(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월10일
(11) 등록번호 10-2816969
(24) 등록일자 2025년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 233/90 (2006.01) *C07C 311/51* (2006.01)
C07D 207/452 (2006.01) *C07D 233/96* (2006.01)
C07D 239/54 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 233/90 (2013.01)
C07C 311/51 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7044040(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년03월27일
심사청구일자 2023년12월20일
(85) 번역문제출일자 2023년12월20일
(65) 공개번호 10-2024-0005976
(43) 공개일자 2024년01월12일
(62) 원출원 특허 10-2019-7031835
원출원일자(국제) 2018년03월27일
심사청구일자 2021년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050370
(87) 국제공개번호 WO 2018/176134
국제공개일자 2018년10월04일
(30) 우선권주장
62/477,161 2017년03월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006210022 A*
JP2014096290 A*
JP2006210817 A*
JP06116229 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10반 1고
(72) 발명자
말렛, 샤르롯뜨
캐나다, 아쉬2두블르베 1아쉬7 퀘벡, 몽레알, 아브뉘 뒤루트 이스트, 255
롱숑, 실비안느
캐나다, 지0익스 2지0 퀘벡, 쌩-아델프, 랑 쌩-에밀리, 481
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 33 항 심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **전해질 조성물에서 또는 전극 첨가제로서 사용하기 위한 염**

(57) 요 약

본 명세서에서 전극 첨가제로서 또는 전해질 조성물 중의 염으로서의 사용을 위한 화합물 및 그의 제조방법이 기술된다. 전극 첨가제로서 또는 전해질 조성물 중의 염으로서 화합물을 포함하는 전기화학 전지가 또한 기술된다.

(52) CPC특허분류
C07D 207/452 (2013.01)
C07D 233/96 (2013.01)
C07D 239/54 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

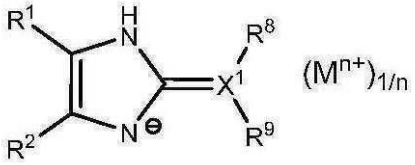
(72) 발명자
라플뢰르-람베르, 앙뚜완느
캐나다, 지2아 3베5 퀘벡, 퀘벡, 뤼 세잔느 2055
우에사카, 신이치
일본, 617-8555 교토, 나가오카쿄시, 히가시코타리 1쵸메, 10-1
자그힙, 까림
캐나다, 퀘벡 제4엔 1떼8, 롱거일, 뤼 마르셀르 페롱, 2006

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 V에서 정의된 바와 같거나 또는 이들의 이염(disalt) 및/또는 이들의 호변이성질체인, 화합물:



화학식 V

식 중,

R^1 및 R^2는 독립적으로 H, F, CN, NO_2, 및 임의선택적으로 치환된 알킬로부터 선택되고;

X^1이 탄소 원자, 질소 원자, 또는 산소 원자이고,

X^1이 탄소 원자인 경우 R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 F, CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나; 또는 X^1이 질소 원자인 경우 R^8은 부재이고 그리고 R^9는 임의선택적으로 치환된 SO_2알킬 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나; 또는 X^1이 산소 원자인 경우 R^8 및 R^9가 부재이고;

$(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2임.

청구항 2

제1항에 있어서, 화합물이 화학식 V의 화합물이고, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나가 CN인, 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, R^1 및 R^2 둘 다가 CN인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, X^1은 탄소 원자인 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, R^8 및 R^9 중의 적어도 하나가 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬인 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서, R^8 및 R^9 둘 다가 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬인 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서, R^8 및 R^9 둘 다가 CN인 화합물.

청구항 8

제5항에 있어서, R^8 및 R^9가 둘 다가 불소 치환 C_{1-6}알킬인 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서, X^1이 질소 원자인 화합물.

청구항 10

제9항에 있어서, R^9가 불소 치환 SO_2알킬인 화합물.

청구항 11

제10항에 있어서, R^9가 SO_2CF_3인 화합물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, M이 알칼리금속 또는 알칼리토금속이고, n은 1 또는 2인 화합물.

청구항 13

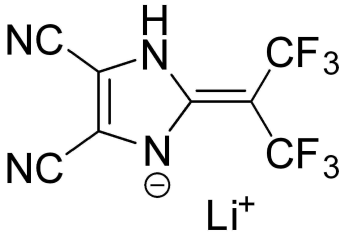
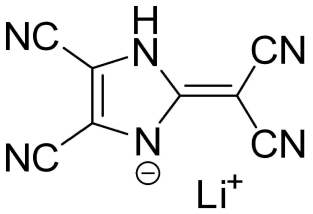
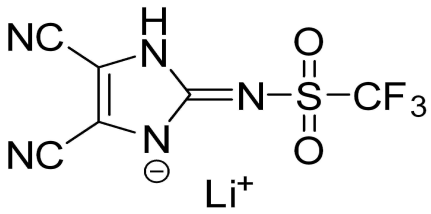
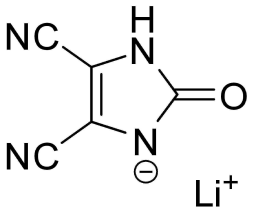
제12항에 있어서, M이 Li, Na 또는 K이고 n은 1인 화합물.

청구항 14

제12항에 있어서, M이 Li이고 n은 1인 화합물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 화합물이,


;

;

; 및

;

또는 이들의 이염 및/또는 이들의 호변이성질체에서 선택되는, 화합물.

청구항 16

첨가제로서 제1항 내지 제11항, 및 제15항 중의 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하고 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질.

청구항 17

첨가제로서 제12항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하고 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질.

청구항 18

첨가제로서 제13항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하고 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질.

청구항 19

첨가제로서 제14항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하고 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질.

청구항 20

제1항 내지 제11항, 제15항 중의 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물.

청구항 21

제12항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물.

청구항 22

제13항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물.

청구항 23

제14항에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물.

청구항 24

제20항에 있어서, 양립가능한 용제(compatible solvent)를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 양립가능한 용제가 유기 용제인 전해질 조성물.

청구항 26

제24항에 있어서, 양립가능한 용제가 수성 용제인 전해질 조성물.

청구항 27

제20항에 있어서, 양립가능한 용매화 폴리머(compatible solvating polymer)를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 28

전해질, 전극 및 대-전극을 포함하고, 상기 전극 또는 대-전극 중의 적어도 하나가 제16항에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 29

제20항에서 정의되는 바와 같은 전해질, 전극 및 대-전극을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 전기화학 전지가 배터리, 전기변색 소자 또는 커패시터인 전기화학 전지.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 전기화학 전지가 배터리, 전기변색 소자 또는 커패시터인 전기화학 전지.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 배터리가 리튬 또는 리튬-이온 배터리인 전기화학 전지.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 배터리가 리튬 또는 리튬-이온 배터리인 전기화학 전지.

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **연관된 출원**

[0002] 본원은 2017년 3월 27일자로 출원된 미국 가특허출원 제62/477,161호의 우선권을 주장하며, 그의 내용이 모든 목적들에 대하여 그의 전체로 참조로 본 명세서에 포함된다.

[0003] **기술 분야**

[0004] 본 기술 분야는 대체로 전해질 조성물 중에 또는 전극 첨가제로서 사용하기 위한 염 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 기술 분야는 또한 이러한 염을 포함하는 전해질 조성물 및 전극 물질 및 이들을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 액체, 겔 또는 고체인, 배터리 전해질은 일반적으로 용제 및/또는 용매화 폴리머 중에 용해된 하나 이상의 염으로 이루어진다. 전해질의 특성, 예를 들어, 그의 용해도를 개선하기 위하여 첨가제가 또한 추가로 첨가될 수 있다. 이들 염들 중의 일부는 또한 전극 물질의 이온 전도도를 개선하기 위하여 전극 물질 중에 포함될 수 있다. 일반적으로 사용되는 염들 중에서, $LiPF_6$(리튬헥사플루오로포스페이트)가 흥미로운 특성을 보유하나, 물의 존재 중에서 분해되어 불화수소산(HF)을 형성한다. 이러한 형성된 HF는 양극 물질(cathode material)의 용해라는 결과를 가져올 수 있다.

[0006] LiFSI 및 LiTFSI와 마찬가지로 LiTDI를 포함하여 다른 염들이 또한 개발되었다. 이들 염들은 또한 그들 자체의 단점들을 갖는다. 예를 들어, $TFSI^-$ 음이온($TFSI^-$ anion)은 높은 반응성을 가지며 종종 저전압에서조차 알루미늄 전류 수집기의 부식을 야기한다. LiFSI 및 LiTFSI 둘 다는 고전압 응용을 위하여는 추천되지 않으며 고가이다. LiTDI는 다른 두 가지에 비하여 보다 안정하나 높은 흡습성(hygroscopic)을 가지며 전도도 및 용해도 문제들을

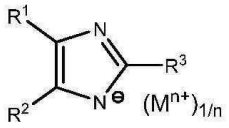
갖는다.

[0007] 따라서, 예를 들어, 현재 사용되는 염에 비하여 하나 이상의 하기 이점들: 개선된 이온 전도도, 보다 낮은 생산비, 전해질 용제 중에서의 개선된 용해도 및/또는 보다 전도성인 SEI(solid-electrolyte interface ; 고체-전해질 계면층)의 형성을 갖는, 전해질 조성물 중에 또는 전극 물질 중의 첨가제로서 사용하기 위한 신규한 염을 개발하는 것이 크게 요구된다.

발명의 내용

[0008] **발명의 요약**

[0009] 하나의 양태에 따르면, 본 명세서에서 전해질 조성물 중에 그리고/또는 전극 물질 중의 첨가제로서 사용하기 위한 화합물, 예를 들어 염이 기술된다. 하나의 구현예에서, 화합물은 화학식 1에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체(tautomer)이다:



화학식 I

[0010]

[0011] 여기에서,

[0012] R^1 및 R^2는 독립적으로 H, F, CN, NO_2, 임의선택적으로 치환된 알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 CN이고;

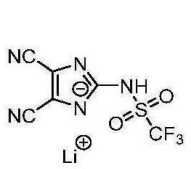
[0013] R^3은 $NHSO_2R^4$, $NHSO_2OR^4$, $SO_2NHSO_2R^4$, $SO_2NHSO_2OR^4$ 또는 임의선택적으로 치환된 헤테로고리로부터 선택되고;

[0014] R^4는 불소, 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴로부터 선택되고;

[0015] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

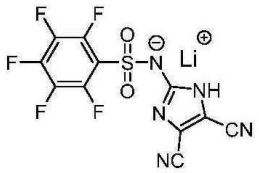
[0016] 하나의 구현예에서, R^3은 $NHSO_2R^4$이다. 다른 구현예에서, R^3은 $NHSO_2OR^4$이다. 예를 들어, R^4는 불소 및 알콕시 중의 적어도 하나로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, R^4는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 C_6아릴이다. 다른 구현예에서, R^3은 헤테로고리이다. 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나가 CN이거나 R^1 및 R^2 둘 다는 CN이다.

[0017] 추가의 구현예에서, 화학식 I의 화합물은:



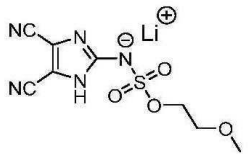
화합물 A1

화합물 A2

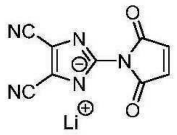


화합물 A3

[0018]



화합물 A4

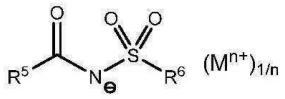


화합물 A5

[0019]

[0020] 또는 이들의 호변이성질체로부터 선택되는 화합물이다.

[0021] 다른 구현예에 따르면, 화합물은 화학식 II에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체이다:



화학식 II

[0022]

[0023] 여기에서,

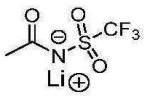
[0024] R^5는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴로부터 선택되고; 그리고

[0025] R^6은 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴로부터 선택되고;

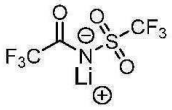
[0026] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

[0027] 하나의 구현예에서, R^5는 미치환된 C_{1-6}알킬기이다. 다른 구현예에서, R^5는 불화(fluorinated) C_{1-6}알킬기이다. 추가의 구현예에서, R^6는 불화 C_{1-6}알킬기이다. 또 다른 구현예에서, R^6는 불화 C_6아릴기이다. 또 다른 구현예에서, R^5 및 R^6 중의 적어도 하나는 임의선택적으로 치환된 C_6아릴기(예를 들어 하나 이상의 불소 원자로 치환된 C_6아릴기)이다. 다른 구현예에서, 화합물은 R^6가 트리플루오로메틸인 경우를 가정하면, R^5가 메틸 또는 트리플루오로메틸이 아닌, 화학식 II의 화합물이다.

[0028] 추가의 구현예에서, 화학식 II의 화합물은:

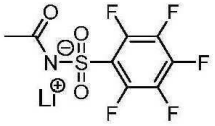


화합물 B1

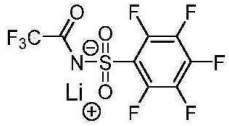


화합물 B2

[0029]



화합물 B3

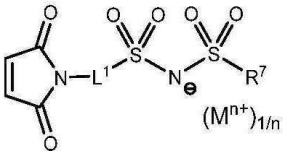


화합물 B4

[0030]

[0031] 또는 이들의 호변이성질체로부터 선택되는 화합물이다.

[0032] 추가의 구현예에 따르면, 화합물은 화학식 III에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체이다:



화학식 III

[0033]

[0034] 여기에서,

[0035] R^7은 불소 원자 및 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬로부터 선택되고; 그리고

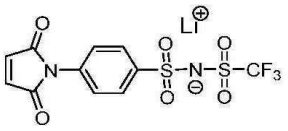
[0036] L^1은 공유 결합 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴기로부터 선택되는 연결기(linker)이고;

[0037] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

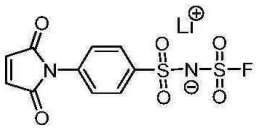
[0038] 하나의 구현예에서, R^7은 불소 원자이다. 다른 구현예에 있어서, R^7은 불소 치환 C_{1-6}알킬기로부터 선택된다. 추가의 구현예에 있어서, L^1은 공유 결합이거나 L^1은 임의선택적으로 치환된 C_6아릴기로부터 선택된다.

[0039] 추가의 구현예에서, 화학식 III의 화합물은:

[0040]

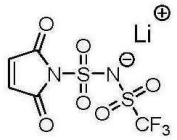


화합물 C1

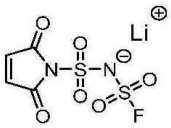


화합물 C2

[0041]



화합물 C3

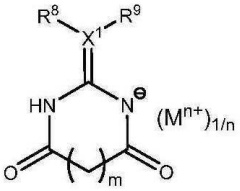


화합물 C4

[0042] 또는 이들의 호변이성질체로부터 선택되는 화합물이다.

[0043] 다른 구현예에 따르면, 화합물은 화학식 IV에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체이다:

[0044]



화학식 IV

[0045] 여기에서,

[0046] X^1은 탄소 또는 질소 원자이고;

[0047] X^1이 탄소 원자인 경우 R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 F, CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나; 또는

[0048] X^1이 질소 원자인 경우 R^8은 부재(absent)이고 그리고 R^9는 임의선택적으로 치환된 SO_2알킬 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이고;

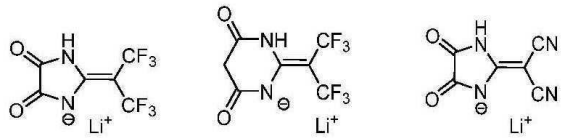
[0049] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1이고;

[0050] m은 0 또는 1로부터 선택되는 정수임.

[0051] 하나의 구현예에서, X^1은 탄소 원자이다. 하나의 구현예에서, R^8 및 R^9는 서로 상이하다. 달리, R^8 및 R^9는 동일하다. 다른 구현예에서. R^8 및 R^9 중의 적어도 하나는 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이다. 하나의 구현

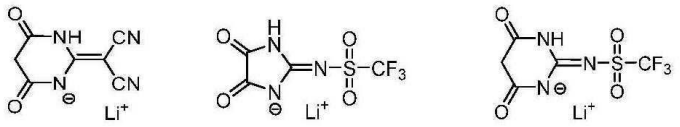
예에서, R^8 및 R^9는 둘 다 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, 또는 R^8 및 R^9는 둘 다 CN이거나, 또는 R^8 및 R^9는 둘 다 불소 치환 C_{1-6}알킬이다. 다른 구현예에서, X^1은 질소 원자이다. 예를 들어, X^1은 질소 원자이고 그리고 R^9는 불소 치환 SO_2알킬(예를 들어 SO_2CF_3)이다. 다른 구현예에서, m은 0이다. 추가의 구현예에서 m은 1이다.

[0052] 추가의 구현예에서, 화학식 IV의 화합물은:



화합물 D1 화합물 D2 화합물 D3

[0053]

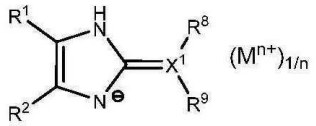


화합물 D4 화합물 D5 화합물 D6

[0054]

[0055] 또는 이들의 호변이성질체로부터 선택되는 화합물이다.

[0056] 또 다른 구현예에 따르면, 화합물은 화학식 V에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체이다:



화학식 V

[0057]

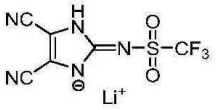
[0058] 여기에서, R^1, R^2, R^8, R^9, X^1, M 및 n은 앞서 정의되는 바와 같거나, 또는 R^8 및 R^9는 부재이고 그리고 X^1은 산소 원자임.

[0059] 하나의 구현예에서, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나는 CN이다. 예를 들어, R^1 및 R^2 둘 다는 CN이다. 다른 구현예에 있어서, X^1은 탄소 원자이다. 예를 들어, X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, 또는 X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 CN이거나, 또는 X^1이 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 불소 치환된 C_{1-6}알킬이다. 다른 구현예에서, X^1은 질소 원자이다. 예를 들어, X^1은 질소 원자이고 그리고 R^9는 불소 치환 SO_2알킬(예를 들어 SO_2CF_3)이다.

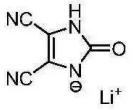
[0060] 추가의 구현예에서, 화학식 V의 화합물은:

화합물 E1 화합물 E2

[0061]



화합물 E3



화합물 E4

[0062]

[0063] 또는 이들의 호변이성질체로부터 선택되는 화합물이다.

[0064] 하나의 구현예에서, 앞서의 구현예들 중의 어느 하나에 따른 화합물이 기술되고, 여기에서 M은 Li이고 그리고 n은 1이다. 다른 구현예에서, 본 명세서에서 정의되는 바와 같고 그리고 이염(disalt ; 예를 들어 적용가능한 경우, 2개의 알칼리금속 음이온과 염을 형성하는 이음이온(dianion))이다. 예를 들어, 화학식 I, IV 및 V의 화합물은 제2 질소 원자 상에 추가의 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 화합물 E1 내지 E4는, 예를 들어 E2에 대하여는:

[0065]

[0066] 와 같은 이염을 형성할 수 있다.

[0067] 본 명세서에서 언급되는 염들 중의 임의의 것의 유리 형태(free forms)들이 추가로 고려된다.

[0068] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 첨가제로서 본 명세서에서 정의되는 화합물 및 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질에 관한 것이다.

[0069] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 예를 들어, 전해질 조성물은 양립가능한 용제를 추가로 포함한다. 다른 예에서, 전해질 조성물은 양립가능한 용매화 폴리머를 추가로 포함한다.

[0070] 추가의 양태에 있어서, 전해질, 전극 및 대-전극을 포함하는 전기화학 전지가 또한 고려되며, 여기에서 전극 또는 대-전극 중의 적어도 하나는 첨가제로서 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 및 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질을 포함한다. 달리, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물, 전극 및 대-전극을 포함하는 전기화학 전지가 고려된다. 하나의 구현예에서, 전기화학 전지는 전해질 조성물 내에 그리고 적어도 하나의 전극 물질 내에 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함한다. 하나의 구현예에서, 전기화학 전지가 배터리, 전기변색 소자 또는 커패시터 내에 포함된다. 예를 들어, 배터리는 리튬 또는 리튬-이온 배터리이다. 다른 예에서, 배터리는 나트륨 또는 칼륨 배터리이다.

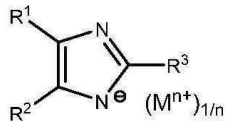
[0071] 다른 양태에 따르면, 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차 또는 유비퀴토스 IT 장치(ubiquitous IT devices)들에서의 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학 전지의 용도가 기술된다.

[0072] 본 발명의 다른 특징 및 이점이 하기 본 명세서의 상세한 설명의 판독에 의하여 보다 잘 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] 전극 물질 첨가제로서 또는 전해질 조성물의 구성성분으로서의 사용이 고려되는 화합물(예를 들어 염)이 여기에서 기술된다. 기술되는 화합물은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화학식 I 내지 V들 중의 하나이다. 예시적인 화합물들이 또한 기술되고 그리고 보다 광범위한 화학식들의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안될 것이다.

[0074] 따라서, 화합물은 화학식 I에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체일 수 있다:



화학식 I

[0075]

[0076] 여기에서,

[0077] R^1 및 R^2는 H, F, CN, NO_2, 임의선택적으로 치환된 알킬로부터 선택되고, 바람직하게는 CN이고;

[0078] R^3은 $NHSO_2R^4$, $NHSO_2OR^4$, $SO_2NHSO_2R^4$, $SO_2NHSO_2OR^4$ 또는 임의선택적으로 치환된 헤테로고리로부터 선택되고;

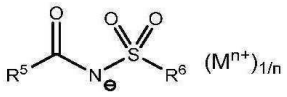
[0079] R^4는 불소, 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴로부터 선택되고;

[0080] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

[0081] 예를 들어, R^3은 $NHSO_2R^4$이거나, 또는 R^3은 $NHSO_2OR^4$이다. 예를 들어, R^3은 $NHSO_2R^4$ 또는 $NHSO_2OR^4$이고 그리고 R^4는 불소 및 알콕시 중의 적어도 하나로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, 또는 R^4는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 C_6아릴이다. 하나의 예에서, R^3은 C_{5-6}헤테로고리(예를 들어 말레이미드와 같이 질소 원자를 통하여 연결된 비-방향족 C_{5-6}헤테로고리)이다. 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나는 CN이거나, 또는 R^1 및 R^2 둘 다는 CN이다.

[0082] 화학식 I의 화합물의 예는, 제한 없이, 상기 정의되는 화합물 A1 내지 A5 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다.

[0083] 화합물은 또한 화학식 II에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체일 수 있다:



화학식 II

[0084]

[0085] 여기에서,

[0086] R^5는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴이고;그리고

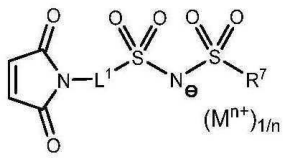
[0087] R^6은 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴이고;

[0088] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

[0089] 예를 들어, R^5는 미치환된 C_{1-6}알킬기(메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 등과 같은)이거나, 또는 R^5는 불화 C_{1-6}알킬기(예를 들어 트리플루오로메틸 등)이다. 다른 예에서, R^6은 불화 C_{1-6}알킬기(예를 들어 트리플루오로메틸 등)이거나 또는 R^6은 불화 C_6아릴기(예를 들어 펜타플루오로페닐 등)이다. 다른 예는 화학식 II의 화합물을 포함하고 여기에서 R^5 및 R^6 중의 적어도 하나는 임의선택적으로 치환된 C_6아릴기이다. 다른 예에서, 화학식 II의 화합물은, R^6이 트리플루오모메틸임을 가정하면, R^5는 메틸 또는 트리플루오로메틸이 아니다.

[0090] 화학식 II의 화합물의 예는, 제한 없이, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 B1 내지 B4 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다. 예를 들어, 화합물은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 B3 또는 B4 또는 이들의 호변이성질체이다.

[0091] 화합물은 또한 화학식 III에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체일 수 있다:



[0092] 화학식 III

[0093] 여기에서,

[0094] R^7은 불소 원자 및 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬로부터 선택되고; 그리고

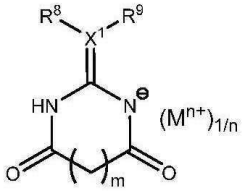
[0095] L^1은 공유 결합 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬 및 임의선택적으로 치환된 C_6아릴로부터 선택되는 연결기이고;

[0096] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1임.

[0097] 예를 들어, R^7은 불소 원자이거나 또는 R^7은 불소 치환된 C_{1-6}알킬기로부터 선택된다. 일부 예에 따르면, L^1은 공유 결합이다. 다른 예에 따르면, L^1은 임의선택적으로 치환된 C_6아릴기로부터 선택되는 연결기이다.

[0098] 화학식 III의 화합물의 예는, 제한 없이, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 C1 내지 C4 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다.

[0099] 화합물은 추가로 화학식 IV에서 정의되는 바와 같거나 또는 이들의 호변이성질체일 수 있다:



[0100] 화학식 IV

[0101] 여기에서,

[0102] X^1은 탄소 또는 질소 원자이고;

[0103] X^1이 탄소 원자인 경우, R^8 및 R^9는, 각각 독립적으로 F, CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나; 또는

[0104] X^1이 질소 원자인 경우, R^8은 부재이고 그리고 R^9는, 임의선택적으로 치환된 SO_2알킬 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이고;

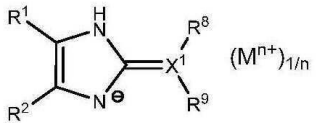
[0105] $(M^{n+})_{1/n}$은 금속 양이온이고, 여기에서 M은 금속이고 n은 1 또는 2이고, 예를 들어 M은 알칼리금속, 알칼리토금속이고, 예를 들어, M은 Li, Na 또는 K이거나 또는 M은 Li이고 n은 1이고;

[0106] m은 0 또는 1로부터 선택되는 정수임.

[0107] 일부 예에서, X^1은 탄소 원자이다. X^1이 탄소 원자인 경우, R^8 및 R^9는 동일하거나 또는 서로 상이할 수 있다. 예를 들어, X^1은 탄소 원자이고 R^8 및 R^9 중의 적어도 하나는 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이다. 예를 들어, X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, 또는 R^8 및 R^9는 둘 다 CN이거나, 또는 R^8 및 R^9는 둘 다 불소 치환된 C_{1-6}알킬이다. 다른 예에 따르면, X^1은 질소 원자이다. 예를 들어, X^1은 질소 원자이고, R^8은 부재이고 그리고 R^9는 불소 치환된 SO_2알킬(예를 들어 SO_2CF_3)이다. 하나의 예에서, m은 0이다. 추가의 예에서, m은 1이다.

[0108] 화학식 IV의 화합물의 예는, 제한 없이, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 D1 내지 D6 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다.

[0109] 화합물은 또한 추가로 화학식 V에서와 같이 정의될 수 있거나 또는 이들의 호변이성질체일 수 있다:



[0110] 화학식 V

[0111] 여기에서, R^1, R^2, R^8, R^9, X^1, M 및 n은 앞서 정의된 바와 같거나, 또는 R^8 및 R^9는 부재이고 그리고 X^1은 산소 원자임.

[0112] 예를 들어, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나는 CN이거나, 또는 R^1 및 R^2 둘 다는 CN이다. 일부 예에서, X^1은 탄소 원자이다. 예를 들어, X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 CN 또는 임의선택적으로 치환된 C_{1-6}알킬이거나, 또는 X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 CN이거나, 또는 X^1은 탄소 원자이고 그리고 R^8 및 R^9는 둘 다 불소 치환된 C_{1-6}알킬이다. 다른 예에서, X^1은 질소 원자이다. 예를 들어, X^1은 질소 원자이고 그리고 R^9는 불소 치환된 SO_2알킬(예를 들어 SO_2CF_3)이다.

[0113] 화학식 V의 화합물의 예는, 제한 없이 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 E1 내지 E4 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다.

[0114] 하나의 예에 따르면, 화합물은 화학식 I 내지 V들 중의 임의의 하나에서 정의되는 바와 같고, 여기에서 M은 Li이고 그리고 n은 1이다. 다른 구현예에서, 화합물은 본 명세서에서 정의되는 바와 같고 그리고 이염(예를 들어 적용가능한 경우, 2개의 알칼리금속 음이온과 염을 형성하는 이음이온)이다. 예를 들어, 화학식 I, IV 및 V의 화합물은 제2 질소 원자 상에 추가의 음이온을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 언급되는 염들 중의 임의의 것의 유리 형태들이 추가로 고려된다.

[0115] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬"은 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하여 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소를 의미한다. 알킬기의 예는, 제한 없이 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 이소프로필, 3차-부틸, 2차-부틸, 이소부틸 등을 포함한다. 알킬기가 2개의 관능기들 사이에 위치되는 경우, 용어 알킬은 또한 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 알킬렌기를 포함한다. 용어 "C_1-C_n알킬"은 1 내지 "n"개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 의미한다.

[0116] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 용어 "알콕시"는 그에 부착된 산소 원자를 갖는 알킬기를 의미한다. 대표적인 알콕시기는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는 기, 예를 들어, 메톡시, 에톡시 프로폭시, 3차-부톡시 등을 포함한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 이소프로필옥시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 클로로메톡시, 디클로로메톡시, 트리클로로메톡시기 등을 포함한다. 용어 알콕시는 불포화되거나 또는 포화된 알콕시기 등 둘 다와 마찬가지로 할로겐화 알콕시기를 포함한다.

[0117] 용어 "아릴"은 공액화된 단환 또는 다환계(conjugated monocyclic or polycyclic system)(축합되거나 축합되지 않은) 내에 4n+2 π(파이) 전자를 갖고 6개 내지 14개의 고리 원자를 갖는 방향족기를 의미하고, 여기에서 n은

1 내지 3의 정수이다. 다환 고리 시스템은 적어도 하나의 방향족 고리를 포함한다. 아릴은 직접적으로 부착되거나 C_1-C_3알킬기를 통하여 연결될 수 있다(또한 아릴알킬 또는 아랄킬로 언급됨). 아릴기의 예는, 제한 없이, 페닐, 벤질, 페네틸, 1-페닐에틸, 톨릴, 나프틸, 비페닐, 테르페닐, 인데닐, 벤조사이클로옥테닐, 벤조사이클로헵테닐, 아줄레닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐 등을 포함한다. 용어 아릴은 미치환된 아릴기 및 치환된 아릴기 둘 다를 포함한다. 용어 "C_6-C_n아릴"은 고리 구조 내에 6 내지 "n"개의 탄소를 갖는 아릴기를 의미한다.

[0118] 용어 "헤테로고리" 또는 "헤테로고리의"는 헤테로고리알킬 및 헤테로아릴기를 포함한다. 헤테로고리의 예는, 제한 없이, 아크리디닐, 아조시닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸라닐, 벤조티오푸라닐, 벤조티오페닐, 벤즈옥사졸릴, 벤즈티아졸릴, 벤즈트리아졸릴, 벤즈테트라졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이미다졸리닐, 카르바졸릴, 4αH-카르바졸릴, 카르볼리닐, 크로마닐, 크로메닐, 신놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 2H,6H-1,5,2-디티아지닐, 디하이드로퓨로[2,3-b]테트라하이드로퓨란, 퓨라닐, 퓨라자닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 이미다졸릴, 1H-인다졸릴, 인돌레닐, 인돌리닐, 인돌리지닐, 인돌릴, 3H-인돌릴, 이소벤조퓨라닐, 이소크로마닐, 이소인다졸릴, 이소인돌리닐, 이소인돌릴, 이소퀴놀리닐, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 메틸렌디옥시페닐, 몰폴리닐, 나프티리디닐, 옥타하이드로이소퀴놀리닐, 옥사디아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 옥사졸리디닐, 옥사졸릴, 옥사졸리디닐, 피리미디닐, 페난트리디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사티이닐, 페녹사지닐, 프탈아지닐, 피페라지닐, 피페리디닐, 피페리도닐, 4-피페리도닐, 피페로닐, 프테리디닐, 퓨리닐, 피라닐, 피라지닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피라졸릴, 피리다지닐, 피리도옥사졸, 피리도이미다졸, 피리도티아졸, 피리디닐, 피리딜, 피리미디닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 2H-피롤릴, 피롤릴, 퀴나졸리닐, 퀴놀리닐, 4H-퀴놀리지닐, 퀴녹살리닐, 퀴누클리디닐, 테트라하이드로퓨라닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라졸릴, 6H-1,2,5-티아디아지닐, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 티안트레닐, 티아졸릴, 티에닐, 티에노티아졸릴, 티에노옥사졸릴, 티에노이미다졸릴, 티오페닐, 트리아지닐, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 1,2,5-트리아졸릴, 1,3,4-트리아졸릴, 크산테닐 등을 포함한다. 용어 헤테로고리는 미치환된 헤테로고리기 및 치환된 헤테로고리기 둘 다를 포함한다.

[0119] 앞서의 기들 중의 임의의 것과 연관되는 경우, 용어 "치환된"은 하나 이상의 위치에서 시아노, 할로겐, 니트로, 트리플루오로메틸, 저급 알킬, 사이클로알킬, 헤테로고리알킬, 아릴, 헤테로아릴, 저급 알콕시, 아릴옥시, 벤질옥시, 벤질, 술포닐, 술포네이트, 술폰아미드, 포스포나토, 포스피나토, 옥소 등과 같은 치환체로 치환된 기를 의미한다. 허용되는 경우, 예를 들어 기가 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 다른 기를 포함하는 경우, 상기 치환체들 중의 어느 것도 추가로 치환될 수 있다.

[0120] 첨가제로서 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 및 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질이 또한 기술된다. 전기화학적 활물질은 음극(negative electrode) 중에서 사용하기 위한 물질일 수 있다. 달리, 전기화학적 활물질은 양극(positive electrode) 중에서 사용하기 위한 물질일 수 있다. 전기화학적 활물질의 예는, 제한 없이, 티타네이트 및 리튬 티타네이트(예를 들어 TiO_2, Li_2TiO_3, $Li_4Ti_5O_{12}$, $H_2Ti_5O_{11}$, $H_2Ti_4O_9$ 또는 이들의 조합), 리튬 및 금속 포스페이트(예를 들어 $LiM'PO_4$ 여기에서 M'는 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합), 바나듐 산화물(예를 들어 LiV_3O_8, V_2O_5, LiV_2O_5 등) 및 $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$(M''는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합임), $Li(NiM''')O_2$(M'''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 등 또는 이들의 조합임)와 같은 다른 리튬 및 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 활물질은 리튬 철 포스페이트(LFP), 리튬 망간 철 포스페이트(LMFP), 리튬 티타네이트(LTO), 흑연 및 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC)로부터 선택된다. 입자는 마이크로입자 또는 나노입자의 형태의 신규로 형성되거나 상용적인 공급원일 수 있고 추가로 탄소 코팅을 포함할 수 있다.

[0121] 전극 물질은 또한 임의선택적으로 전도성 물질, 무기 입자, 유리 또는 세라믹 입자 등과 같은 추가의 구성성분을 포함할 수 있다. 전도성 물질의 예는 카본 블랙, 케첸 블랙(Ketjen™ black), 아세틸렌 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 탄소나노섬유(예를 들어 VGCF) 또는 탄소나노튜브 또는 이들의 조합을 포함한다. 전극 물질은 또한 추가로 바인더(binder)를 포함할 수 있다. 바인더의 예는 SBR(스티렌 부타디엔 고무), NBR(부타디엔 아크릴로니트릴 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무) 등과 같은 수용성 바인더 및 셀룰로오스-기반 바인더(예를 들어 카르복시알킬셀룰로오스, 하이드록시알킬셀룰로오스 및 이들의 조합) 또는 이들 중 2 이상의 임의의 조합을 포함한다. 예를 들어, 카르복시알킬셀룰로오스는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 또는 카르복시에틸셀룰로오스일 수 있다. 하이드록시프로필셀룰로오스는 하이드록시알킬셀룰로오스의 한 예이다. 바인더의 다른 예는 PVDF 및 PTFE와 같은 불소-함유 폴리머 바인더, 및 적어도 하나의 리튬-이온 용매

화 단편(lithium-ion solvating segment) 및 적어도 하나의 가교가능한 단편(cross-linkable segment)으로 구성되는 블록 공중합체와 같은 이온-전도성 폴리머 바인더를 포함한다.

[0122] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 화합물을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 전해질은 액체, 겔 또는 고체 폴리머 전해질일 수 있고, 그리고 리튬 또는 리튬-이온 전기화학 전지의 경우, 리튬 이온에 대하여 전도성이다. 예를 들어, 전해질 조성물은 양립가능한 용제를 추가로 포함한다. 다른 예에서, 전해질 조성물은 양립가능한 용매화 폴리머를 추가로 포함한다.

[0123] 예를 들어, 전해질은 폴리머 전해질 제조를 위한 하나 이상의 본 발명의 화합물을 적절한 전해질 용제 또는 용매화 폴리머 중에 용해시키는 것에 의하여 제조된다. 리튬 및 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위하여는, 리튬염과 같은 화합물이 적절한 농도, 예를 들어 0.05 내지 3 mol/ℓ로 용해될 수 있다. 다른 형태의 배터리에 대하여는, 본 발명의 화합물의 다른 염, 예를 들어 나트륨 배터리에 대하여는 나트륨염, 마그네슘 배터리에 대하여는 마그네슘염 등이 용해되어야 한다.

[0124] 전해질 용제의 비-제한적인 예는 에테르, 카보네이트 에스테르, 고리형 카보네이트 에스테르, 지방족 카르복실산 에스테르, 방향족 카르복실산 에스테르, 포스페이트 에스테르, 설파이트 에스테르, 니트릴, 아미드, 알코올, 술폭사이드, 술포란, 니트로메탄, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1,H)-피리미디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논 또는 이들의 혼합물과 같은 유기 용제를 포함한다. 특정한 예에 있어서, 용제는 또한 수성 용제 즉, 물 또는 물을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0125] 용제의 예는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, γ-부티로락톤, 글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 술포란, 테트라에틸술파미드, 아세토니트릴, 피루보니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 디메틸아미노프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 피발로니트릴, 이소발레로니트릴, 글루타로니트릴, 메톡시글루타로니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 3-메틸글루타로니트릴, 아디포니트릴, 말로노니트릴 및 이들의 조합을 포함한다. 전해질 조성물의 특성을 개선하기 위하여 전해질 조성물에 여러 첨가제들이 또한 포함될 수 있다.

[0126] 전해질(예를 들어 겔 또는 고체)에서 사용하기 위한 폴리머의 비-제한적인 예는 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(디메틸실록산) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(알킬렌 카보네이트) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(알킬렌술폰) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(알킬렌술파미드) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리우레탄 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체, 폴리(비닐알코올) 및 그의 공중합체 및 블록-공중합체 및 이들의 조합을 포함한다. 추가로, 분지된 또는 가교결합된 용매화 폴리머가 또한 포함될 수 있다. 폴리머 전해질 조성물의 특성을 개선하기 위하여 폴리머 전해질 조성물 중에 여러 첨가제들이 또한 포함될 수 있다.

[0127] 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 전기화학 전지는 전해질, 전극 및 대-전극을 포함하고, 여기에서 전극 또는 대-전극 중의 적어도 하나는 첨가제로서 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물 및 상기 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 활물질을 포함하는 전극 물질을 포함한다. 달리, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물, 전극 및 대-전극을 포함하는 전기화학 전지가 고려된다. 하나의 구현예에서, 전기화학 전지는 전해질 조성물 중에 그리고 적어도 하나의 전극 물질 중에 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 화합물을 포함한다. 하나의 구현예에서, 전기화학 전지는 배터리, 전기변색 소자 또는 커패시터에 포함된다. 예를 들어, 배터리는 리튬 또는 리튬-이온 배터리이다. 다른 예에서, 배터리는 나트륨 또는 칼륨 배터리이다.

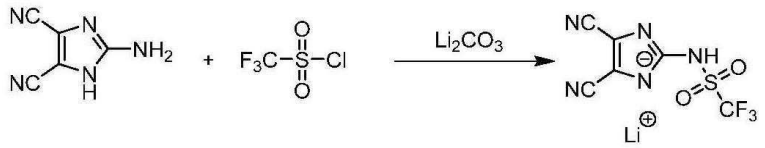
[0128] 다른 양태에 따르면, 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차 또는 유비쿼토스 IT 장치에서의 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학 전지의 용도가 기술된다.

[0129] **실시예**

[0130] 하기 비-제한적인 실시예들은 예시적인 구현예들이고 그리고 본원의 관점을 추가로 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0131] *실시예 1: 화학식 I의 화합물의 제조*

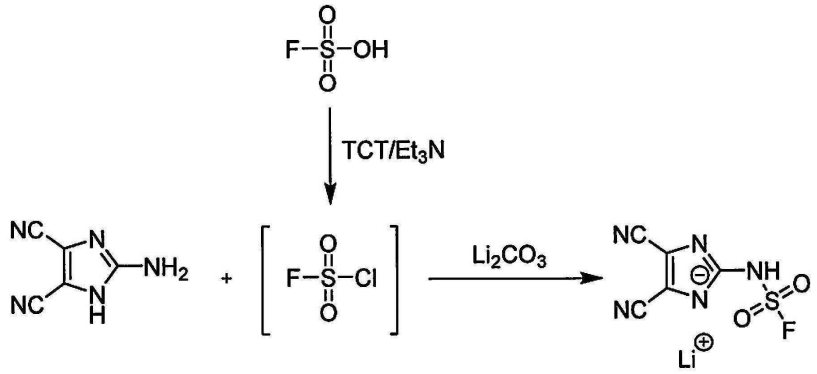
[0132] *a) 화합물 A1*



[0133]

[0134] 2-아미노-1H-이미다졸-4,5-디카르보니트릴(1.1 당량), 트리플루오로술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크(Schlenk flask) 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기(degas)시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 결합된 유기층들을 물 및 산성수(acidic water)로 세척하고 $MgSO_4$를 사용하여 건조시키고 여과하였다. 용액을 Celite® 상에서 여과하여 무기 잔사(inorganic residues)를 제거하였다. 유기 용액을 감압 하에서 건조될 때까지 농축시켰다. 고체 잔사를 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트(1/1)를 사용하는 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 증발 후 결정성 황색 고체를 단리해냈다. 계속해서 이 황색 고체를 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한(slight excess) 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

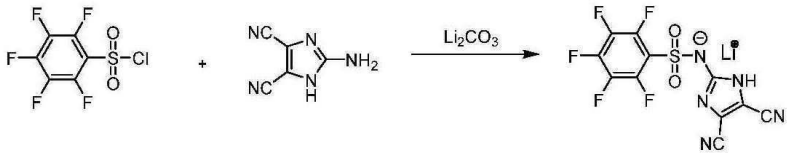
[0135] *b) 화합물 A2*



[0136]

[0137] 2,4,6-트리클로로-[1,3,5]-트리아진(1 당량)을 건조 아세톤 중의 술폰산(1 당량)의 실온 용액에 첨가한 후 트리메틸아민(1 당량)을 적가하였다. 용액을 격렬하게 교반시키고 90℃에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고 그리고, 질소 하에서, 2-아미노-1H-이미다졸-4,5-디카르보니트릴(1.2 당량), DMAP(0.25 당량) 및 리튬 카보네이트(2 당량)을 첨가하였다. 혼합물을 격렬하게 교반시키고 90℃에서 2 일 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 결합된 유기층들을 물 및 산성수로 세척하고, $MgSO_4$를 사용하여 건조시키고 여과하였다. 용액을 Celite®를 통하여 여과하여 무기 잔사를 제거하였다. 유기 용액을 감압 하에서 건조될 때까지 농축시켰다. 고체 잔사를 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트(1/1)를 사용하는 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 결정성 황색 고체를 단리해냈다. 계속해서 황색 고체를 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

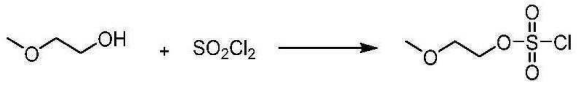
[0138] *c) 화합물 A3*



[0139]

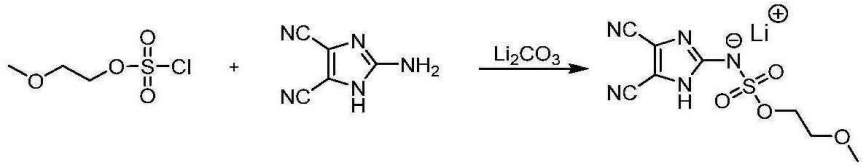
[0140] 2-아미노-1H-이미다졸-4,5-디카르보니트릴(1.1 당량), 펜타플루오로술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크(Schlenk flask) 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 결합된 유기층들을 물 및 산성수로 세척하고 $MgSO_4$를 사용하여 건조시키고 여과하였다. 용액을 Celite® 상에서 여과하여 무기 잔사를 제거하였다. 유기 용액을 감압 하에서 건조될 때까지 농축시켰다. 고체 잔사를 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트(1/1)를 사용하는 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 결정성 황색 고체를 단리해냈다. 계속해서 이 황색 고체를 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한(slight excess) 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

[0141] *d) 화합물 A4*



[0142]

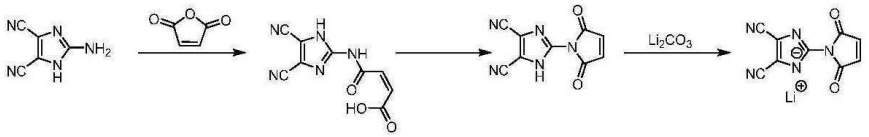
[0143] <u>단계 1</u>: THF 중의 2-메톡시에탄-1-올의 용액을 -75℃에서 THF 중의 염화설퍼릴(1.2 당량)의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 실온까지 가온하였다. 용액을 감압 하에서 건조될 때까지 농축시켰다. 수득된 무색 오일을 정제하지 않고 사용하였다.



[0144]

[0145] <u>단계 2</u>: 2-아미노-1H-이미다졸-4,5-디카르보니트릴(1.1 당량), 2-메톡시에탄-1-술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 그리고 그 결과의 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 유기층들을 결합하고, 물 및 산성수로 세척하고, $MgSO_4$를 사용하여 건조시키고 여과하였다. 수득된 유기 용액을 감압 하에서 건조될 때까지 농축시켰다. 그 결과의 갈색 오일을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다. 황색 오일을 단리해냈다. 그 결과의 화합물을 물에 용해시키고 수산화리튬을 첨가하여 그의 리튬염으로 전환시켰다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

[0146] *e) 화합물 A5*

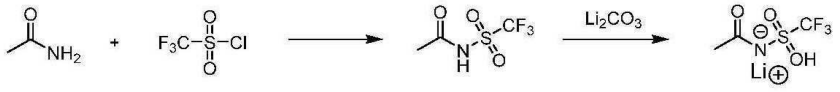


[0147]

[0148] 2-아미노-1H-이미다졸-4,5-디카르보니트릴 및 말레산 무수물을 1,4-디옥산 중에 용해시켰다. 용액을 초음파 활성화(microwaves activation)에 의해 150℃에서 10 시간 동안 가열하였다. 혼합물을 차가운 디에틸 에테르 중에 침전시키고 여과하였다. 노르스름한(yellowish) 여액을 증발시키고, 옅은 황색의 고도로 흡습성인 고체를 단리해냈다. 계속해서 고체를 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

[0149] *실시예 2: 화학식 II의 화합물의 제조*

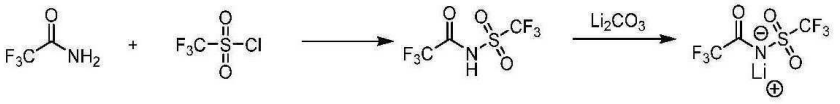
[0150] *a) 화합물 B1*



[0151]

[0152] 아세트아미드(1.1 당량), 트리플루오로술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 결합된 유기상들을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 여과하였다. 유기 용액을 감압 하에서 농축시켜 건조시켰다. 계속해서 조 오일(crude oil)을 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

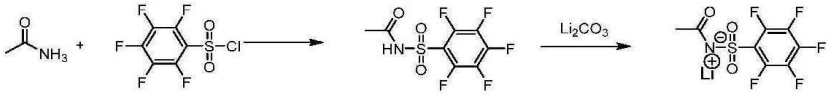
[0153] *b) 화합물 B2*



[0154]

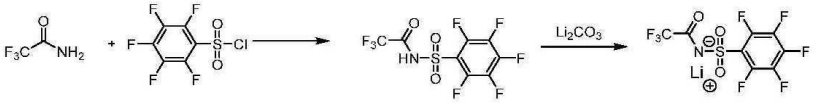
[0155] 트리플루오로아세트아미드(1.1 당량), 트리플루오로술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 유기층들을 결합하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 여과하였다. 유기 용액을 감압 하에서 농축시켜 건조시켰다. 계속해서 조 오일을 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

[0156] *c) 화합물 B3*

[0157] 

[0158] 아세트아미드(1.1 당량), 펜타플루오로벤젠술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 유기층들을 결합하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 여과하였다. 계속해서 조 오일을 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

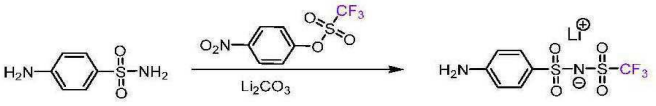
[0159] *d) 화합물 B4*

[0160] 

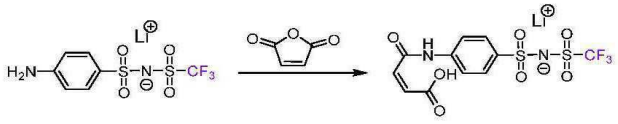
[0161] 트리플루오로아세트아미드(1.1 당량), 펜타플루오로벤젠술포닐클로라이드(1 당량), 리튬 카보네이트(2 당량) 및 N'N-디메틸아미노피리딘(DMAP)(0.25 당량)을 쉬링크 플라스크 내로 도입시켰다. 고체를 진공-질소(N_2) 사이클로 탈기시켰다. 건조 아세톤(1 M)을 첨가하고 현탁액을 격렬하게 교반시키고 환류 하에서 밤새도록 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수를 첨가하고, 그리고 용액을 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 유기층들을 결합하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 여과하였다. 계속해서 조 오일을 물에 용해시키고 pH 시험지를 사용하여 약간 과도한 염기성이 검출될 때까지 수산화리튬 일수화물을 첨가하였다. 감압 증류에 의하여 건조될 때까지 용액을 농축시켰다. 고체를 디에틸 카보네이트(DEC) 중에 현탁시키고 밤새도록 실온에서 교반시켰다. 용액을 Celite®에 통과시키고 투명한 용액을 감압 하에서 농축시키고 24 시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

[0162] *실시예 3: 화학식 III의 화합물의 제조*

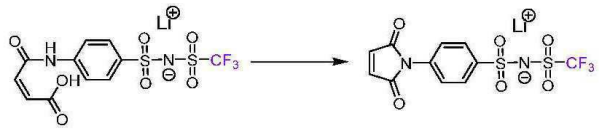
[0163] *화합물 C1*

[0164] 

[0165] 단계 1: 설파닐아미드, 리튬 카보네이트(1 당량) 및 4-니트로페닐트리플루오로메탄술포네이트를 혼합하고 막자사발과 막자를 사용하여 분쇄하였다. 용융된 혼합물을 180℃에서 1 시간 동안 질소 하에서 교반하였다. 탈이온수를 격렬한 교반 하에서 뜨거운 혼합물에 첨가하였다. 불용성의 현탁된 고체를 여과하여 제거하였다. 감압 하에서 물을 제거하였다. 고체를 차가운 THF, 에틸아세테이트로 세척하고 백색 고체를 여과해내었다. 황색의 여액을 감압 하에서 증발시키고 그리고 황색 고체를 밤새도록 40℃에서 진공 하에서 건조시켰다.

[0166] 

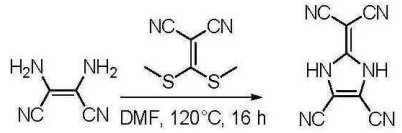
[0167] 단계 2: 단계 1의 고체의 THF 용액을 1,4-디옥산 중의 말레산 무수물의 용액에 첨가하고 그리고 그 결과의 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 교반하였다. 여과에 의하여 대응하는 카르복실산을 백색 고체로서 단리시키고 진공 하에서 60℃에서 4 시간 동안 건조시켰다.

[0168] 

[0169] 단계 3: 단계 2의 카르복실산 및 아세트산 나트륨의 아세트산 무수물 용액 을 70℃에서 3 시간 동안 가열하였다. 계속해서, 용액을 과량의 디에틸에테르 내로 부어넣어 침강을 완결하였다. 그 결과의 침전을 여과하여 단리해내고 그리고 진공 하에서 60℃에서 밤새도록 건조시켰다.

[0170] *실시예 4: 화학식 IV 및 V의 화합물의 제조*

[0171] *a) 화합물 E2(유리 형태)*

[0172] 

[0173] 디아미노말레오니트릴(1.0 g, 4.625 mmol) 및 무수 디메틸포르아미드(10㎖)의 용액을 비활성 반응기(inert reactor)에 첨가하였다. 화합물 2-[비스(메틸티오)메틸렌]말로노니트릴(DM3)(0.787 g, 4.625 mmol)을 첨가하고 그 혼합물을 16 시간 동안 120℃에서 교반하였다. 용제 및 휘발성 화합물을 진공 하에서 제거하였다. 그 결과의 생성물을 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트와 헥산의 혼합물을 사용하는 실리카겔 크로마토그래피로 정제하였다.

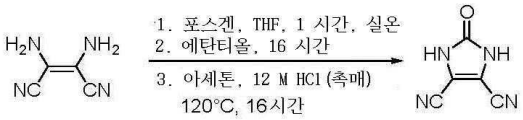
[0174] *b) 화합물 D3(유리 형태)*

[0175]

[0176] 메탄올(50㎖) 중의 화합물 DM3(0.500 g, 2.94 mmol)의 용액을 비활성 반응기(압력 봄베(pressure bomb)) 내로 투입하였다. 암모니아(0.500 g, 29.4 mmol)를 첨가하고 그 반응 혼합물을 16 시간 동안 70℃에서 교반하였다. 용제 및 휘발성 화합물을 진공 하에서 제거하였다. 수득된 화합물(DM3-NH_2)을 더 정제하지 않고 사용하였다.

[0177] THF(50 ㎖) 중의 화합물 DM3-NH_2(0.500 g, 4.63 mmol)의 용액을 비활성 반응기 내로 투입하였다. 염화옥살릴(0.587 g, 4.63 mmol)을 첨가하고 그 반응 혼합물을 16 시간 동안 실온에서 교반하였다. 용제 및 휘발성 화합물을 진공 하에서 제거하였다. 생성물을 알코올 중에서의 재결정으로 정제하였다.

[0178] *c) 화합물 E4(유리 형태)*

[0179] 

[0180] 무수 테트라하이드로퓨란(250 ㎖) 중의 디아미노말레오니트릴(8.0 g, 74.0 mmol)의 용액을 비활성 반응기 내로 투입하고 용액을 탈기시켰다. 포스겐(7.32 g, 74.0 mmol)을 첨가하고 그 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 계속해서 에탄티올(14.9 g, 148.0 mmol)을 첨가하고 그 혼합물을 별도로 16 시간 동안 교반하였다. 용제 및 휘발성 화합물을 진공 하에서 제거하였다. 아세톤(100 ㎖) 및 12 M HCl 5 방울을 첨가하고 그 혼합물을 오렌지색에서 회백색으로의 완전한 탈색이 관찰될 때까지 16 시간 동안 120℃에서 가열하였다. 생성물은 회백색 분말이다.

[0181] *실시예 5: 선택된 염의 전도도*

[0182] 백금 전지(HTCC 타입: 유리 홀더 상의 백금흑부백금(platinized platinum) 평행판들)를 사용하는 생물 전도도계(biologic conductivity meter ; model MCS-10)으로 전도도 측정을 실행하였다. 염들을 진공 오븐 내에서 70℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후 사용하였고, 용제로서 PC/EMC/DMC (4/3/3) 또는 탈이온수를 사용하였다. 기준

(references)으로 LiCl(수 중) 또는 $LiPF_6$(PC/EMC/DMC 중)의 용액들을 사용하였다.

표 1

전도도 결과

화합물	농도 (mol/L)	전도도 (mS/cm)	기준	농도 (mol/L)	전도도 (mS/cm)
A1	0.1M	0.64	$LiPF_6$	0.1M	2.96
A2	0.3M	0.63	$LiPF_6$	0.3M	6.78
A5	0.1M	0.04	$LiPF_6$	0.1M	2.96
A5	0.1M	21.66	LiCl	0.1M	9.75
E2*	0.1M	9.71	LiCl	0.1M	9.75

* 이-리튬염 형태로

[0183]

[0184] 본 발명의 범주를 벗어남이 없이 상기 기술된 구현예들 중의 임의의 어느 하나에 대하여 여러 변형들이 이루어질 수 있다. 본원에서 언급된 어떠한 참고 문헌들, 특허들 또는 과학 문헌 기록들도 본 명세서에 그의 전체로 모든 목적들에 대하여 참조로 포함된다.