기 위해, 일정한 트리클(trickle) 전류를 필요로 하며, 이 전류는 일부 실시양태에서, 셀이 이론상 산화 환원되지 않는 시스템 임에도 불구하고 셀에서 산화 환원 반응을 일으킬 수 있다.
- [0048] 일부 실시양태에서, EDLC의 작동 전압이 높을수록 부반응 속도가 높아지고 문제가 되는 양으로 3 차 아민이 생성될 가능성이 높아진다. 또한, 상승된 온도는 3 차 아민 및 다른 분해 생성물의 생성을 가속시킬 수 있는 반응 속도론(kinetic)을 향상시킨다.
- [0049] 3 차 아민 이외에, 카르복실산 또는 카르복실레이트와 같은 다른 친핵체가 형성될 수 있다. 예를 들어, 카르복실산기는 셀 내에서 발견되는 에스테르기의 가수분해에 의해 형성될 수 있다. 또한, 히드록시드 이온(예: 상기 기술한 환원 메카니즘에 의해 생성됨)은 카르복시메틸 셀룰로스 내의 에스테르기를 가수분해시켜 카르복실레이트기를 제공할 수 있다. EDLC 내의 친핵체 종의 또 다른 공급원은 CMC와 같은 셀룰로스 유형 물질이다. CMC는 EDLC 전극용 바인더로 사용될 수 있다. 일부 경우에는 CMC의 나트륨 염 또는 암모늄 염이 사용된다. CMC는 집전체(current collector)와 코팅 사이의 낮은 저항 접촉을 보장하는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 또한 이것은 전극 매트릭스 내에서 개별 탄소 입자를 함께 결합하고 습식 코팅 공정이 사용되는 전극을 코팅하는데 사용되는 슬러리를 증점화 하는데 도움이 될 수 있다.

- [0050] CMC는 수용성일 수 있으며, 일부 실시양태에서는 활성 물질로 또는 CMC 풍부 물질의 예비층으로 집전체(current collector)를 코팅하기 위해 사용되는 수성 슬러리의 일부이다. 예를 들어, CMC가 풍부한 물질은 카본 블랙을 포함할 수 있으며, 그 위에는 나중에 활성 물질이 코팅된다. 일부 바람직한 실시양태에서, 가용화된 CMC는 코팅-집전체(current collector) 계면뿐만 아니라 입자 사이의 간극 공간을 효과적으로 침투할 수 있고, 따라서 증발에 의해 물이 제거되면 그것들을 효과적으로 결합시킬 수 있다.
- [0051] 일부 실시양태에서, 수용성 셀룰로스 물질은 비 수용성 셀룰로스 유형과 비교하여 감소한 화학적 안정성으로 인해 힘들 수 있다. 예를 들어, 특정 셀룰로스 유형은 실질적인 물의 침투를 허용하지 않는 매우 단단한 결정 구조를 가질 수 있으며, 따라서 이러한 셀룰로스 유형은 수용성이 아니며 산 촉매 가수분해하기에도 쉽지 않다. 산 촉매 가수분해는 셀룰로스 사슬의 탈중합을 초래할 수 있으며, 예를 들어 서적 및 다른 인쇄 매체에 사용되는 종이(셀룰로스 기재)의 느린 분해를 초래할 수 있다.
- [0052] EDLC의 경우에, 이론에 구속되기를 바라지 않고, 특히 혹독한 조건(예를 들어, 3 V 및 65 °C) 하에서의 셀의 작동은 양극에서 산성 환경을 만들 수 있다고 제안된다. 일부 실시양태에서, 이 환경 내의 CMC는 분해될 수 있으며, 이는 셀의 ESR에 악영향을 미친다. 셀 내에서 일어나는 부반응으로 인해 EDLC의 양극에서 산성 종이 형성될 수 있다는 것이 알려져 있다. 또한, 가속화된 노화 시험을 겪은 셀은 셀을 분해할 때 충분리될 수 있는 양극을 가지는데, 이는 집전체(current collector)와 전극 코팅 사이의 결합 대부분의 강도를 잃게 하는 반응이 셀에서 일어난다는 것을 암시하고, 이 충분리 효과는 실시예 9에서 증명된 바와 같이 산 노출 실험에서 반복될 수 있는 것을 때때로 관찰할 수 있다. 더욱이, 그러한 셀은 동일한 셀이 어떠한 중대한 용량 손실을 겪지 않더라도 가속화된 노화 시험 과정에서 높은 ESR의 오름을 겪었다.
- [0053] 따라서, 이론에 구속되기를 바라지 않고, 본 개시내용은 혹독한 조건 하에서 셀 내의 높은 ESR 오름을 방지하기 위한, 셀에서의 CMC의 분해에 대항하는 전략을 제공한다. CMC 분해를 제외하고는 ESR 오름의 다른 메커니즘은 역시 활성인 것으로 간주한다.
- [0054] 이론에 구속되기를 바라지 않고, 이들 친핵체 종뿐만 아니라 이들 자체를 만들어내는 부반응은 EDLC 셀의 정상 기능을 방해할 수 있고, 셀에서 더 높은 ESR 오름 및 더 큰 용량 손실을 초래할 수 있다. 일부 실시양태에서, EDLC의 음극에서 미량의 물의 히드록시드 이온으로의 초기 환원은 셀에서 성능의 손실을 일으킬 수 있다.
- [0055] 또한, 3 차 아민과 같은 친핵체 종은 EDLC의 양극에서 반응하여 불용성 생성물을 형성할 수 있다. 3 차 아민의 전기화학적 산화는 셀 내 성능의 손실을 가져올 수 있을 뿐만 아니라 이렇게 만들어진 생성물은 추가의 알려지지 않은 및/또는 원하지 않는 부반응을 일으킴으로써 정상 셀의 기능을 더욱 방해할 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 트리에틸아민의 반응은 3 차 아민이 그러한 반응을 하는 것으로 알려져 있고, 또한 음전위에서 일반적으로 안정한 것으로 알려져 있기 때문에, 양극에서 비가역적으로 전기화학적 산화가 일어날 가능성이 있다.
- [0056] 따라서, 본 개시내용의 목적은 반응 종 (예를 들어, 3 차 아민 또는 카르복실산)을 알킬화 또는 아릴화시키는데 유용할 수 있는 화학식 I의 화합물을 함유하는 EDLC를 제공하여 이들 종을 소거하고 따라서 셀의 정상적인 작동의 방해로부터 이들을 막기 위한 것이다.
- [0057] 일부 실시양태에서, 알킬화(예: 클로로부탄과 같은 알킬 할라이드) 또는 아릴화(예: 페닐 클로라이드와 같은 아릴 할라이드)는 친핵체 종과 반응할 수 있다. 예를 들어, 클로로부탄은 알킬화 반응에서 트리에틸아민과 같은 3 차 아민과 반응하여 부틸트리에틸암모늄 클로라이드를 생성할 수 있다. 대안적으로, 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물(예: 클로로부탄)은 히드록시드 이온(예: 미량의 물의 존재에 의해 생성된 히드록시드 이온)과 반응하여 알콜(예: 부탄올) 및 상응하는 할라이드 (예: 클로라이드)를 생성할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 개시내용의 알킬화 또는 아릴화제는 예를 들어 셀룰로스 바인더의 카르복시기를 알킬화시킬 수 있으며, 따라서 셀룰로스 물질의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 물질의 알킬화(카르복시/카르복실/카르복실레이트기의 알킬화의 경우, 에스테르화)에 기인한 셀룰로스의 소수성의 증가로 인해 셀룰로스 물질(예: CMC)의 안정성 증가가 발생할 수 있다. 이러한 알킬화는 셀룰로스 물질의 결정 구조 및/또는 전자 구조에 영향을 줄 수 있으며, 이는 안정성을 더 향상시키는 역할을 할 수 있다. 셀룰로스 바인더(예: CMC)의 히드록실기의 알킬화가 또한 발생할 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 알킬화는 알려진 유기화학 메커니즘을 통해 일어날 수 있다. 알킬화 과정은 또한 다른 유형의 셀룰로스뿐만 아니라 CMC 이외의 다른 중합체, 생체 중합체, 다당류 및 탄수화물에도 적용될 수 있다. 이러한 다른 중합체는 알콜 및 카르복시 작용화 중합체, 예를 들어 폴리비닐알콜, 나트륨 폴리아크릴레이트, 암모늄 폴리아크릴레이트를 포함할 수 있

나, 이에 제한되지는 않는다.

[0059] 또한, 일부 예시에서 셀룰로스(예: CMC)에 존재하는 카르복실 작용기 (COO^-)는 이산화탄소 가스(CO_2)를 양산하고 중합체 사슬 상에 라디칼 위치를 남기는 전기화학적 산화를 거칠 수 있다. 이러한 반응에 의해 방출되는 임의의 CO_2 는 셀 내에 포획될 수 있고, 일부 실시양태에서는 음극에서 전기화학적 (또는 화학적) 반응을 겪을 수 있다. 이러한 반응은 셀의 성능 손실을 일으킬 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서 에스테르를 형성하는 카르복실기의 알킬화는 셀룰로스의 전기화학적 안정성 증가에 이르게 할 수 있다. 이러한 알킬화는 알킬 할라이드 또는 아릴 할라이드와 같은 본 개시내용의 알킬화제의 사용에 의해 달성될 수 있다. 알킬화제는 또한 전해질 내에 또는 탄소 표면(예: 작용기를 함유하는 것) 상의 카르복시 잔기(예: 카르복실산)와 반응(예: 에스테르화)할 수 있고, 이러한 반응은 일부 실시양태에서는 시스템의 전기화학적 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0060] 또한, 본 개시내용의 알킬 또는 아릴 할라이드는 반응성 작용기 (예: 카르복실산기)가 존재하는 탄소 표면을 알킬화 또는 아릴화시킬 수 있다. 이러한 알킬화는 또한 셀 안정성을 개선시킬 수 있다.

[0061] 알킬 및 아릴 할라이드가 모두 사용될 수 있지만, 탄소-할로겐 결합 강도 뿐만 아니라 탄소 표면에 대한 친화도 차이는 알킬 및 아릴 시스템 사이의 EDLC 셀 성능의 차이를 초래할 수 있다.

[0062] 일부 실시양태에서, 화학식 I의 화합물과 3 차 아민의 반응 생성물은 4 차 암모늄 염 및 화학식 I의 화합물로부터 유도된 상응하는 상대 음이온 (예: 클로라이드 이온)이다. 일부 실시양태에서, 4 차 암모늄 생성물은 3 차 아민과 비교하여 양전위에서 비교적 안정하고, 따라서 제거하지 않으면 추가 반응을 일으킬 수 있는 불안정한 3 차 아민 또는 다른 친핵체 종을 제거함으로써 셀의 안정성이 향상된다.

[0063] 추가적으로, 일부 실시양태에서, 예를 들면 단일층으로서 탄소 표면에서의 아릴 또는 알킬 할라이드의 흡착은 아세토니트릴 또는 다른 전해질 종의 탄소 표면으로의 접근을 감소시킴으로써 부반응을 감소시킬 수 있고, 이로 인해 다른 전해질 종의 아세토니트릴 반응 속도를 감소시키고 셀의 수명을 연장시킨다.

[0064] 상기 정의된 바와 같이, ESR은 EDLC의 내부 저항을 근사하는 파라미터를 의미한다. 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 3 차 아민(예: 대표적인 친핵체)의 첨가는 ESR 오류를 증가를 증가시키고 이로 인해 셀의 성능을 감소시킨다. 대부분의 EDLC가 첨가된 3 차 아민을 가지진 않지만, 상기 기술한 바와 같이 3 차 아민 및 다른 친핵체 종이 셀 내에 형성될 수 있으며, 이것이 셀의 성능에 해로운 영향을 미칠 수 있음이 이해된다.

[0065] 상기 정의된 바와 같이, 용량 안정성은 시간에 따른 캐패시터의 용량 유지를 의미한다. 일부 실시양태에서, EDLC에의 3 차 아민의 첨가는 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이 용량 안정성을 향상시킬 수 있다. 이들 실시예에서, 트리에틸아민 및 N-메틸피롤리딘의 첨가는 보다 큰 용량 안정성에 이르게 한다.

[0066] 실시예

[0067] 하기 실시예는 단지 예시적인 목적을 위한 것이며 본 개시내용의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

[0068] 일반적인 방법

[0069] 파우치 셀(pouch cell)은 각각 예칭된 알루미늄 집전체(current collector)를 이용하는 활성탄계 양극 및 활성탄계 음극으로 구성된다. 셀룰로스 분리막을 사용하여 전극을 분리하고 알루미늄-폴리머 유형의 파우치 셀 물질에 전극 어셈블리를 넣었다. 각각의 전극은 16 cm^2 (즉, $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 크기)의 코팅 면적을 갖는다. 각 셀은 총 1 mL의 전해질을 함유하고 있다.

[0070] 실시예 1: 추가 트리에틸아민이 EDLC 셀 성능에 미치는 영향

[0071] 추가 트리에틸아민(1 % v:v)과 N-메틸피롤리딘(1 % v:v)을 가지는 및 추가 3 차 아민을 가지지 않는(대조군) 파우치 셀($\sim 4.4\text{F}$)을 제조하였다. 셀을 50 mA의 정전류로 충전시켰다.

[0072] 도 1은 추가 트리에틸아민을 함유하지 않는 파우치 셀(실선)과 비교하여 트리에틸아민(1 % v:v)을 함유하는 파우치 셀(파선)의 전압 곡선을 나타낸다. 추가 트리에틸아민을 가지는 셀은 0 % 트리에틸아민의 셀보다 낮은 경사도의 충전 곡선을 나타낸다. 도 2는 추가 트리에틸아민을 함유하지 않는 파우치 셀(실선)과 비교하여 N-메틸피롤리딘(1 % v:v)을 함유하는 파우치 셀(점선)의 전압 곡선을 나타낸다. 추가 트리에틸아민을 가지는 셀은 0 % 트리에틸아민의 셀보다 낮은 경사도의 충전 곡선을 나타낸다.

[0073] 도 1 및 2는 추가 아민이 없는 셀과 비교하여 전해질에 추가 아민 (1 % v:v) (즉, 트리에틸아민 또는 N-메틸피롤리딘)을 함유하는 셀에 대한 낮은 경사도의 충전 곡선을 나타낸다. 이 결과는 셀의 충전 동안 아민이 전기화

학적으로 소비되고 있음을 암시한다.

[0074] 실시예 2: 추가 트리에틸아민이 ESR 오름에 미치는 영향

[0075] 추가 트리에틸아민(1 % v:v)과 N-메틸피롤리딘(1 % v:v)을 가지는 및 추가 3 차 아민을 가지지 않는(대조군) 파우치 셀(~4.4F)을 제조하였다. 셀을 50 mA의 정전류로 충전시켰다.

[0076] 도 3에 나타난 바와 같이, EDLC에의 트리에틸아민(Et_3N) 첨가는 전해질에서 (0.5 % v:v) 이상 사용되는 경우의 내구성 시험 동안 ESR 오름에 해로운 영향을 끼쳤다. 일부 실시양태에서, 그 효과는 확장된 시간에서 더 커지게 되었다.

[0077] 도 4에 나타난 바와 같이, EDLC에의 N-메틸피롤리딘의 첨가는 전해질에서 (0.5 % v:v) 이상 사용되는 경우의 내구성 시험 동안 ESR 오름에 해로운 영향을 끼쳤다. 일부 실시양태에서, 그 효과는 확장된 시간에서 더 커지게 되었다.

[0078] 0.5 %(v:v) 트리에틸아민 및 0.5 %(v:v) N-메틸피롤리딘(미도시) 미만의 수준에서는 명백한 주요 불이익이 없는 것으로 나타났다.

[0079] 실시예 3: 추가 트리에틸아민이 용량 안정성에 미치는 영향

[0080] 추가 트리에틸아민(1 % v:v)과 N-메틸피롤리딘(1 % v:v)을 가지는 및 추가 3 차 아민을 가지지 않는(대조군) 파우치 셀(~4.4F)을 제조하였다. 셀을 50 mA의 정전류로 충전시켰다. 도 5에 나타난 바와 같이, 전해질에의 트리에틸아민의 첨가는 향상된 용량 유지에 이르게 하였다. N-메틸피롤리딘의 첨가로 동일한 결과가 관찰되었다(도 6 참조).

[0081] 실시예 4: 상태조절되지 않은 셀에서의 전기화학적 안정성에 대한 아릴 할라이드의 영향

[0082] 상태조절되지 않은 파우치 셀을 Ph-I(1 % v:v), Ph-Br(1 % v:v), Ph-Cl(1 % v:v), 및 Ph-F (1 % v:v)로 처리하였다. 추가 아릴 할라이드가 없는 상태조절되지 않은 파우치 셀을 대조군으로 사용하였다. 셀을 50 mA로 충전시키고, 3.0 V로 10 분간 유지시키고, 5 A로 방전시키고, 5 초간 휴지시키고, 50 mA로 충전시키고, 3 V로 10 분간 유지시킨 다음, 최종적으로 50 mA로 방전시켰다.

[0083] 도 7은 상기 기술한 두 번의 충전-방전 사이클 후의 파우치 셀에 대한 전압 대 시간 프로파일을 나타낸다. 도 7에 나타난 바와 같이, Ph-I를 함유하는 셀은 완전한 3 V 충전에 도달할 수 없었다. 이 결과는 Ph-I가 전기화학적으로 안정하지 않으며 3 V 파우치 셀의 조건 하의 음극에서 바로 환원되었다는 것을 암시한다.

[0084] 반대로, Ph-Br 및 Ph-Cl은 3 V 셀 내에서 어떠한 주목할만한 전기화학적 반응성을 나타내지 않았다. 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않고, Ph-I가 셀 내에서 전기화학적으로 반응하는 것이 제안된다. 결과물인 I^- (아이오다이드) 이온은 I^- , I_2 및 I^{3-} 가 관련하는 산화 환원 서틀로 작용하고 따라서 셀의 정상 기능을 방해할 수 있다.

[0085] 실시예 5: 상태조절된 셀에서의 전기화학적 안정성에 대한 아릴 할라이드의 영향.

[0086] Ph-Br(1 % v:v), Ph-Cl(1 % v:v) 및 Ph-F(1 % v:v)로 처리한 파우치 셀을 3 V 및 65 °C에서 18 시간 동안 상태조절하였다. 추가 아릴 할라이드가 없는 상태조절된 파우치 셀을 대조군으로 사용하였다. 셀을 50 mA로 충전시키고, 3.0 V로 10 분간 유지시키고, 5 A로 방전시키고, 5 초간 휴지시키고, 50 mA로 충전시키고, 3 V로 10 분간 유지시킨 다음, 최종적으로 50 mA로 방전시켰다.

[0087] 도 8은 상기 기술한 두번의 충전-방전 사이클 후 파우치 셀에 대한 전압 대 시간 프로파일을 나타낸다. 도 8에 나타난 바와 같이, Ph-Br을 함유하는 셀은 충전 과정을 지연시키는 불안정성을 발생시켰다. 이 결과는 Ph-Br이 전기화학적으로 안정하지 못하고 상태조절된 파우치 셀의 음극에서 환원되고 있음을 암시한다. 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않고, 브롬화물 산화 환원 과정은 전기화학 셀 내에서 잠재적으로 활성이지만, 확립되는 것은 지연된다. Ph-Cl, Ph-F 및 대조군 셀은 어떠한 어려움도 겪지 않았다. 따라서, 이론에 구속되기를 바라지 않고, Ph-Cl 및 Ph-F 셀은 적절한 전기화학적 안정성을 갖는 것으로 여겨진다고 제안된다. 그러나 또한 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않고, Ph-F 결합의 높은 안정성 때문에 Ph-F는 3 차 아민 또는 많은 다른 친핵체에 대해 높은 반응성을 가질 것으로 기대되지 않는다.

[0088] 실시예 6: 전기화학 셀에 대한 클로로벤젠(Ph-Cl)의 사용 효과

[0089] 파우치 셀을 제조하여 페닐 클로라이드(Ph-Cl)(1 % v:v)를 포함하는 전해질을 사용하는 효과를 시험하였다. 대

조군으로, 0 %(v:v)의 페닐 클로라이드를 갖는 전해질을 사용하였다.

[0090] 대조군 셀의 경우, 전해질은 아세트니트릴 + 5 %(v:v)벤조니트릴의 1 M SBP BF₄로 구성된다. 첨가제로서 Ph-Cl을 가지는 셀의 경우, 전해질은 1 M SBP BF₄ + 5 % 벤조니트릴 + 1 % Ph-Cl(v:v)로 구성된다. 예를 들어, Ph-Cl이 존재하는 전해질은 아세트니트릴 중 1 M SBP BF₄의 1.0 L에, 벤조니트릴 50 mL를 첨가하고, Ph-Cl 10 mL를 첨가함으로써 제조될 수 있다.

[0091] 본질적으로 시스템의 전기화학적 안정성을 평가하도록 설계된 일정한 전압, 상승된 온도에서의 시험인 내구성 시험을 시작하기 전에 셀을 3.0 V 및 65 °C에서 18 시간 동안 유지하여 상태조절시켰다. 장치의 용량 및 ESR은 내구성 시험이 시작되기 전에 실온에서 뿐만 아니라 시험 전체에서 특정 시간 간격으로 측정된다. 시험 도중에 이루어지는 측정의 경우, 용량 및 ESR을 측정하기에 앞서 셀을 방전시키고 실온으로 냉각시킨다. 측정이 이루어지면 가속화된 분해 조건(3.0 V 및 65 °C)으로 셀을 되돌려보낸다.

[0092] 도 9는 첨가제로서 존재하는 Ph-Cl(1 % v:v)을 갖는 셀이 내구성 시험 동안 ESR 오름이 덜하다는 것을 나타낸다. 도 10은 첨가제로서 존재하는 Ph-Cl을 갖는 셀이 이 첨가제를 갖지 않는 셀과 동일하거나 더 우수한 용량 유지를 갖는다는 것을 나타낸다. 시험 첫 100 시간 동안 대조군 셀에서 관찰되는 갑작스런 용량 저하가 Ph-Cl 첨가제를 사용함으로써 방지된다. 도 11은 Ph-F가 이 비정상적인 효과를 일으키지 않음을 보여준다. 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않고, 이 차이는 Ph-Cl의 화학 반응성(Ph-F는 C-F 결합의 높은 안정성 때문에 Ph-Cl만큼 화학적으로 활성이 아님) 때문일 수 있고 또는 아마도 C-Cl 결합의 보다 분극화 가능한 특성-Ph-Cl이 탄소 표면에 흡착되는 경우 용량에 정말로 영향을 미칠 수 있는-때문일 수 있다.

[0093] 내구성 시험 후의 셀의 검사는 알루미늄 집전체(current collector)의 어떠한 주목할만한 부식을 나타내지 않았다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, 특히 Cl-(클로라이드)와 같은 염소의 존재는 틀림없이 양극 상에서 집전체(current collector)의 부식을 촉진시킬 수 있다.

[0094] 실시예 7: 전기화학 셀에 대한 1-클로로-n-부탄의 사용 효과

[0095] 실시예 6에서의 것과 유사한 파우치 셀을 제조하여 1-클로로-n-부탄으로도 알려진, 부틸 클로라이드(Bu-Cl)(1 % v:v)를 포함하는 전해질을 사용하는 효과를 시험하였다. 대조군으로, 또한 0 %의 부틸 클로라이드를 사용하여 셀을 제조하였다.

[0096] 대조군 셀의 경우, 전해질은 아세트니트릴+ 5 % 벤조니트릴의 1M SBP BF₄로 구성된다. 첨가제로서 Bu-Cl을 가지는 셀의 경우, 전해질은 1M SBP BF₄ + 5 % 벤조니트릴 + 1 % Bu-Cl(v:v)로 구성된다. 예를 들어 Bu-Cl이 존재하는 전해질은 아세트니트릴 중 1 M SBP BF₄의 1.0 L에, 벤조니트릴 50 mL를 첨가하고 Bu-Cl 10 mL를 첨가함으로써 제조될 수 있다.

[0097] 셀을 실시예 6에서와 같이 상태조절시키고, 3.0 V 및 65 °C에서의 내구성 시험을 가하였다.

[0098] 도 12는 Bu-Cl의 존재가 3.0 V 및 65 °C에서 작동하는 셀에 대한 감소된 ESR 오름을 초래하는 것을 보여주는데, 약 500 시간 시점 후에 효과가 가장 명백하다. 도 13은 용량이 Bu-Cl이 없는 셀과 같거나 더 좋다는 것을 보여주는데, 셀은 1000 시간 기간의 대부분 동안에 약간이지만 눈에 띄게 더 좋았다. Ph-Cl의 경우, Bu-Cl의 존재는 대조군 셀에서 관찰되는 시험 기간의 첫 100 시간 내의 용량에 중대한 영향을 미쳐, 용량의 갑작스러운 저하의 많은 부분을 방지한다.

[0099] 실시예 8: 전기화학 셀의 성능에 대한 안정화제의 영향

[0100] 상업적 스타일의, 활성 탄소 기반 전극을 갖는 나선형으로 감긴 원통형 셀을 약 1300 F 용량 및 0.45 mOhm ESR로 각각 제조하여 안정화제(BZN)(이중 첨가제 시스템)로서 3 % 벤조니트릴(v:v) 이외에 2 % Ph-Cl을 함유하는 아세트니트릴의 1M SBP BF₄에 기초한 전해질을 사용하는 효과를 시험하였다. 대조군으로, 5 % 벤조니트릴(v:v)을 함유하는 셀도 시험하였다(단일 첨가제 시스템). 지시된 바와 같이, 첨가제에 대한 백분율은 첨가된 부피 기준이다. 예를 들어, 이중 첨가제 전해질은 아세트니트릴의 1M SBP BF₄ 1 L에 20 mL의 Ph-Cl과 30 mL의 BZN을 첨가하여 제조할 수 있다. 시험을 시작하기 전에 셀을 55 °C에서 2.92 V로 44 시간 동안 유지하여 상태조절 시켰다. 실시예 4에 기술된 바와 같이 셀에 3.0 V 및 65 °C에서 1024 시간 동안 내구성 시험을 가하였다.

[0101] ESR 오름

- [0102] 셀의 ESR 거동을 도 14에 나타내었고, 이중 첨가제 시스템은 단일 첨가제 시스템의 약 415 %와 비교하여, 1024 시간 후 초기 ESR의 약 290 %의 상당히 더 낮은 ESR 오름을 나타낸다. 이론에 구속되기를 바라지 않고, ESR 오름은 주로 탄소 코팅-집전체(current collector) 계면의 손상으로 야기될 수 있으며, 바인더 시스템을 변경하면 ESR 오름을 훨씬 더 상당히 줄일 수 있다. 이 직접 비교의 결과는 이 표준 시험 조건 하에서 Ph-Cl 첨가제가 ESR 안정성에 유리하다는 것을 암시한다.
- [0103] 용량 손실: 정격 전압의 80 내지 40 %
- [0104] 도 15는 2 % Ph-Cl 및 3 % BZN(v:v)을 함유하는 셀이 5 % BZN(v:v)을 갖는 셀과 비교하여 용량 손실이 현저히 적은 것을 보여 주며, 여기서 용량은 정격 전압의 80 내지 40 %, 즉 2.4 내지 1.2 V에서 측정된다. 이중 첨가제 셀은 단일 첨가제 시스템에 대한 용량 손실과 달리 내구성 시험의 처음 약 100 시간 동안 약간의 용량 증가를 경험한다. 이중 첨가제 시스템을 갖는 셀은 단일 첨가제 시스템의 약 91 내지 92 %와 비교하여, 특출난 안정성 수준인, 1024 시간 이후 그들의 원래 용량의 96 내지 97 %를 갖는다.
- [0105] 용량 손실: 전체 전압
- [0106] 동일한 셀에 대해, 전압이 전체 전압 범위, 즉 3 내지 0 V에서 측정될 때, 시험 초기의 이중 첨가제 셀의 용량 상승은 도 16에 나타난 바와 같이 더욱 두드러지고, 셀은 1024 시간 후에 그들의 원래 용량의 98 내지 99.5 %를 유지한다. 단일 첨가제 시스템을 가지는 셀은 1024 시간 후에 그들의 원래의 용량의 94 내지 96 %를 유지한다.
- [0107] 이 결과는 3 V EDLC에 대해 이전에 입증된 어떤 것보다 훨씬 큰 용량 안정성 수준이 이중 첨가제 시스템의 도움으로 달성될 수 있고, 활성 탄소 전극에서의 표면적 차단 반응이 사실상 중단되었음을 보여준다.
- [0108] 실시예 9: 셀룰로스 안정성에 대한 산성 조건의 영향
- [0109] 1 %(v:v) 아세트산, 1 %(v:v) 트리에틸아민 또는 1 %(v:v) 아세트산과 1 %(v:v) 트리에틸아민 모두가 스파이크된 EDLC 전해질에 EDLC 전극을 침지시켰다. 비스파이크된 대조군 샘플도 시험하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0110] <표 1> 셀룰로스의 안정성에 대한 산의 영향

전해질	전극	담금 시간 (일)	온도 (°C)	관찰
아세트니트릴 + 5 % v:v 벤조니트릴의 1 M SBP BF ₄	1 중량% CMC 바인더를 갖는 Al 집전체 (current collector) 상의 활성탄계 코팅	55	65	변화 없음
아세트니트릴 + 5 % v:v 벤조니트릴 + 1 % v:v 아세트산의 1 M SBP BF ₄	1 중량% CMC 바인더를 갖는 Al 집전체 (current collector) 상의 활성탄계 코팅	55	65	알루미늄 집전체 (current collector) 로부터 전극 코팅의 충분리
아세트니트릴 + 5 % v:v 벤조니트릴 + 1 % v:v 트리에틸아민의 1 M SBP BF ₄	1 중량% CMC 바인더를 갖는 Al 집전체 (current collector) 상의 활성탄계 코팅	55	65	변화 없음
아세트니트릴 + 5 % v:v 벤조니트릴 + 1 % v:v 아세트산 + 1 % v:v 트리에틸아민의 1 M SBP BF ₄	1 중량% CMC 바인더를 갖는 Al 집전체 (current collector) 상의 활성탄계 코팅	55	65	알루미늄 집전체 (current collector) 로부터 전극 코팅의 충분리, 알루미늄 집전체 (current collector) 상의 얇고 흰 침전물

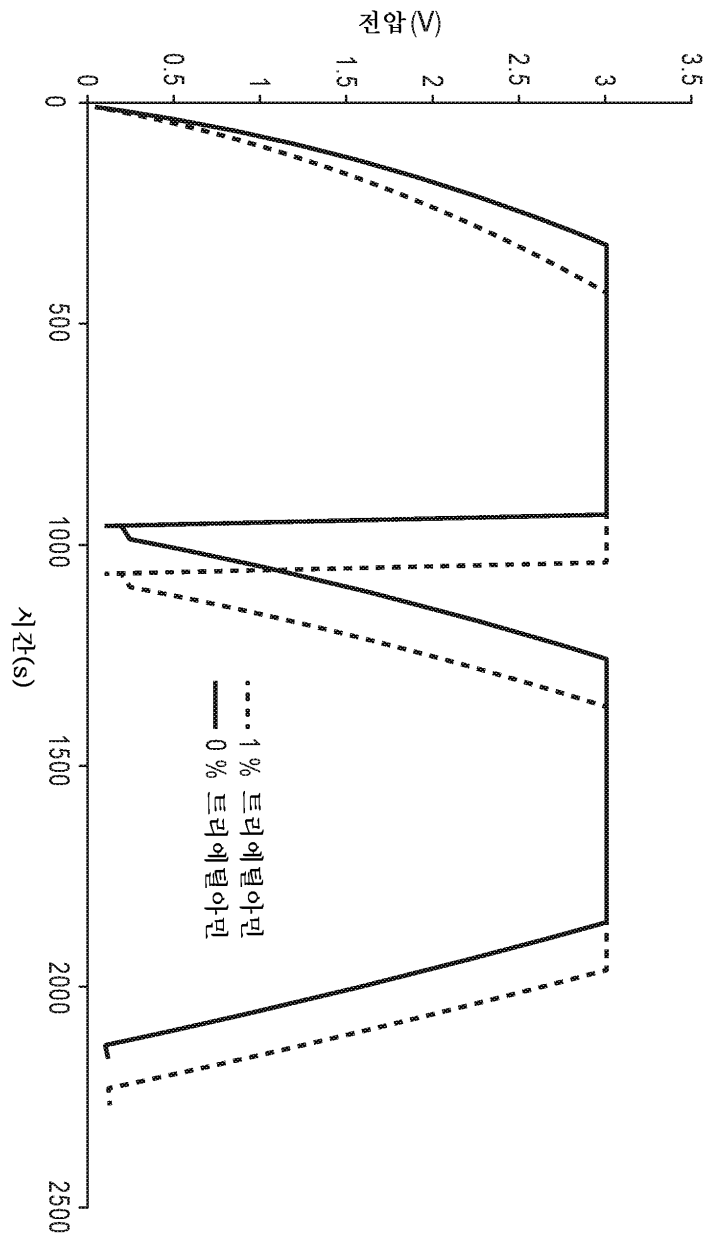
[0111]

[0112] 산의 존재는 65 °C에서 몇 주의 담금 후에, 집전체(current collector)로부터의 전극 코팅의 심한 충분리를 초래하였다. 이 결과에 배경을 추가하기 위해, 가속화된 노화 시험 과정에서 ESR의 높은 오염을 겪은 셀은 중대한 용량 손실을 겪진 않았지만, 산-스파이크된 담금 시험에서 관찰된 것과 유사하게 종종 양극에서 집전체(current collector)로부터 탄소 코팅의 충분리를 보여주었다는 것에 주목할 필요가 있다.

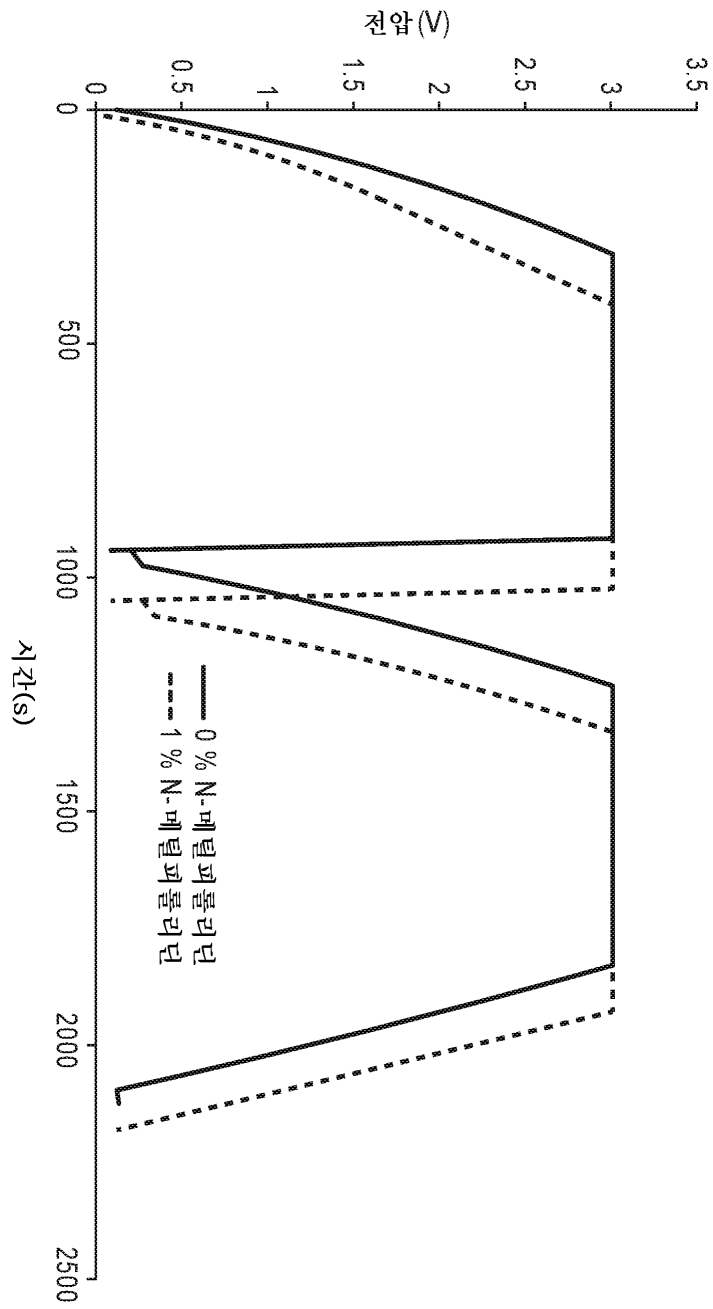
[0113] 시스템, 방법 및 장치의 다양한 실시양태가 상기 기술되었지만, 이들은 단지 예시로서 제시된 것이지 한정하는 것이 아님을 이해해야 한다. 상기 기술한 방법 및 단계가 특정 순서로 발생하는 특정 사건을 나타내는 경우, 본 개시내용의 이점을 갖는 당업자는 특정 단계의 순서가 변경될 수 있고, 그러한 변경은 본 개시내용의 다양성에 따른다는 것을 인식할 것이다. 또한, 특정 단계는 가능한 경우 병렬 프로세스로 동시에 수행될 수 있을 뿐만 아니라 전술한 바와 같이 순차적으로 수행될 수 있다. 실시양태를 특정적으로 나타내고 설명하였지만, 형태 및 세부사항에서의 다양한 변경이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

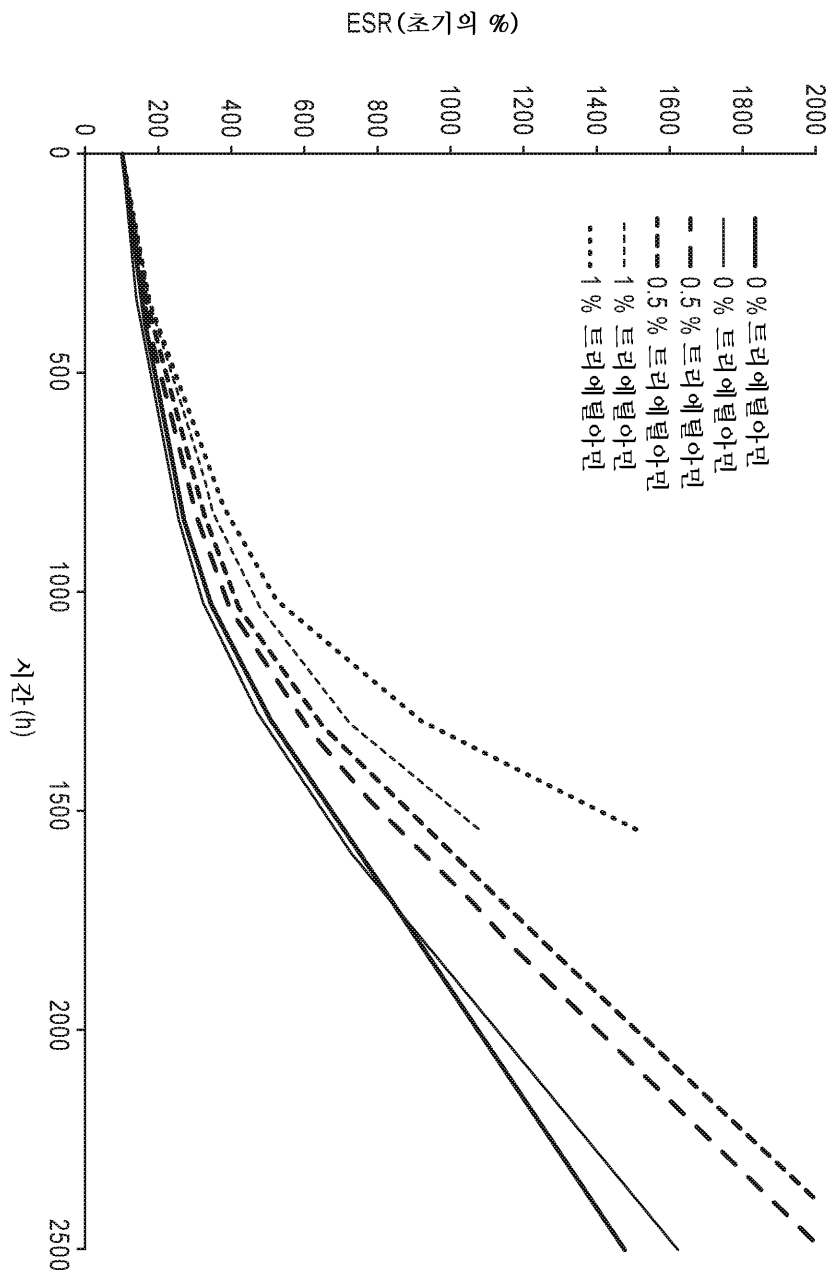
도면1



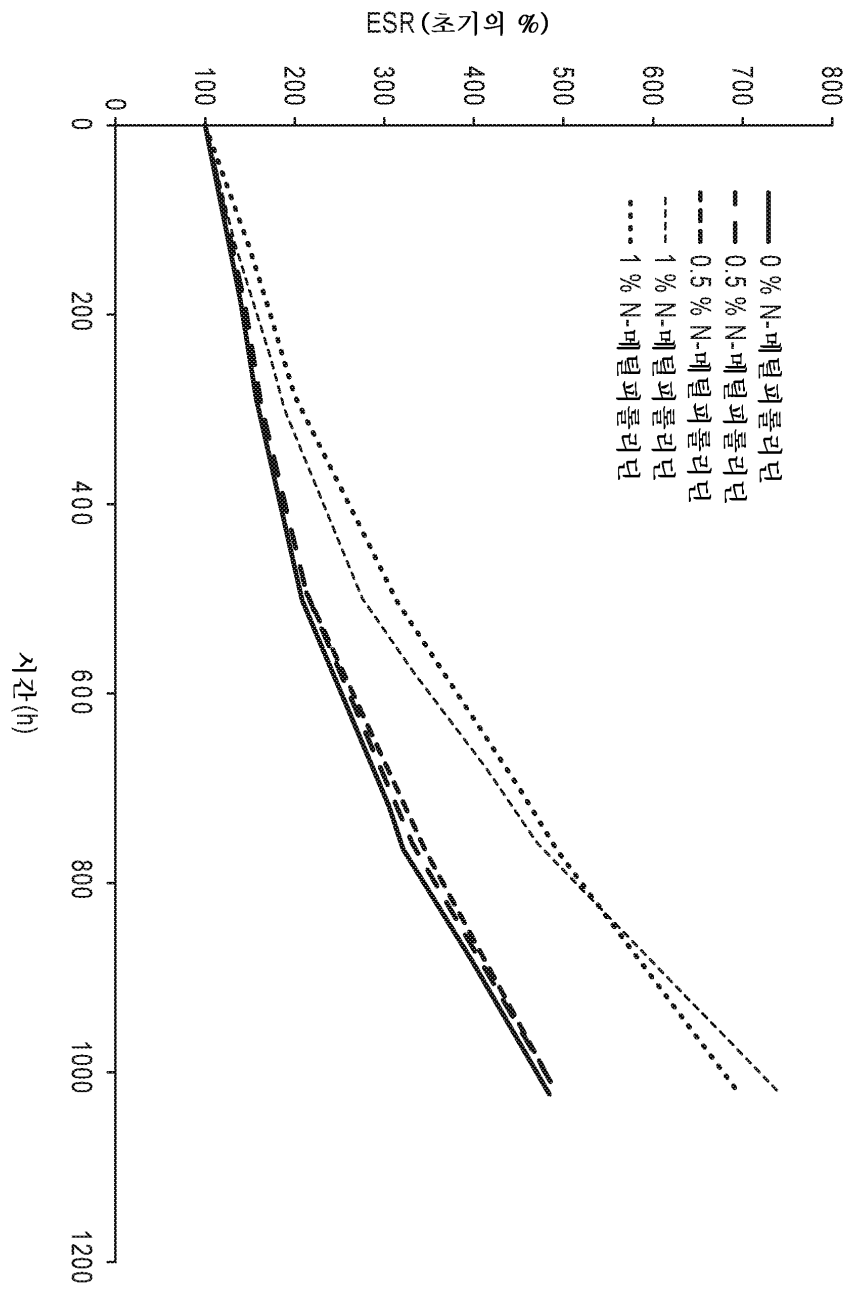
도면2



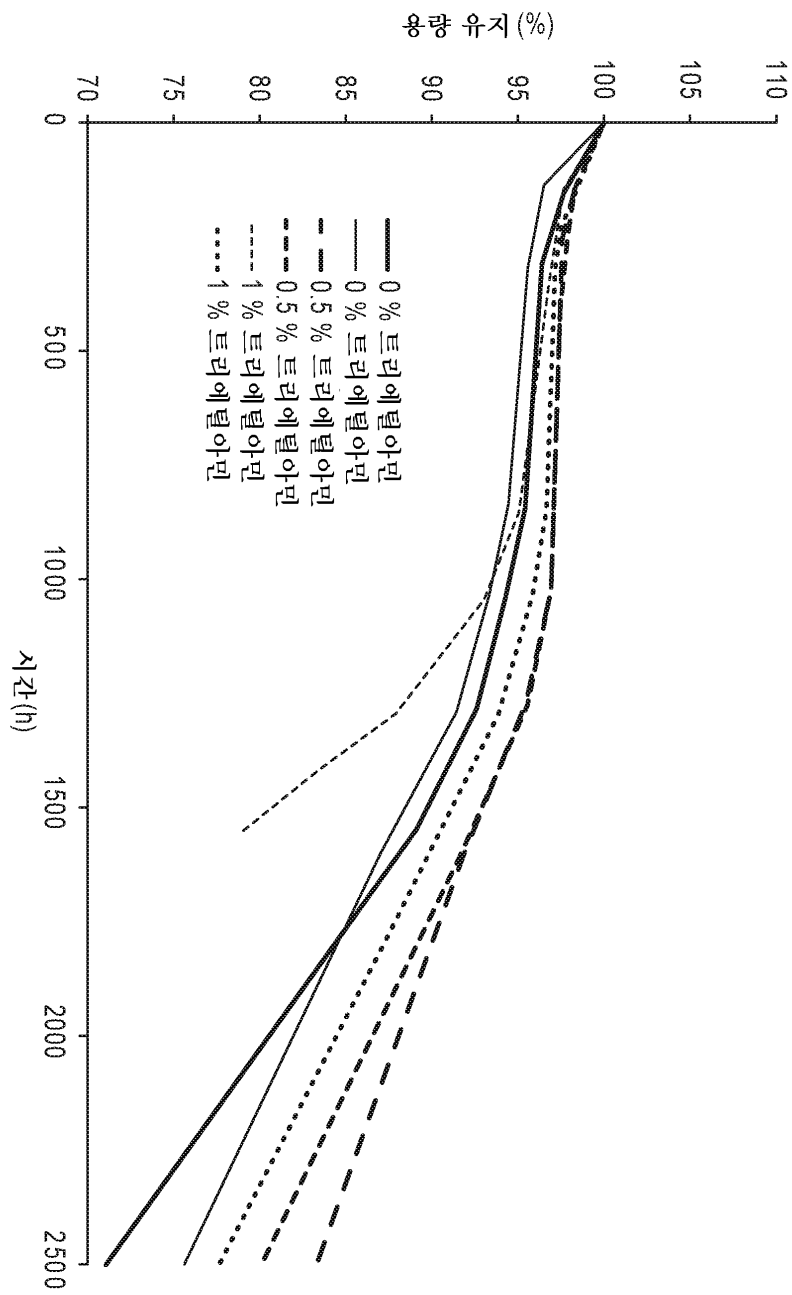
도면3



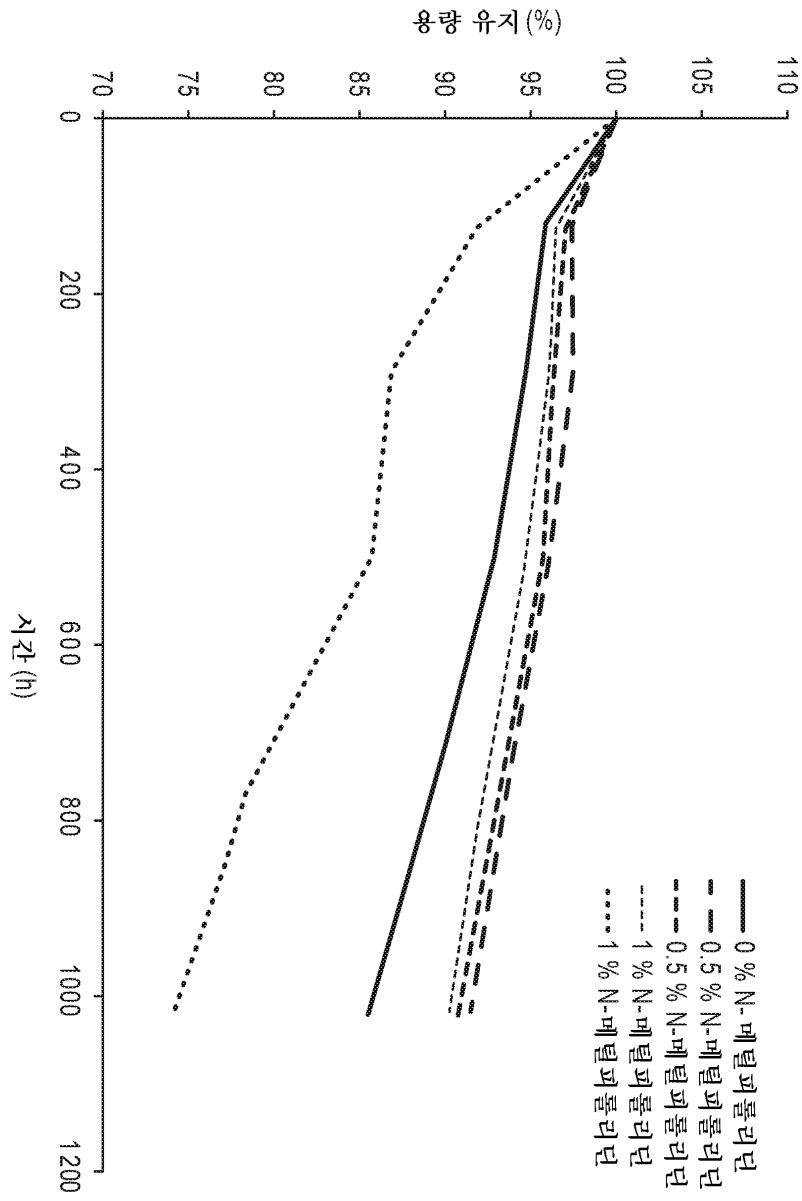
도면4



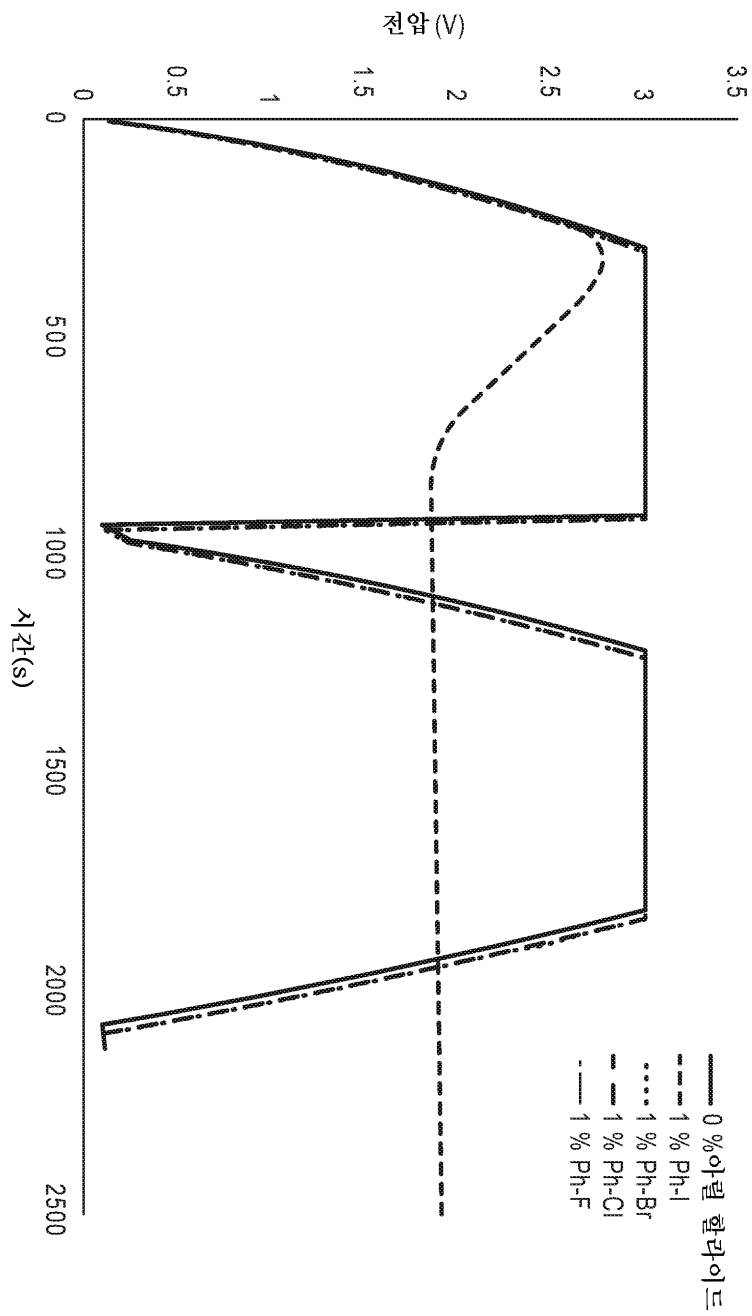
도면5



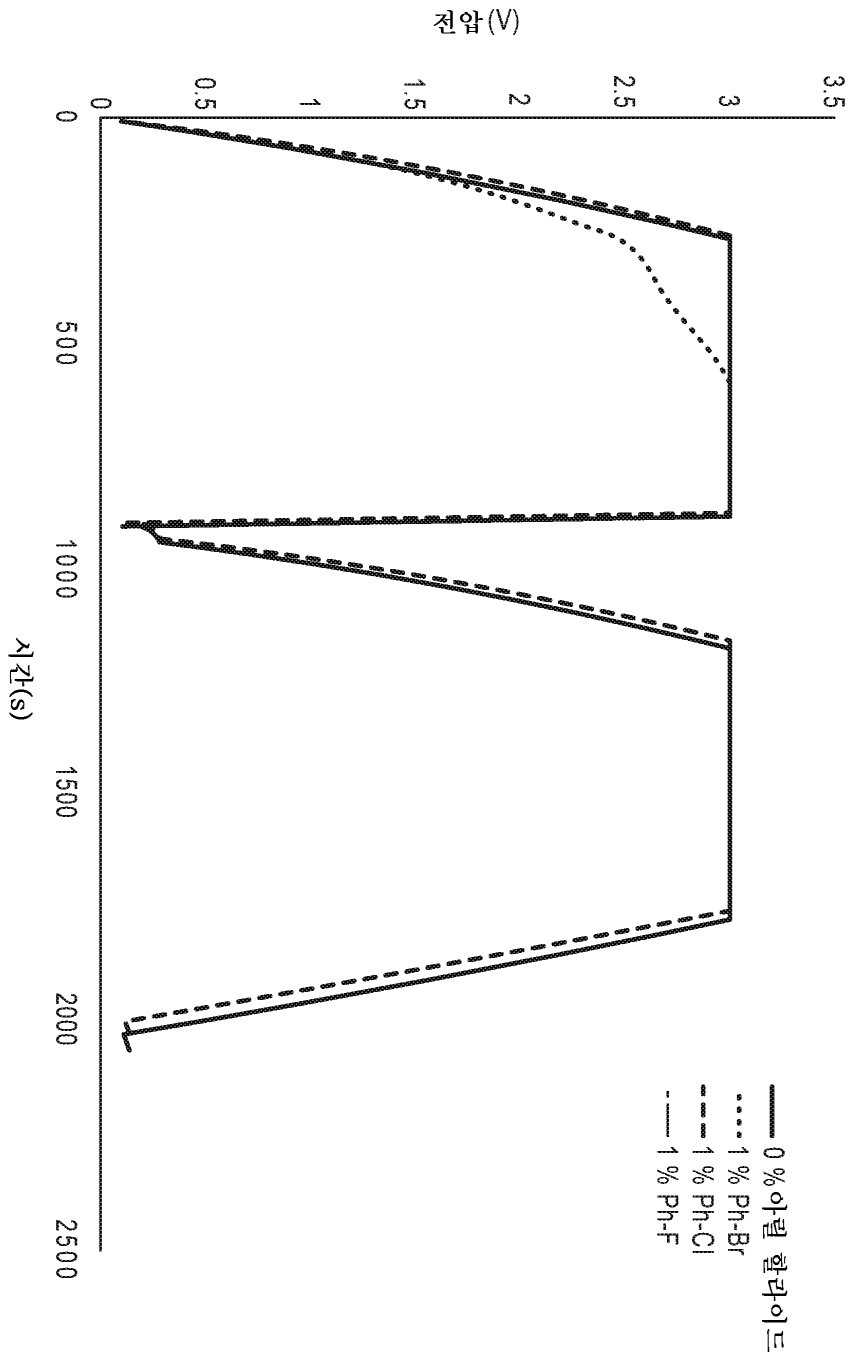
도면6



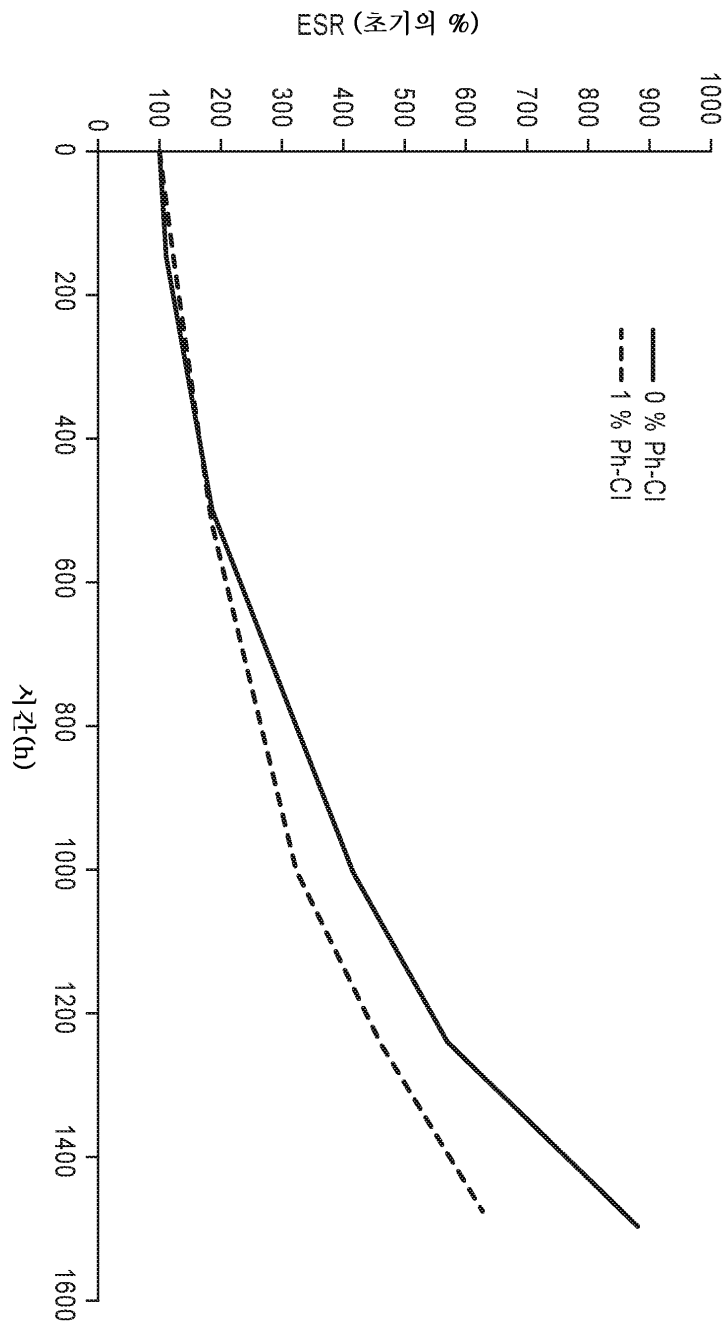
도면7



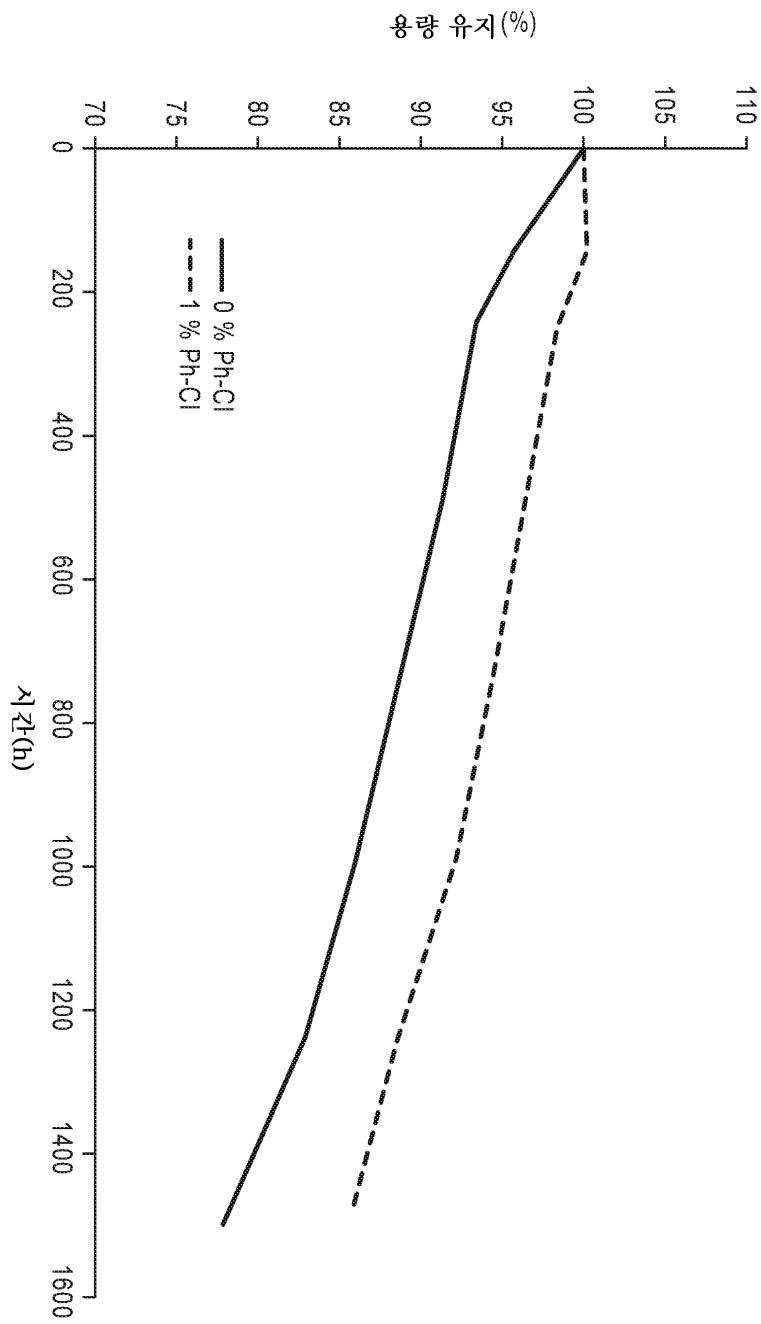
도면8



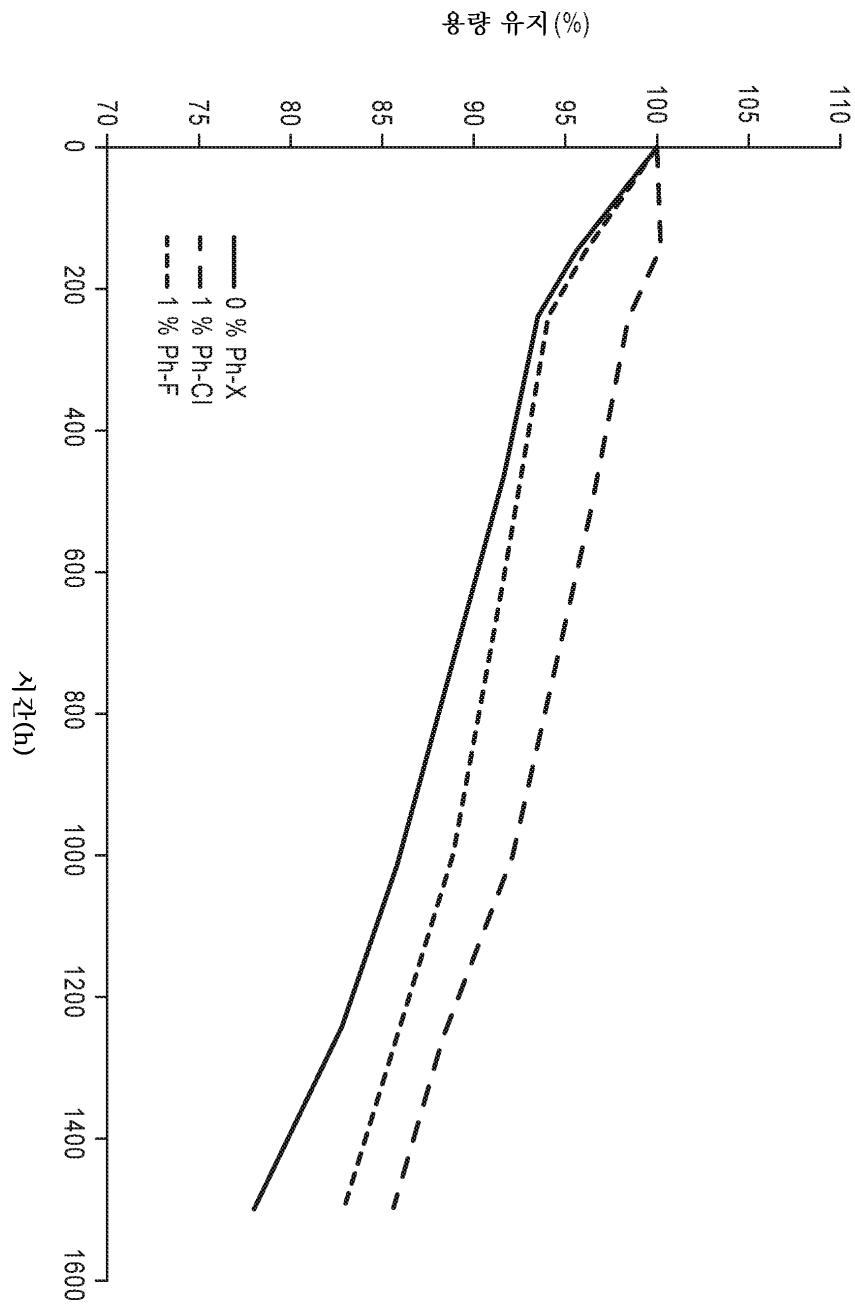
도면9



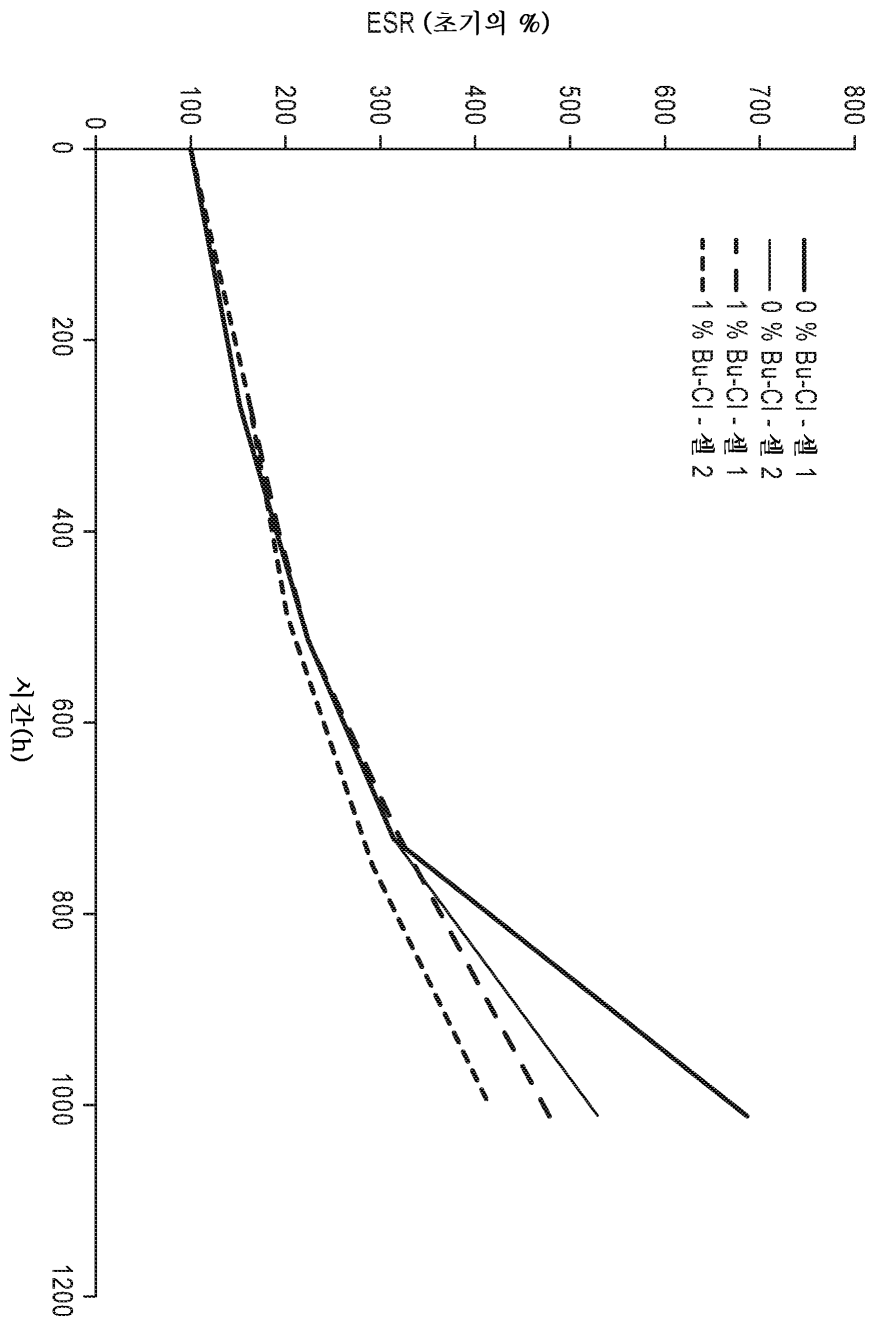
도면10



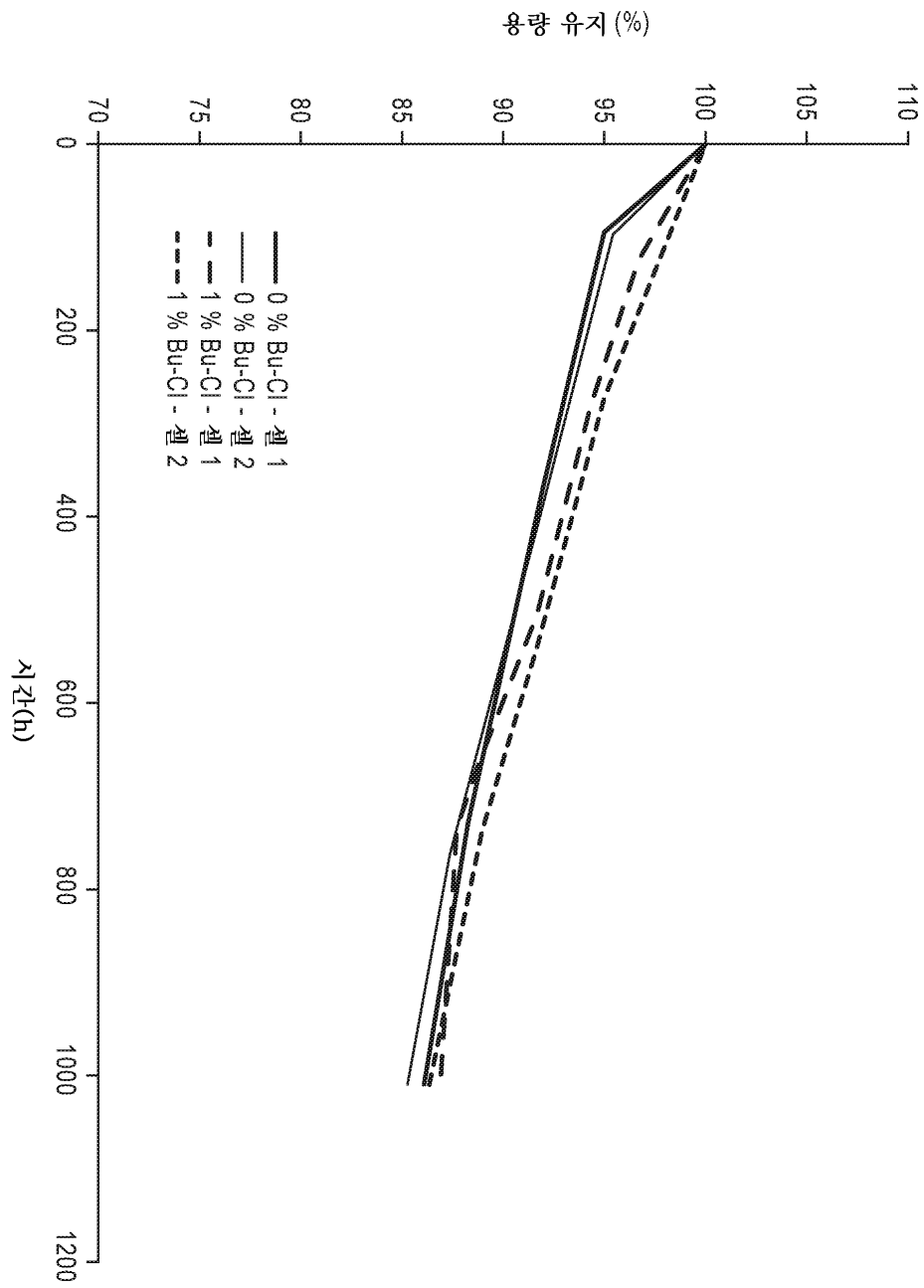
도면11



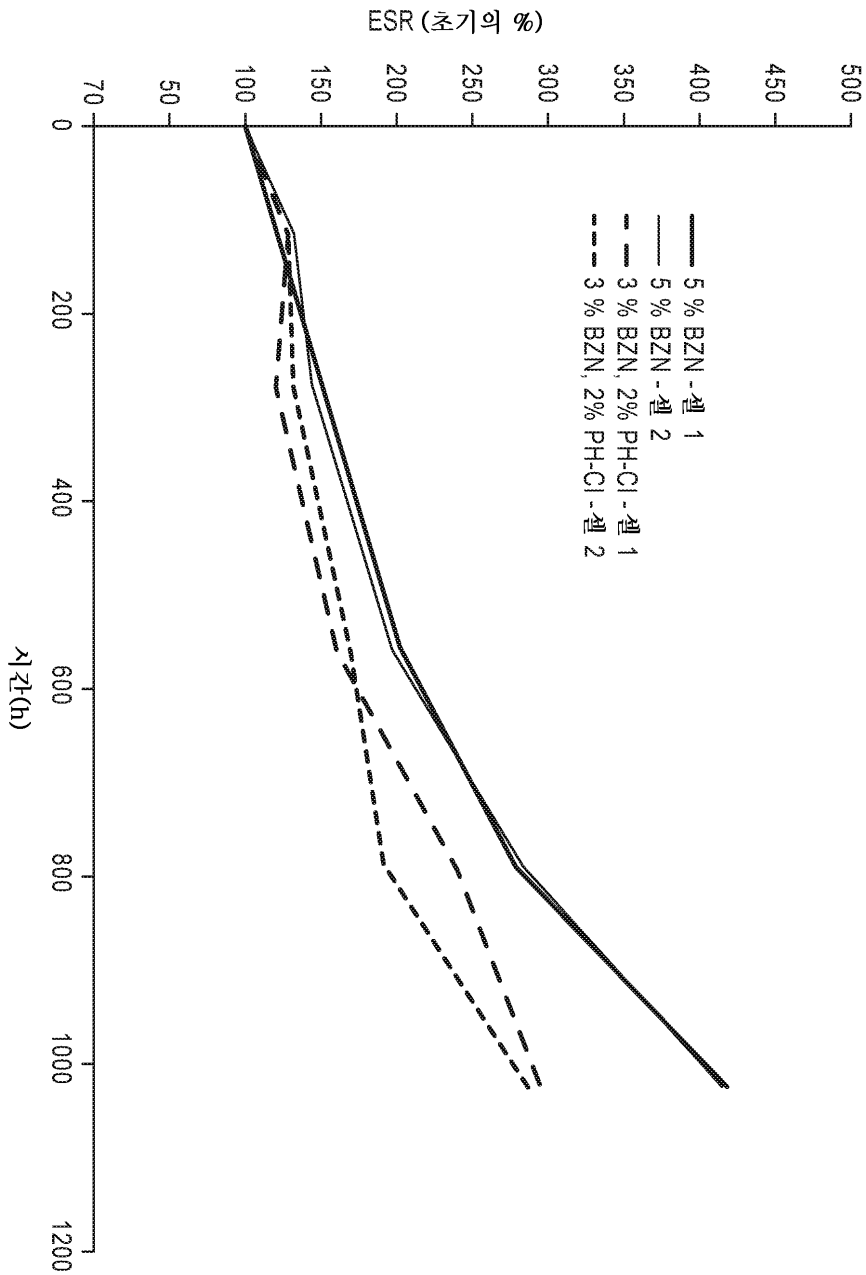
도면12



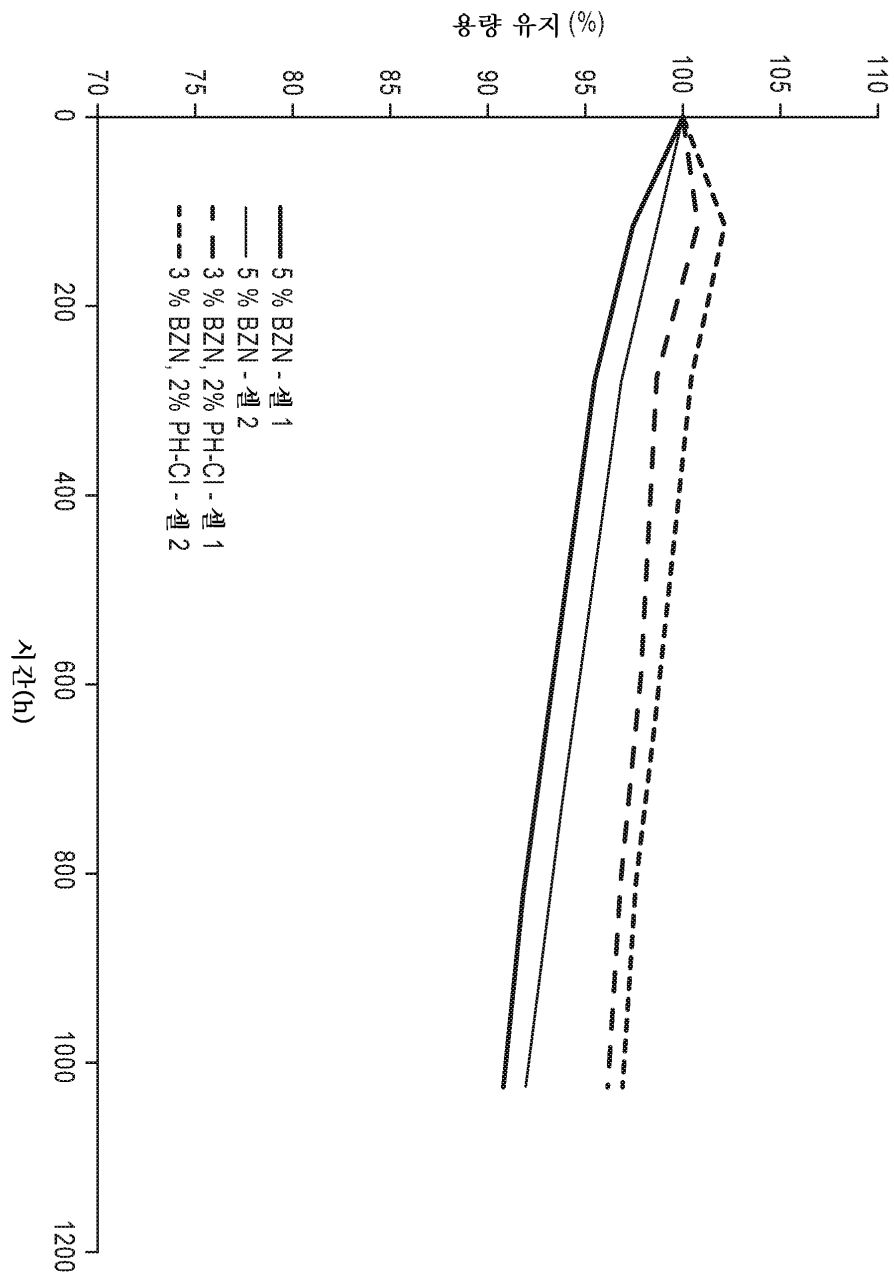
도면13



도면14



도면15



도면16

