

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H01M 6/18

(45) 공고일자 2005년11월30일
(11) 등록번호 10-0532180
(24) 등록일자 2005년11월23일

(21) 출원번호	10-2000-7010541	(65) 공개번호	10-2001-0052219
(22) 출원일자	2000년09월23일	(43) 공개일자	2001년06월25일
번역문 제출일자	2000년09월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/016114	(87) 국제공개번호	WO 1999/49529
국제출원일자	1998년08월04일	국제공개일자	1999년09월30일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 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, 이스라엘, 시에라리온, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 가나, 크로아티아, 짐바브웨, 감비아, 쿠바,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 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, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/047,039 1998년03월24일 미국(US)

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

(72) 발명자 햄록,스티븐,제이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

팜,패트,탄
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 김수미

(54) 혼합된 플루오로카본/탄화수소 이미드 및 메티드 염을 함유하는 전해질

요약

혼합된 플루오로탄소 및 탄화수소기를 갖는 특정의 이미드 및 메티드 전도성 염을 포함하는 배터리 전해질이 설명된다. 이들 염은 전해질에서 우수한 전도성을 나타내고, 리튬 배터리와 같은 전기화학 전지에서 유용한 것으로 설명된다.

색인어

이미드 및 메티드 전도성 염, 플루오로탄소, 배터리 전해질, 리튬 배터리

명세서

기술분야

본 발명은 혼합된 플루오로 화합물 및 탄화수소기를 갖는 특정의 이미드 또는 메티드 전도성 염을 포함하는 전해질, 및 리튬 배터리와 같은 전기화학 전지에서 이들 염 및 전해질의 용도에 관한 것이다.

배경기술

다른 물질에 용해되거나 분산될 때 이온 전도성을 제공할 수 있는 새로운 염에 관한 연구가 산업적으로 계속되었다. 이러한 염은 특히 자동차, 산업, 및 소비자 시장에서 사용하기 위한 고에너지 밀도의, 경량의 재충전가능한 전원, 예를 들면 배터리, 연료전지, 축전지, 초축전지 및 색전소자와 같은 전기화학 전지 및 소자에서의 전기 전하를 전도하기 위한 전해질을 형성하는 다른 물질과 조합하여 사용될 때 특히 유용하다.

이들 대부분의 출현 전원은 리튬 이온 배터리 기술을 사용하여 비수성의 용매 또는 중합체와 같은 매트릭스 물질에 용해 또는 분산된 전도성 염으로 이루어진 전해질의 사용을 필요로 한다. 이들 전해질은 이를 통하여 이온 전도성이 전극 사이에서 발생할 수 있는 매체로서 작용하여 배터리 내에서의 전하 균형을 제공한다.

물론, 새로운 전해질 염은 전기화학 전지 및 소자에 유용한 특정의 화학적 및 물리적 특성을 나타내어야 한다. 염은 기본 특성 중에서 우수한 이온 전도성을 나타내어야 하고, 열 및 전기화학적으로 안정하여야 한다. 추가적으로, 염은 공통의 전해질 용매 및(또는) 중합체에 고 농도의 양호한 용해도를 나타내야 하며, 다른 배터리 성분에 불활성을 나타내고 (예를 들면, 전극 또는 전류 집전기의 부식을 일으키지 않고), 비교적 비독성이어야 하고, 허용되는 환경 영향을 가져야 하며, 바람직하게는 경제적으로 용인되는 가격으로 제조될 수 있어야 한다. 2차 (즉, 재충전) 배터리의 경우, 염은 실온 및 승온에서 양호한 순환 양상을 나타내어야 하며, 안전성 (예를 들면, 열폭주에 의한 폭발)에 대한 최소한의 고려로 작동되고 유지될 수 있는 전기화학 전지를 제조하여야 한다.

현재, 소수의 전해질 염만이 리튬 이온 배터리에 사용하기에 적합한 것으로 알려져 있다. 이들 모두는 리튬염이며, 독자적인 결점을 갖는다. 가장 통상적인 전해질 염은 LiPF_6 으로, 이들 무기 염은 양호한 전도성 및 부식 내성을 나타내나, 열 및 가수분해적으로 불안정하여 분해되어 전지 성능에 해로운 플루오리드 이온을 방출한다. 리튬 전해질에서 사용가능한 다른 무기 염에는 LiAsF_6 (독성), LiBF_6 (비교적 불량한 전도성, 열 및 가수분해적으로 불안정), 및 LiClO_4 (열적 불안정, 잠재적 폭발성)이 포함된다. 또한, 배터리 전해질에 유용한 많은 유기플루오로 리튬염이 공지되어 있으나, 이들 염은 그 각각의 단점을 갖는다. $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 같은 분자는 열적으로 매우 안정하나, 고전압 배터리에서의 알루미늄 전류 집전기에 대하여 부식성일 수 있다. $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 은 대부분의 상업용 규모의 전기화학 전지 용도에 사용하기에는 너무 값이 비싸다.

유용한 전도성 수준에서 수행할 수 있으며, 알루미늄 전류 집전기에 대하여 낮은 부식성을 나타내고, 쉽게 다룰 수 있으며, 합리적인 가격으로 제조할 수 있는 새로운 전해질 염에 대한 계속되는 필요가 있다.

<발명의 요약>

본 발명으로, 착물 금속 할로겐화물 음이온 (예를 들면, LiPF_6), 퍼플루오르화 술포네이트, 퍼플루오르화 술포닐이미드 및 퍼플루오르화 술포닐메티드의 금속 염과 같은 현재 사용되는 전해질에 대한 대안으로서, 혼합된 플루오로 화합물 및 탄화수소기를 갖는 이미드 또는 메티드 전도성 염을 포함하는 전해질을 발견하였다. 값비싼 퍼플루오르알킬기 (FC)의 부분을 값싼 탄화수소기 (HC)로 대체함으로써 본 발명의 염은 저분자량을 갖도록 제조될 수 있고, 이로 인해 소정의 몰랄 농도의 용액을 제조하기 위하여 전해질에 저증량 농도로 사용할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 상대적으로 값싼 염은 전해질에서 우수한 전도성을 나타낸다.

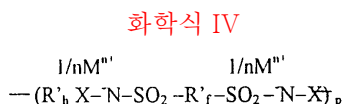
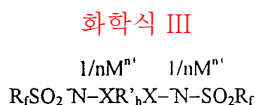
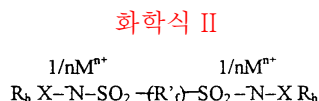
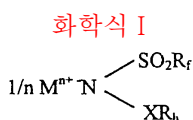
본 발명의 중합가능한 혼합된 FC/HC 이미드 및 메티드 염은 배터리의 전체 효율을 개선하기 위하여 액체 및(또는) 중합체 전해질에 사용될 수 있다.

따라서, 한 관점에서 본 발명은

(a) 하기 화학식 I, II, III 또는 IV의 이미드 염, 및

(b) 매트릭스 물질

을 포함하는 배터리 전해질이다.



식중, X는 SO_2 또는 $\text{C}(\text{O})$ 이고,

R_f 는 불소원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기 또는 탄소수 3 내지 12의 환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기는 하나 이상의 연쇄(catenary)의 헤테로원자가 개재될 수 있음)이며,

R'_f 는 환식 잔기를 함유할 수 있으며, 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있는 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기이고,

R_h 는 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자가 개재된 탄소수 2 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 탄소수 4 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 또는 지환족기, 치환된 또는 비치환된 방향족기, 및 반응성기로 이루어진 군에서 선택되며,

R'_h 는 예를 들면 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기, 시클로알킬알킬렌기 (여기서, 알킬렌기는 시클로알킬기의 두 위치에서 탄소수 1 내지 4를 가짐, 즉 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기가 개재됨), 아릴렌 또는 아르알킬렌기 (여기서, 알킬렌기는 아릴기의 두 위치에서 탄소수 1 내지 4를 가짐, 즉 방향족기, 예를 들면 페닐 또는 나프틸기가 개재됨)로, 알킬렌기에는 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있으며,

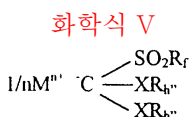
M^{n+} 는 n 개의 양이온이고,
 p 는 반복 단위이다.

본 발명의 두 번째 면은

(a) 하기 화학식 V의 술폰이미드 염, 및

(b) 매트릭스 물질

을 포함하는 배터리 전해질이다.



식중, X는 SO_2 또는 C(O) 이고,

R_f 는 불소원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기 또는 탄소수 3 내지 12의 환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기에는 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있음)이며,

R_h 는 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 탄소수 3 내지 12의 지환족 또는 지환족 알킬기 (여기서, 지방족 또는 지환족기 모두에서의 탄소사슬에는 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있으며, 치환된 또는 비치환된 방향족 또는 방향족 알킬기 (여기서, 시클로지방족 또는 방향족기의 알킬기는 탄소수 1 내지 4임); 반응성기이거나, 또는 R_h 들이 함께 연결되는 경우 R_h 는 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기, 또는 페닐렌기의 1, 2 또는 1, 3 위치에서 X 기에 연결된 페닐렌기이며,

M^{n+} 는 n 개의 양이온이다.

본 발명의 세 번째 관점은 매트릭스 중에 상기 정의된 이미드 또는 메티드 염 중 하나와 공지된 전도성 염의 조합을 포함하는 배터리 전해질이다.

본 발명의 네 번째 관점은 하나 이상의 캐소드, 하나 이상의 애노드, 분리판 및 상기 정의된 전해질을 포함하는 배터리이다.

발명의 상세한 설명

본 명세서 전반에서 하기 정의가 적용된다.

"전기화학 소자"에는 전기화학 전지 (예를 들면, 배터리 및 연료 전지), 축전지 및 색전 소자를 포함하여 모든 전기 에너지 저장 장치가 포함된다.

"매크로분자 물질"은 가교결합된 또는 가교결합되지 않는 및(또는) 가소될 수 있는 동중중합체, 공중합체 또는 이들의 조합물을 의미한다.

"겔"은 용매로 팽윤된 물리적으로 또는 화학적으로 가교결합된 중합체를 의미한다.

"매트릭스 물질"은 전해질 염이 용해되거나 분산되어 이온 전도성 전해질을 형성할 수 있는 매체 (예를 들면, 고체, 액체, 겔 또는 가소된 중합체)를 의미한다. "리튬 이온 배터리"의 경우, 매트릭스 물질은 액체이며, "리튬 중합체 배터리"의 경우, 매트릭스 물질은 중합체, 겔, 가소된 중합체이거나 또는 막일 수 있다.

특정의 전압은 다르게 지시되지 않는다면, Li/Li^+ 참조 전극에 대하여 측정된 양극과의 전류 전위 차이를 의미한다.

"퍼플루오로알킬기"는 탄소에 부착된 모든 수소원자가 불소로 치환된 알킬 사슬을 의미한다.

화학식 I, III, V, VI 및 VIII에서 나타나는 용어 " R_f "는 불소원자 또는 하나 이상의 탄소원자를 함유하는 1가의 플루오르화 라디칼일 수 있다. 골격 사슬에서 라디칼이 여러개의 탄소원자를 함유하는 경우, 이러한 사슬은 분지쇄 또는 환식쇄일 수 있다. 탄소원자의 골격 사슬에는 2가의 산소 또는 3가의 질소원자 (여기서, 이들 각각은 탄소원자에만 결합됨), 또는 6가의 황원자 (이들 각각은 탄소, 불소 또는 산소원자에 결합될 수 있음)와 같은 헤테로잔기가 개재될 수 있으나, 바람직하게는 그러한 헤테로잔기가 존재하는 경우, 이러한 골격 사슬은 매 두 개의 탄소원자에 대하여 하나 이상의 상기 헤테로잔기를 함유하지 않는다. 때때로, 수소원자, 브롬원자 또는 염소원자가 결합된 탄소가 존재할 수 있다. 그러나, 존재하는 경우, 바람직하게는 평균적으로 매 두 개의 탄소원자에 대하여 1회 이하로 존재한다. 따라서, 비골격의 원자가 결합은 바람직하게는 탄소-불소 결합이다. 즉, R_f 는 바람직하게는 퍼플루오르화된다.

R_f 에서의 총 탄소수는 달라질 수 있으며, 예를 들면 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 4이다. R_f 가 환식 구조이거나 또는 그를 포함하는 경우, 그러한 구조는 바람직하게는 5 또는 6원 고리를 가지며, 이들 중 하나 또는 둘은 상기 헤테로잔기, 예를 들면 산소 및(또는) 질소일 수 있다.

"직쇄 또는 분지쇄 지방족기는 직쇄 또는 분지쇄 형태인 탄화수소 라디칼을 의미하며, 이 경우, 탄소수는 1 내지 18의 범위이거나, 또는 다르게 지시된다. 바람직한 구현예에는 탄소수 1 내지 8의 알킬 직쇄 또는 분지쇄 사슬을 포함한다.

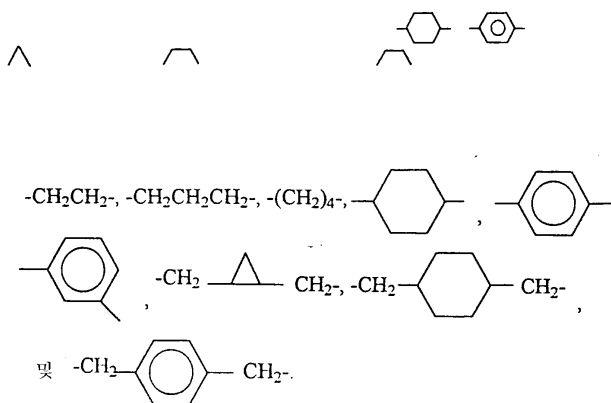
"지환족기"에는 탄소수 3 내지 12의 환식기이며, 환식 포화기를 의미한다. 따라서, 상기 기에는 예를 들면 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 포함된다.

"치환된 또는 비치환된 방향족기"는 바람직하게는 페닐의 경우 잘 알려진 치환체, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알킬, 니트로, 할로, 트리플루오로메틸 또는 시아노로 치환된 또는 비치환된 페닐 또는 나프틸기를 의미한다. 또한, 페닐기는 하기 정의된 "반응성기"로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 방향족기에는 C_6H_5 , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -, $\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ -, $\text{p-FC}_6\text{H}_4$ -, $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ - 및 $\text{p-NCC}_6\text{H}_4$ 가 포함된다.

용어 "반응성기"에는 그 자체 또는 다른 기와 반응할 수 있는 임의의 기가 포함된다. 예를 들면, 화학식 I, II 및 V에서의 R_h 및 R_h 는 올레핀계 불포화기 (예를 들면, 아크릴레이트 또는 알릴), 에폭시드기, 이소시아네이트기 등과 같은 중합가능한 기를 함유하여 이미드 또는 메티드 염이 동일한 염의 다른 분자 또는 다른 반응성 또는 중합가능한 화합물의 분자를 포함하는 다른 반응성 화합물과 공액 또는 중합반응(양이온성, 음이온성 또는 자유 라디칼 기작)을 통하여 반응시켜 동중중합체 또는 공중합체를 형성하도록 한다. 이러한 동중중합체 또는 공중합체 물질은 전해질, 특히 단일의 이온 전도체로서 유용할 수 있다. 적합한 반응성기는 올레핀계 불포화기 (예를 들면, 비닐, 알릴, 비닐벤질, 아크릴로일 또는 메타크릴로일기)를 함유하는 기 또는 반응성 헤테로시클릭 고리 구조를 함유하는 기 (예를 들면, 옥시란 (에폭시), 옥세탄, 아제티딘 또는 아지리딘기)로부터 선택될 수 있다. 또한, 적합한 반응성기는 알콜, 아민, 이소시아네이트 또는 디- 또는 트리알콕시실릴기일 수 있다. 반응성기가 목적의 이미드 또는 메티드를 제조하기 위한 반응을 간섭하는 경우, 반응성기는 가역적으로 그에 결합할 수 있는 반응물에 의하여 보호될 수 있다. 예를 들면, 이중 결합은 디할로 유도체로 보호되고, 이어서 탈할로겐화될 수 있다. R_h 및 R_h 에서의 적합한 반응성기의 예에는 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ -, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ -,

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4^-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{c-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2^-$ (글리시딜), $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2^-$, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2^-$, $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4^-$, $\text{c-C}_2\text{H}_5\text{NH}-\text{CH}_2^-$ (아지리딜), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiC}_3\text{H}_6$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2^-$, 및 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$ 가 포함된다.

화학식 III 및 IV에서 나타나는 용어 "R_h"는 예를 들면 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기, 시클로알킬기의 두 위치에 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기가 있는 시클로알킬알킬렌, 즉 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기가 개재된 알킬렌기, 아릴렌, 또는 아릴기의 두 위치에 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기가 있는 아르알킬렌, 즉 방향족기, 예를 들면 페닐 또는 나프틸이 개재된 알킬렌기로 하나 이상의 연쇄 헤테로원자가 개재될 수 있는 알킬렌기와 같은 불소없는 2가의 유기기를 포함한다. 방향족 고리상의 치환체는 상기 정의된 것일 수 있다. 적합한 불소없는 이가의 유기기에는 하기의 기들이 포함된다.



"연쇄(catenary) 헤테로원자"는 탄소원자 사이에 결합된, 예를 들면 질소, 산소 또는 황과 같은 내부의 헤테로원자를 의미한다. 바람직한 헤테로원자는 질소 또는 산소이다. 이들 헤테로원자는 지방족 또는 방향족 탄화수소의 사슬에 개재될 수 있다.

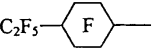
"퍼플루오로알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의 2가 유기 퍼플루오르화기를 의미한다. 바람직한 퍼플루오로알킬렌기는 퍼플루오로에틸렌, 퍼플루오로프로필렌 및 퍼플루오로부틸렌이다. 또한, 퍼플루오로알킬렌기에도 상기 정의된 바와 같이 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있다.

"알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의 2가의 유기기를 의미한다. 바람직한 알킬렌기는 에틸렌 또는 프로필렌이며, 양 말단에서 다른 기 또는 원자와 연결되어 장쇄 또는 고리를 형성할 수 있다.

본 발명에 사용되는 염의 경우 적합한 양이온 "Mⁿ⁺"에는 알칼리 금속 양이온 (예를 들면, Li⁺, Na⁺, K⁺, 및 Cs⁺), 알칼리 토금속 양이온 (예를 들면, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ 및 Ba²⁺), IIIA족 금속 양이온 (예를 들면, Al³⁺), 전이 금속 양이온 (예를 들면, Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ti⁴⁺ 및 Cu²⁺), 희토류 금속 양이온 (예를 들면, Ce⁴⁺ 및 La³⁺), 테트라알킬암모늄 양이온 (즉, R₄N⁺), 트리알킬암모늄 양이온 (즉, R₃NH⁺) (여기서, R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 4의 알킬기임), 및 양성자 (즉, H⁺)가 포함된다. 바람직하게는, 양이온은 알칼리 금속 양이온이다. 가장 바람직하게는 양이온은 리튬 양이온이다.

이미드 염

본 발명의 이미드 전해질 염과 관련하여 특별히 하기 정의가 적용된다.

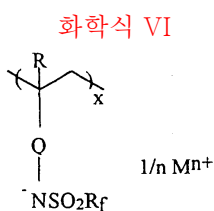
화학식 I에서, 바람직한 R_f기에는 CF₃-, C₂F₅-, C₄F₉-, C₈F₁₇-, (CF₃)₂NC₂F₄-, CF₃OC₂F₄-,  및 가 포함된다.

화학식 II에서 바람직한 R'_f 기에는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-(\text{CF}_2)_4-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 및 가 포함된다.

화학식 I 또는 II에서, 적합한 치환된 또는 비치환된 탄소수 4 이하의 지방족 R_h 기에는 C_4H_9- , $\text{C}_6\text{H}_{13}-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}-$ 및 이 포함된다.

화학식 I 또는 II에서, 하나 이상의 연쇄의 헤테로원자를 함유하는 적합한 치환된 또는 비치환된 지방족 R_h 기는 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 것이며, 예를 들면 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, 및 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ 가 포함된다.

본 발명의 특징의 이미드 염과 관련하여 이들 염의 바람직한 구현예에는 하기 화학식 VI의 중합체 염이 포함된다.



식중,

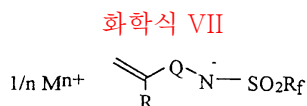
x 는 반복 단위를 나타내고,

R 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기이고,

Q 는 2가의 연결기이며, 바람직하게는 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{C}(\text{O})-$ 이고,

R_f , M 및 n 은 화학식 I에서 정의된 바와 같다.

본 발명의 특징의 이미드 염과 관련하여 이들 염의 또 다른 바람직한 구현예에는 하기 화학식 VII의 염이 포함된다.



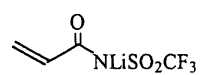
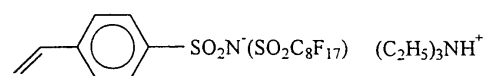
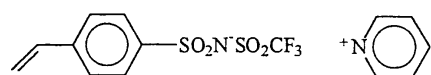
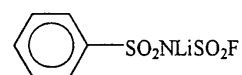
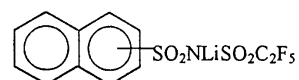
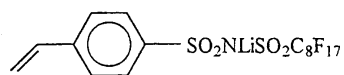
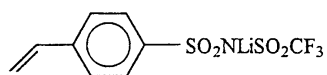
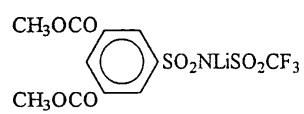
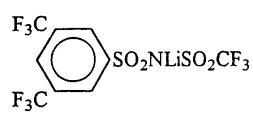
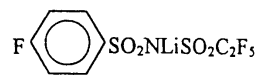
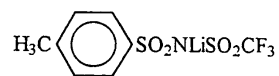
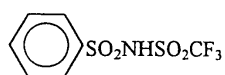
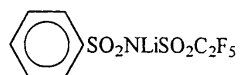
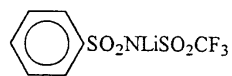
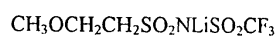
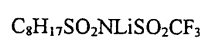
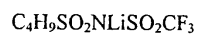
식중,

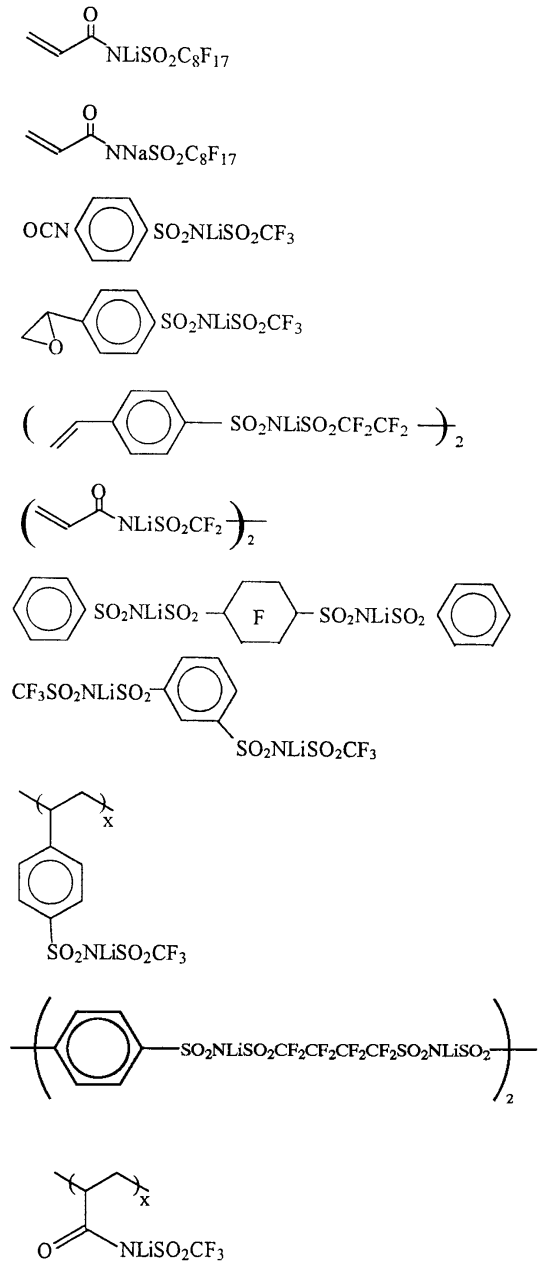
Q 는 2가의 연결기이며, 바람직하게는 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{C}(\text{O})-$ 이고,

R 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기이고,

R_f , M 및 n 은 화학식 I에서 정의된 바와 같다.

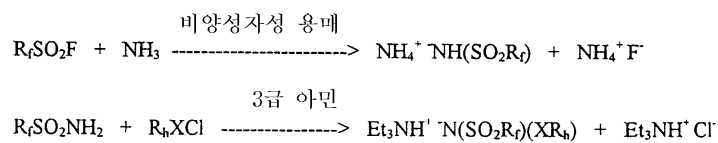
본 발명에 특히 적합한 이미드 염의 예에는 하기 화합물이 포함되나 이에 제한되지 않는다.



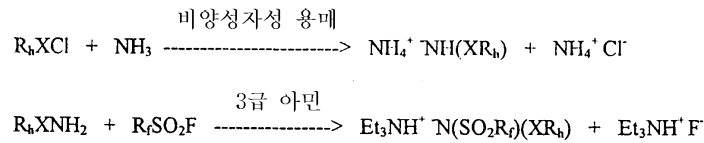


일반적으로, 본 발명의 이미드 염은 플루오로카본 술포닐 할로젠화물 또는 탄화수소 술포닐 또는 카보닐 할로젠화물을 암모니아와 반응시키고, 이어서 생성된 아미드를 탄화수소 술포닐 또는 카보닐 할로젠화물 또는 플루오로카본 술포닐 할로젠화물과 각각 반응시켜 목적의 이미드를 형성함으로써 쉽게 제조될 수 있다. 두 단계 반응은 하기 반응식 중 하나를 따를 수 있다.

반응식 I



반응식 II



이들 반응식은 미국특허 제5,514,493호 및 제5,652,072호에 설명되어 있다.

아미드 및 이미드 반응은 통상 비양성자성 용매, 바람직하게는 아세토니트릴, 테트라히드로푸란 (THF), 디에틸 에테르 또는 디메틸술폰과 같은 극성의 비양성자성 용매 중에서 몰 과량의 3급 아민, 예를 들면 트리에틸아민 또는 피리딘을 사용하여 수행하여 생성된 할로겐화수소산을 소모하여 반응을 완료시킨다. 반응은 대략 0 내지 150 °C, 바람직하게는 대략 0 내지 100 °C의 온도에서 수행될 수 있으며, 필요하다면 반응 용기를 냉각하여 조절하여 발열을 유지한다. 생성된 트리에틸암모늄 염 용액을 여과하여 임의의 고체 부산물을 제거하고 여과물에서 용매를 제거할 수 있다. 트리에틸암모늄 양이온을 목적의 양이온과 교환하기 위하여, 3급 아민 염을 적절한 염기를 사용하여 중화하여 직접 염을 형성할 수 있다. 염의 정제는 조 고형물을 테트라히드로푸란에 재용해하고, 이 용액을 불순물을 흡착하는 알루미나의 짧은 컬럼을 통과시켜 달성할 수 있다. 이외에, 3급 아민 염은 수용액에서 산성화하고, 수-불혼화성 극성 용매로 추출하여 목적의 이미드 산, $R_fSO_2NHXR_h$ 를 회수하고, 용매를 증발시켜 분리할 수 있다. 이미드 산은 이어서 물중에서 무기 염기 (예를 들면, NaOH, K_2CO_3 , LiOH, CaO, $CuCO_3$ 또는 $Fe(OH)_3$) 또는 유기 염기, 일반적으로 아민 또는 4급 수산화암모늄으로 중화하여 목적의 금속 또는 암모늄 염을 생성할 수 있다.

플루오로 화합물의 이미드 염의 합성에 유용한 방법은 하기 문헌에 설명되어 있다.

1. D.D. Des Marteau et al., Inorg. Chem., 1984, 23, pp. 3720-3723;
2. D.D. Des Marteau et al., Inorg. Chem., 1990, 29, pp. 2982-2985;
3. 캐나다 특허 제2000142-A호;
4. 미국특허 제4,505,997호; 및
5. 미국특허 제5,072,040호.

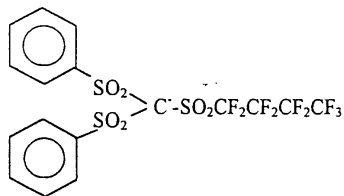
넓은 범위의 분자량의 화학식 VI로 표시된 중합체 이미드 염은 당분야에 공지된 표준 유리 라디칼 중합 기술을 사용하여 화학식 VII로 표시되는 그들의 해당 에틸렌계 불포화 단량체 염으로부터 제조될 수 있다. 이러한 중합체 염은 단량체 염의 동중중합체, 또는 이외에 단량체 염과 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트, 또는 염화비닐리덴과 같은 저 극성의 공단량체와의 공중합체일 수 있다. 이러한 염 중합반응은 용매 (예를 들면, 아세톤, 에틸 아세테이트, 이소프로필 알콜, 테트라히드로푸란 또는 염화메틸렌)의 존재하에서 또는 이러한 용매의 혼합물에서 적절하게 수행될 수 있다. t-부틸퍼옥타에이트 또는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴과 같은 표준 유리 라디칼 중합반응 개시제가 사용되는 단량체의 중량을 기준으로 0.5 내지 2.0 중량%의 농도로 사용될 수 있다. 선택적으로, 저분자량의 중합체 염이 소망된다면, 이소옥틸티오글리콜레이트와 같은 표준 사슬 전달제가 사용되는 단량체 중량을 기준으로 통상 2 내지 5 %로 혼입될 수 있다. 또한, 염 중합반응은 나트륨 라우릴 술포이트 또는 나트륨 도데실벤젠술포네이트와 같은 유화제를 사용하여 단량체를 물에 분산시키고, 암모늄 퍼술포이트 또는 t-부틸히드로퍼옥시드와 같은 개시제로 중합함으로써 수성 매질에서 수행될 수 있다. 중합체 염 용액은 낮은 물 및 용매 함량으로 건조되고 목적의 매트릭스 물질에 도입되어 전해질을 형성할 수 있다. 이외에, 중합체 이미드 염은 매트릭스 물질의 존재하에 해당 단량체로부터의 중합반응을 수행함으로써 제조될 수 있다.

메티드 염

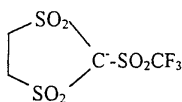
본 발명의 배터리 전해질로 사용되며, 상기 화학식 V로 표시되는 메티드 염은 상기 이미드의 경우에 정의된 것과 동일한 용어의 정의를 사용하여 정의된다. 또한, 특별히 하기 정의가 적용된다.

화학식 V에서의 R_h 는 상기 정의된 바다. 그러나, 방향족기로서, R_h 는 바람직하게는 치환된 또는 비치환된 페닐이다. 이 경우, 페닐기는 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 반응성기, 바람직하게는 상기 정의된 중합가능한 기에 의하여 치환된다. R_h 는 독립적으로 상기 정의된 중합가능한 기일 수 있다. 더욱이, R_h 기 모두는 함께 X 기와 연결될 수 있는 알킬렌기, 바람직하게는 X가 SO_2 일 때 5 내지 6원 고리를 형성할 수 있다.

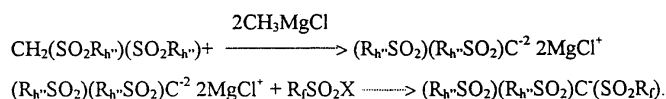
메티드 염의 바람직한 구현에는 하기 식의 음이온을 갖는 화합물이다.



이외의 바람직한 메티드 염은 하기 식의 음이온을 갖는 화합물이다.



일반적으로, 화학식 V에 따른 메티드 염은 화학 분야에 공지된 방법과 같은 퍼플루오로알킬술포닐 메티드를 제조하기 위하여 사용되는 것과 유사한 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 비스-알킬술포닐 메탄 또는 비스-아릴술포닐메탄 (예를 들면, $(C_6H_5SO_2)_2CH_2$ 와 같은 1,1-디술포)을 2 당량의 매우 강한 염기 (예를 들면, 메틸 마그네슘 클로라이드)와 반응시키고, 생성된 이음이온을 퍼플루오로알킬 술포닐 할로젠화물을 반응시켜 메티드 음이온을 형성할 수 있다. 예시적인 반응식은 다음과 같다.



소망된다면, 디술포 반응물은 환식 (예를 들면, 1,3-디티올란-1,1,3,3-테트라옥시드)일 수 있다. 알킬카르보닐 치환을 만들기 위하여, 비스-카르보닐 메탄, 예를 들면 $(C_6H_5CO)_2CH_2$ 가 비스 술포닐 메탄대신에 사용될 수 있다. R_h 가 동일하거나 상이하며 디술포 또는 비스 카르보닐 상에 존재하도록 조절함으로써, 메티드 치환의 완성이 조절될 수 있다. 퍼플루오로알킬 술포닐 플루오라이드를 사용할 때, 반응을 완료시키기 위하여 바람직하게는 약 80 °C 이상의 반응 온도가 바람직하다.

플루오로 화합물 메티드 염 및 그들의 공액산의 합성에 유용한 방법은 하기 문헌에서 설명된다.

1. 미국특허 제5,273,840호
2. Turowsky and Seppelt, Inorg. Chem., (1988) 27 pp. 2135-2137
3. Koshar and Mitsch, J. Org. Chem., 38. 3358-63 (1973).

본 발명의 이미드 및 메티드 염에 대한 전구체로서 사용되는 퍼플루오로알킬술포닐 플루오라이드는 예를 들면 미국특허 제3,542,864호; 동 제5,318,674호; 동 제3,423,299호; 동 제3,951,762호; 동 제3,623,963호; 동 제 2,732,398호 및 문헌 (S. Temple, J. Org. Chem., 33(1), 344 (1968), D.D. DesMarteau, Inorg. Chem., 32, 5007 (1993)에 설명된 것처럼 당 분야에 공지된 다양한 방법에 의하여 제조될 수 있다.

퍼플루오로유기 술포닐 플루오라이드를 제조하기 위하여, 해당 탄화수소 술포닐 플루오라이드 (예를 들면 한센의 미국특허 제3,476,753호에서 설명된 기술에 따라 제조됨)을 한센의 미국특허 제3,476,753호, 시몬스의 미국특허 제2,519,983호 및 문헌 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Milos Hudlicky, ed. 2d ed., PTR Prentice Hall (New York), pp: 73-76)에서 설명된 방법에 따른 전기화학적 플루오르화 후, 이어서 정제함으로써 퍼플루오르화시킬 수 있다.

배터리 전해질 조성물

몇몇 배터리 전해질 조성물의 경우, 배터리 성능을 최대화하기 위하여 다른 전도성 염을 첨가하는 것이 바람직하다. 통상, 화학 전원을 위하여 공지된 염의 통상의 전도성 염이 사용될 수 있다. 예를 들면, 추가의 전도성 염에는 하기가 포함된다.

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

NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- , 및 퍼플루오르화 음이온으로 이루어지는 군에서 선택된 음이온으로, 퍼플루오르화 음이온은 하기일 수 있다.

식 $\text{R}_{f0}\text{SO}_3^-$ (여기서, R_{f0} 는 직쇄, 분지쇄 또는 환식 잔기를 함유할 수 있는 탄소수 1 내지 12의 퍼플루오로알킬기임)의 퍼플루오르화 술포네이트 음이온;

식 $(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)\text{N}^-$ (여기서, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 직쇄, 분지쇄 또는 환식 잔기를 함유할 수 있는 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기로, R_{f1} 및 R_{f2} 의 총 탄소수는 12 이하임)의 퍼플루오르화 비환식 이미드 음이온;

식 $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}'_n \quad \text{N}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array}$ (여기서, R'_{f1} 은 선택적으로 탄소수 1 내지 2의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환되는 탄소수 2 내지 4의 퍼플루오로알킬렌 잔기로, R'_{f1} 의 총 탄소수는 6 이하임)의 퍼플루오르화 환식 이미드 음이온;

식 $(\text{R}_{f3})(\text{R}_{f4})\text{N}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{X}^-$ 또는 $\begin{array}{c} \text{R}'_{f2} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{N}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{X}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'_{f3} \end{array}$ (여기서, R_{f3} 및 R_{f4} 는 독립적으로 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 또는 $-(\text{CF}_2)_q\text{SO}_2\text{X}^-$ 이고, R'_{f2} 및 R'_{f3} 은 독립적으로 식 $-\text{C}_r\text{F}_{2r}-$ 을 갖는 퍼플루오로알킬렌 잔기이고, X^- 는 $-\text{O}^-$, $-\text{N}^-\text{SO}_2(\text{R}_{f5})$)

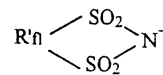
또는 $(\text{R}_{f6}\text{SO}_2)-\text{C}^-(\text{SO}_2\text{R}_{f7})$ (여기서, R_{f5} , R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, $-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2-\text{X}^-$, 또는 $\begin{array}{c} \text{R}_{f8} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CF}_2)_n- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_{f9} \end{array}$ 또는

$\begin{array}{c} \text{R}'_{f4} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{N}(\text{CF}_2)_n- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'_{f5} \end{array}$ (여기서, R_{f8} 및 R_{f9} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환식 퍼플루오로알킬기로, R_{f8} 및 R_{f9} 의 총 탄소수는 12 이하임)이고, Z 은 $-\text{CF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}_{f10})-$ 또는 $-\text{SF}_4-$ (여기서, R_{f10} 은 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, 또는 $-(\text{CF}_2)_q-\text{SO}_2-\text{X}^-$ 임)이고, R'_{f4} 및 R'_{f5} 는 독립적으로 식 $-\text{C}_r\text{F}_{2r}-$ 의 퍼플루오로알킬렌 잔기이고, n 은 1 내지 4이며, m 은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8이고, r 은 1 내지 4이며, q 는 1 내지 4임)의 퍼플루오르화 술포네이트, 이미드 또는 메티드 음이온;

식 $(R_{f11}SO_2)C^-(R)(SO_2R_{f12})$ (여기서, R_{f11} 및 R_{f12} 는 독립적으로 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬기이고, R은 H, Br, Cl, I 및 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기 또는 알크아릴기임)의 비스(퍼플루오로알킬술포닐) 메티드 음이온; 및

식 $^-C(SO_2R_{f13})(SO_2R_{f14})(SO_2R_{f15})$ (여기서, R_{f13} , R_{f14} 및 R_{f15} 는 독립적으로 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬기임)의 트리스(퍼플루오로알킬술포닐) 메티드 음이온.

바람직한 추가의 전도성 염에는 리튬 양이온을 갖는 것, 및 PF_6^- 음이온; ClO_4^- 음이온; BF_4^- 음이온; 식 $R_{f10}SO_3^-$ (여기서, R_{f10} 는 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬기임)의 퍼플루오르화 술포네이트 음이온; 식 $(F_{f1}SO_2)(R_{f2}SO_2)N^-$ (여기서, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로, R_{f1} 및 R_{f2} 의 총 탄소수는 5



이하임)의 퍼플루오르화 비환식 이미드 음이온; 식 (R'_{f1}) (R'f1은 선택적으로 탄소수 1 내지 2의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 치환되는 탄소수 2 내지 4의 퍼플루오로알킬렌 잔기로, R'f1의 총 탄소수는 6 이하임)의 퍼플루오르화 환식 이미드 음이온; 및 식 $^-C(SO_2R_{f13})(SO_2R_{f14})(SO_2R_{f15})$ (여기서, R_{f13} , R_{f14} , 및 R_{f15} 는 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 퍼플루오로알킬기임)의 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드 음이온으로 이루어지는 군에서 선택된 음이온을 갖는 것이 포함된다.

더욱 바람직한 추가의 전도성 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플루오로메틸술포네이트, 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드 또는 이들의 혼합물이다.

전해질 조성물을 형성하기 위하여, 전도성 염은 염이 매트릭스 물질에 적어도 부분적으로 용해되거나 또는 분산되도록 매트릭스 물질과 혼합된다. 상기 염은 비록 다른 넓은 범위의 다른 농도가 제공되지만 바람직하게는 전해질 용액의 전도도가 최대값이거나 그에 가깝도록 하는 농도로 사용된다.

매트릭스 물질은 고체, 액체, 겔 또는 액체 함침된 다공성 막의 형태일 수 있다. 배터리 용도의 경우, 매트릭스 물질은 전해질에 바람직한 특정한 전도도, 점도, 기계적 강도, 반응성 및 안정성을 제공하도록 선택된다.

전해질 용액을 제조하는 데 적합한 매트릭스 물질은 액체, 중합체 또는 중합체 및 액체의 혼합물일 수 있다. 적합한 고체 매트릭스 물질의 예에는 폴리에테르 유사 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리(프로필렌 옥사이드), 플루오로폴리머 (예를 들면, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)), 및 폴리(아크릴로니트릴)와 같은 중합체 또는 공중합체뿐만 아니라, 아만드 등의 미국특허 제4,505,997호에 기재된 중합체 및 공중합체와 그의 혼합물이 포함된다. 중합체는 가교결합된 또는 비가교결합된 형태 및 가소된 형태로 사용될 수 있다. 이러한 물질은 일반적으로 무수, 즉 수 함량이 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 50 ppm 미만이다.

고 환원 전극 (리튬 금속과 같은) 및 액체 매트릭스 물질을 포함하는 배터리에서, 액체는 비수성, 극성, 비양성자성 유기 용매인 것이 바람직하다. 그러한 액체는 일반적으로 무수, 즉 수 함량이 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 50 ppm 미만이다. 적합한 비양성자성 액체의 예에는 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄과 같은 선형의 에테르; 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란 및 4-메틸디옥솔란과 같은 환식 에테르; 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 및 부티로락톤 (예를 들면, 감마 부티로락톤)과 같은 에스테르; 아세토니트릴 및 벤조니트릴과 같은 니트릴; 니트로메탄 또는 니트로벤젠과 같은 니트로 화합물; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 및 N-메틸피롤리디논과 같은 아미드; 디메틸 술폰과 같은 술폰; 디메틸술포, 테트라메틸렌 술폰 및 다른 술폰과 같은 술폰; N-메틸-2-옥사졸리디논과 같은 옥사졸리디논 및 이들의 혼합물이 포함된다. 통상 비수성, 극성, 비양성자성 액체 매질 (예를 들면, 프로필렌 카보네이트)에서의 본 발명의 전해질 염의 최대 전도도는 실온에서 0.1 내지 20 mS (밀리지멘스)의 범위, 바람직하게는 1 mS 이상이다.

매트릭스 물질의 혼합물이 사용될 수 있으며, 최적의 성능을 제공하기 위하여 종종 매트릭스 물질의 특성을 조정하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 매트릭스 물질의 양은 총 염의 농도가 약 0.1 M (리터당 몰) 내지 약 2.0 M, 바람직하게는 약 1 M이 되도록 선택된다. 바람직하게는 전해질의 염 농도는 약 0.5 내지 1.5 M이다.

본 발명의 바람직한 화학 전원은 하나 이상의 캐소드, 하나 이상의 애노드, 분리판, 및 전도성 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 액체 전해질을 포함하는 배터리와 관련된다.

예를 들면, 리튬 배터리의 전극 (즉, 애노드 및 캐소드)은 일반적으로 금속 호일, 및 플라스틱 물질 결합체에 결합된 카본 블랙 또는 그래파이트와 같은 전도성 회석제와 혼합된 활성 물질의 입자로 이루어진다. 통상적인 결합제에는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 3원중합에 및 유화된 스티렌-부타디엔 고무 (SBR)가 포함되며, 결합제는 가교결합될 수 있다. 또한, 예를 들면 결합제는 유기 화합물의 열분해에 의하여 형성된 고형의 카본 매트릭스일 수 있다. 금속 호일 또는 복합체 전극 물질은 일반적으로 코팅, 주형, 압착 또는 압출과 같은 다양한 방법에 의해 확장된 금속 스크린 또는 금속 호일 (바람직하게는, 알루미늄, 구리 또는 니켈) 전류 집전기에 피복된다.

적합한 배터리 애노드의 예에는 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 나트륨 금속, 그래파이트, 코우크, 탄소 섬유, 역청과 같은 카본 기재 물질, 전이 금속 산화물 (예를 들면, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 및 LiWO_2), 리튬 주석 산화물이 포함된다. 리튬 이온 배터리의 경우, 리튬이 탄소 (예를 들면 리튬화 탄소를 형성하기 위하여) 또는 다른 원소 (예를 들면, 규소, 붕소 및 질소)와 합금된 탄소와 같은 호스트 물질, 전도성 중합체 또는 개재될 수 있는 무기 호스트 (예를 들면, $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)에 개재될 수 있다. 애노드를 포함하는 물질은 호일 (예를 들면, 니켈 및 구리) 후면 상에서 수행되거나 확장된 금속 스크린으로 압착되어 다양한 다른 금속과 함께 합금될 수 있다.

적합한 캐소드 물질의 예에는 그래파이트, 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 물질의 하전된 및 충전된 형태 포함) 및 폴리피롤, 폴리술피드 및 폴리비닐페로센과 같은 전도성 중합체가 포함된다. 기본 전극에서, 캐소드는 플루오르화 탄소 (예를 들면, $(\text{CF})_n$), SO_2Cl_2 , Ag_2CrO_4 , 황, 폴리술피드 및 O_2 또는 SO_2 전극일 수 있다.

리튬 배터리 및 초축전지는 일반적으로 분리판을 포함하여 캐소드 및 애노드 사이의 회로 단락을 방지한다. 일반적으로, 분리판은 소정의 길이 및 폭을 가지며 10 mil (0.025 cm) 미만의 두께를 갖는 다공성 중합체 (통상, 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합)의 단일 층 또는 다층 시트로 이루어진다. 예를 들면, 미국특허 제3,351,495 (라르센 등), 동 제4,539,256호 (쉽맨 등), 동 제4,731,304호 (룬트퀴스트 등) 및 동 제5,565,281호 (유 등)이 참조된다. 통상 직경이 약 5 μm 인 이들 다공성 막의 포아 크기는 이온의 수송을 허용하기에 충분히 크지만, 캐소드/애노드 접촉을 직접 또는 전극 상에 형성될 수 있는 입자 투과 또는 덴드라이트를 방지하기에 충분히 작다.

본 발명은 하기 실시예에 의하여 더 설명되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예

실험 방법

전도성 - 액체 전해질

액체 전해질에 대한 전도성 측정은 일반적으로 주의 깊게 정제되고 건조된 성분으로부터 유도된 1 몰랄 농도 (1 M)의 전해질을 사용하여 이루어졌다. 10 밀리몰의 전해질 염을 프로필렌 카보네이트 (PC)/1,2-디메톡시에탄 (DME) 또는 에틸렌 카보네이트 (EC)/디메틸 카보네이트 (DMC)의 50/50 (부피) 혼합물 10 ml에 용해하여 1 M의 전해질을 제조하였다. 생성된 전해질 10 ml을 $K=1.0\text{ cm}$ 을 갖는 전도성 전지 (Model No. 3403, 오하이오주의 옐로우 스프링의 YSI Inc.에서 시판)가 구비된 유리 용기에 두고 사용전까지 모두 건조 박스에 유지하였다. 모든 시기 동안, 전해질에서의 물 오염은 칼 피셔 적정에 의하여 측정하였을 때 30 ppm 미만으로 유지하였다. 임피던스 반응을 주파수 반응 분석기 (Model 1260, Schlumberger에서 시판, 매사추세츠주의 빌레리카 소재)가 장착된 PAR Model 273 정전위계/검류계 (EG&G Princeton Applied Research에서 시판, 뉴저지주의 프린스턴 소재)를 사용하여 밀리지멘스/ cm^2 (mS/cm)로 측정하였다. 각 전지의

임피던스 반응은 100,000 내지 1 Hz의 주파수 반응에 걸쳐 5 내지 10 mV의 AC 신호를 사용하여 Model 398 Electrochemical Software (EG&G Princeton Applied Research에서 시판)로 측정하였다. 전도도는 임피던스 반응으로부터 계산하였다.

최대 전도도의 농도를 확인하기 위하여 0.2 내지 2.0 M 범위의 다른 농도도 또한 평가하였다.

재부동태화 전위

작업 전극으로서 알루미늄을 사용하는 순환 전압계 실험과 일반적으로 문헌 (Bard and Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, New York, 1980, pp. 350-353)에 기재된 기술을 사용하여 후보 염의 재부동태화 전위를 측정하였다. 재부동태화 전위는 전극에, 특히 전류 집전기로서 알루미늄이 사용될 때 예견되는 부식 정도의 우수한 지시자이다.

각 순환 전압 측정의 경우에, 작업 전극으로서 알루미늄, 참조 전극으로서 금속 리튬 및 보조 전극으로서 금속 리튬을 갖는 3 전극 전지가 사용되었다. 작업 전극을 제작하기 위하여, 0.0 cm²의 평면 전극 면적을 갖는 Model AL의 상업용 알루미늄 전극 (Bioanalytical Systems에서 시판, 인디애나주의 웨스트 라파예트)을 사용하였다. 각 순환 전압 실험을 수행하기에 앞서, 윤활제로서 디메틸 카보네이트를 사용하여 3 μm의 산화알루미늄 종이로 전극을 연마하여 알루미늄 전극으로부터 자연 금속 산화층을 제거하였다. 러그인 유리 모세관에 삽입된 리튬 와이어를 참조 전극으로서 제공하고, 10 cm²의 리튬 플레이트를 보조 전극으로 사용하였다.

연마후, 3개의 전극 및 전해질을 보유하기 위한 유리 전지를 모두 산소- 및 수분- 무함유 건조 박스에 두고, 3 전극을 정전위계에 접속하였다. 평가할 각 전해질 염을 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트의 1:1 (부피비) 배합물에 1 M 농도로 용해하여, 실험 전해질 (칼 피서 적정에 의하여 측정하였을 때, 50 ppm 미만의 물을 함유)을 형성하고, 10 ml의 각 실험 전해질을 유리 전지에 두었다. 대략 1 mV/초의 속도로 1 V 이상 적어도 5 V (참조 전극에 대하여)까지 주사하고, 점차 전위를 1 V로 되돌린 후 전압 전위의 함수로써 전류를 측정하였다. 재부동태화 전위는 이력 루프의 측정된 전류가 전반부 주사의 초기 부분 동안 측정된 전류에 밀접한 값으로 급격히 떨어지는 전압 (즉, 곡선의 굴곡점)으로 정의된다.

전해질 염의 원료 및 제조 방법

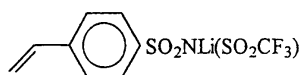
HQ-115

(CF₃SO₂)₂N⁻Li⁺의 원료로써 FluoradTMHQ-115 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드 (3M Co.에서 시판)를 사용하였다.

BETI

때때로 "BETI"로 약칭되는 (C₂F₅SO₂)₂N⁻Li⁺는 미국특허 제5,652,072호의 실시예 3에 기재된 절차를 사용하여 제조하였다.

염 1. 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰일 이미드



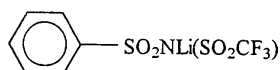
4.48 g의 스티렌 술폰일 클로라이드를 35 ml의 무수 아세토니트릴 및 10 ml의 트리에틸아민의 혼합물에 용해하였다. 용액을 0 °C로 냉각한 후, 이 용액에 35 ml의 아세토니트릴에 용해된 3.30 g의 트리플루오로메틸술폰이미드, CF₃SO₂NH₂를 천천히 첨가하였다. 생성된 황색 용액을 실온으로 가온하고, 1 시간 동안 교반하였다. 용매를 회전 증발기상에서 제거하고, 생성된 적색 고형물을 1 M의 수성 LiOH 100 ml에 용해하였다. 용매를 제거한 후, 200 ml의 디에틸 에테르를 첨가하였다. 생성된 현탁액을 1 시간 동안 교반하고, 여과하고, 에테르를 제거하여 목적 생성물로 확인된 5.4 g의 황색 고형물을 수득하였다. CH₂Cl₂로 황색 고형물을 환류하여 불순물을 제거하여 4.18 g의 연황색 분말 (59 % 수율)을 수득하였다. 이 제조된 연황색 분말의 NMR 데이터는 다음과 같다.

^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.83 (d, $J=9.4$ Hz), 7.56 (2H, d, $J=9.5\text{Hz}$), 6.80 (1H, dd, $J=17.7$, 11.0 Hz), 5.91 (1H, d, $J=17.5$ Hz), 5.38 (1H, d, $J=10.8$ Hz); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) δ -78.26 (s).

염 2. 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰닐 이미드 중합체

4.84 g의 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰닐 이미드를 150 ml의 탈이온수에 용해하였다. 100 mg의 암모늄 퍼설페이트를 첨가하고, 생성된 용액을 16 시간 동안 80 °C로 가열하였다. 용매를 제거하여 유리계 중합체를 제조하였다. 중합체의 유리 전이 온도 T_g 는 시차 주사 열량계 (DSC)로 측정하였을 때 약 250 °C였으며, 중량 평균 분자량 (Mw)은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하였을 때 약 800,000으로 측정되었다.

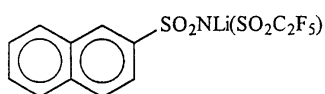
염 3. 리튬 페닐 트리플루오로메틸 비스-술폰닐 이미드



본 이미드는 스티레닐 술폰닐 클로라이드를 벤젠 술폰닐 클로라이드로 대체한 것을 제외하고는 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰닐 이미드를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

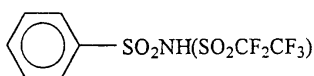
NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.87 (2H, m), 7.50 (3H, m); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) -78.21 (3F, s).

염 4. 나프틸 펜타플루오로에틸 비스-술폰닐 이미드



본 이미드는 스티레닐 술폰닐 클로라이드를 나프틸 술폰닐 클로라이드로 대체하고, 트리플루오로메틸 술폰아미드를 펜타플루오로에틸 술폰아미드로 대체한 것을 제외하고는 염 1의 경우에 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

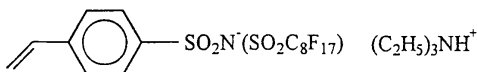
염 5. 페닐 펜타플루오로에틸 비스-술폰닐 이미드



본 이미드 산은 트리플루오로메틸술폰아미드를 펜타플루오로에틸술폰아미드, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ 로 대체한 것을 제외하고는 리튬 페닐 트리플루오로메틸 비스-술폰닐 이미드를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 황산으로 시료를 산성화하였다.

NMR: ^1H (D_2O , 400 MHz) δ 7.93 (2H, d), 7.67 (1H, m), 7.61 (2H, t); ^{19}F (D_2O , 376 MHz) -113.9, -76.0 (3F, s).

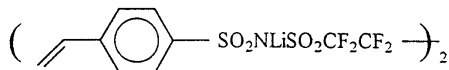
염 6. 트리에틸암모늄 스티레닐 퍼플루오로옥틸 비스-술폰닐 이미드



본 이미드는 트리플루오로메틸술폰아미드를 퍼플루오로옥틸술폰아미드 $C_8F_{17}SO_2NH_2$ 로 대체하고, LiOH로의 중화를 수행하지 않은 것을 제외하고는 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰일 이미드를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.81 (2H, d), 7.53 (2H, d), 6.80 (1H, dd), 5.9 (1H, d), 5.38 (1H, d), 3.05 (6H, q), 1.25 (9H, t); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) -80.3 (3F, s), -112.2 (2F, s), -119.5 (2F, s), -121.0 (6F, m), -121.9 (2F, s), -125.2 (2F, s).

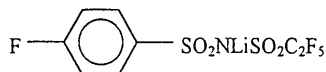
예 7. 리튬 스티레닐 1,4-퍼플루오로부틸렌 비스-술폰일 이미드



본 이미드는 트리플루오로메틸술폰아미드를 절반 몰랄농도 양의 1,4-퍼플루오로부틸렌디술폰아미드 $H_2NSO_2(CF_2)_4SO_2NH_2$ 로 대체한 것을 제외하고는 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰일 이미드를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 디술폰아미드는 $FSO_2(CF_2)_4SO_2F$ 를 암모니아로 아미드화하여 유도될 수 있으며, 이러한 제조 방법은 미국특허 제2,732,398호 (브리스 등)의 컬럼 6에 설명되어 있다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.81 (2H, d), 7.46 (2H, d), 6.80 (1H, dd), 5.90 (1H, d), 5.38 (1H, d); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) -112.2 (2F, br s), -119 (2F, br s).

예 8. 리튬 p-플루오로페닐 펜타플루오로에틸 비스-술폰일 이미드



본 이미드는 스티레닐 술폰일 클로라이드를 4-플루오로벤젠 술폰일 클로라이드로 대체하고, 트리플루오로메틸술폰아미드를 펜타플루오로에틸술폰아미드로 대체한 것을 제외하고는 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰일 이미드 (예 1)를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.89 (2H, m), 7.20 (2H, m); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) -78.23 (3F, s), -109.1 (1F, m).

예 9. 리튬(트리플루오로메틸술폰일)(아크릴일) 비스-이미드, $CH_2=CH-C(O)NLi(SO_2CF_3)_2$

74.5 g의 트리플루오로메틸술폰아미드를 1000 ml의 아세토니트릴에 용해하였다. 이 용액을 얼음 조 (0 °C)에서 질소하에 냉각하고, 교반하면서 54 g의 아크릴로일 클로라이드를 적가하였다. 202 g의 트리에틸아민을 유사한 방식으로 혼합물에 첨가하고, 반응물을 질소하에서 2 시간 동안 0 °C에서 교반하였다. 생성된 갈색 용액을 여과하고, 회전 증발기를 사용하여 여과물로부터 용매를 제거하고, 진공 라인을 사용하여 추가의 건조를 수행하였다. 건조 물질을 30 중량%의 탈이온수에 용해하고, 생성된 용액을 농축 HCl로 pH 1로 산성화하였다. 제조된 이미드 산을 디에틸에테르로 추출하고 진공하에서 주위온도에서 건조하였다. THF 중에 산을 용해하여 5 중량%의 용액을 형성함으로써 리튬 이온 교환을 수행하고, 상기 용액을 pH 7에 도달할 때 까지 (48 시간 후), 리튬 카보네이트 (4 당량)상에서 교반하였다. 불순물을 제거하기 위하여 여과하고, 여과물을 건조하여 목적의 생성물을 분리하였다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 6.15 (m, 2H), 5.58 (dd, J=8.2, 4.4, 1H) ppm; ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) δ -78.6 (s) ppm.

예 10. 리튬(트리플루오로메틸술폰일)(아크릴일) 비스-이미드 중합체

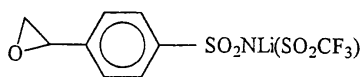
4.00 g의 리튬 (트리플루오로메틸술포닐)아크릴일 이미드 (염 9) 및 소량의 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 사슬 전달제를 20 g의 테트라히드로푸란 (THF)에 용해하였다. 이 용액을 N_2 로 탈기하고 35 mg의 AIBN (2,2'-아조비스 이소부티로니트릴)을 첨가하였다. 이 용액을 19 시간 동안 60 °C로 가열하여 중합반응을 완료하였다. 건조된 유리계 중합체의 유리전이 온도 T_g 는 약 220 °C (DSC)이었다.

염 11. 나트륨(퍼플루오로옥틸술포닐)(아크릴일) 이미드, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{NNa}(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})$

본 이미드는 트리플루오로메틸술포나미드를 퍼플루오로옥틸술포나미드로 대체하고, 리튬 카보네이트를 나트륨 카보네이트로 대체한 것을 제외하고는 리튬 (트리플루오로메틸술포닐) 아크릴일 이미드를 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 6.13 (2H, m), 6.58 (2H, dd, $J=9.8$, 1.5); ^{19}F (CD_3CN , 376 MHz) -80.2 (3F, s), -113.0 (2F, s), -119.5 (2F, s), -121.0 (6F, m), -121.9 (2F, s), 125.2 (2F, s).

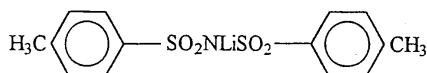
염 12. 리튬(1,2-에폭시에틸페닐)트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드



0.3 g의 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드를 20 ml의 디에틸 에테르에 용해하고, 생성된 용액을 0 °C로 냉각하였다. 이 용액에 0.50 g의 m-클로로퍼벤조산 (MCPBA)를 첨가하고, 이 용액을 주위 온도에서 54 시간 동안 교반하였다. 54 시간 후, 할당량의 NMR 분석은 반응이 약 1/2이 완료되었음을 나타내었다. 따라서, 추가의 0.65 g의 MCPBA를 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 추가 산화제와의 이러한 반응 후에, NMR 분석은 에폭시드로의 올레핀 산화가 완료되었음을 나타내었다.

NMR: ^1H (CD_3CN , 400 MHz) δ 7.82 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 3.86 (m, 1H), 3.06 (m, 1H), 2.80 (m, 1H) ppm.

염 13. 디옥틸 비스-술포닐 이미드



본 이미드는 톨루엔 술포닐 클로라이드를 톨릴술포나미드와 반응시켜 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 (염 1)을 제조하기 위하여 설명된 것과 기본적으로 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

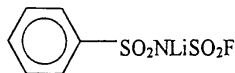
염 14. 리튬 옥틸 트리플루오로메틸 비스-술포닐이미드, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$

질소하에서, 건조된 250 ml의 둥근 바닥 플라스크의 무수 아세토니트릴 40 ml에 5.8 g의 트리플루오로메틸술포나미드를 용해하여 용액을 형성하였다. 얼음조에서, 교반하면서 용액의 온도를 0 °C로 저하시켰다. 주사기를 사용하여, 10 g의 1-옥탄술포닐클로라이드 (Aldrich Chem. Co.에서 시판)을 용액에 첨가하고, 이어서 부가 깔대기를 사용하여 11.9 g의 트리에틸아민을 적가하였다. 반응 혼합물을 질소하에서 1 시간 동안 0 °C에서, 그 후 실온에서 20 시간 동안 교반하였다. 생성된 트리에틸암모늄 반응 생성물을 여과하고, 그 후 용매 및 과량의 트리에틸아민을 회전 증발기를 사용하여 암황색 여과물로부터 제거하였다. 진공 라인에서 추가의 건조를 수행하였다.

1 M의 수성의 수산화리튬 200 ml에서 정제된 트리에틸암모늄 반응 생성물을 교반하여 리튬 염에 대한 상호교환 반응을 수행하였다. 진공으로 물을 제거하고, 상호교환 반응 혼합물로부터 디에틸 에테르로 고형의 리튬 염을 추출하였다. 증발법으로 에테르를 제거하고, 리튬 염을 진공하에서 건조하였다. 목적의 리튬 옥틸 트리플루오로메틸 비스-술포닐이미드 약 5.7 g (45 % 수율)을 모았다.

회수된 리튬 염을 100 ml의 0.5 M LiOH에 용해하고, 그 후 이 수용액을 90 ml의 2.5 M 수성 황산으로 산성화하여 정제하였다. 생성된 산성의 수용액을 디클로로메탄으로 세척하여 유기 가용성 불순물을 세척하였다. 산성의 수성 상으로부터 디에틸에테르로 산성화된 이미드를 추출하고, LiOH로 중화하여 상기 리튬 염으로 다시 전환시켰다.

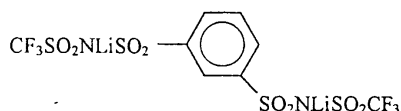
염 15. 페닐 플루오로 비스-술포닐 이미드



건조된 3구의 둥근 바닥 플라스크에서 벤젠 술포나미드 (16.0 g)을 50 ml의 무수 아세토니트릴에 용해하였다. 플라스크에 무수 아이스 콘덴서를 장착하고, 질소하에 두었다. 용액을 0 °C로 냉각하고, 트리에틸아민 (30.9 g)을 적가하였다. 용액을 다시 0 °C로 냉각하고, 술포릴 플루오라이드 (12.5 g)을 천천히 버블링시켰다. 대략 8 시간 동안 반응을 진행시키고, 임의의 미반응된 또는 과량의 술포릴 플루오라이드를 증발 제거하였다. 암갈색 반응 생성물을 여과하고, 용매를 제거하였다.

반응 생성물을 1 M의 수성의 수산화리튬 150 ml에 용해하고, 생성된 용액을 디클로로메탄으로 세척하여 리튬 염으로의 전환을 수행하였다. 진공으로 물을 제거하고, 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란 (2:1 부피비)로 리튬 염을 추출하였다. 최종적으로, 24 시간 동안 염을 디클로로메탄 상에서 교반하고, 여과하고, 건조하였다.

염 16.



본 이미드는 1 몰의 벤젠 1,3-디술포닐 클로라이드를 2 몰의 트리플루오로메틸 술포나미드와 반응시켜 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 (염 1)의 제조에서 설명된 것과 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

전해질에서의 염의 평가

<실시예 1 내지 7 및 비교예 C1 내지 C3>

실시예 1 내지 7에서, 다양한 무수 용매에 전해질 염을 용해하여 제조된 본 발명의 액체 전해질을 전도도 (mS/cm)에 관하여 평가하였다. 사용된 용매 (PC = 프로필렌 카보네이트, EC = 에틸렌 카보네이트, DMC = 디메틸 카보네이트, DME = 디메톡시에탄)는 모두 시약 등급으로 분자체를 사용하여 물이 30 ppm 미만이 되도록 건조하였고, 용매 혼합물은 모두 50/50 부피비였다. 염을 다양한 몰랄농도에서 평가하였다.

결과를 표 1에 제시하였다. 또한 전해질 분야에 공지된 염 (비교예 C1 내지 C3)에 대한 전도도도 제시하였다.

【표 1】

실시예	염	용매/혼합물	몰랄농도	전도도 (mS/cm)
1	C ₆ H ₅ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃ (염 3)	PC/DME	0.7	5.3
2	F-C ₆ H ₄ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃ (염 8)	PC/DME	0.6	5.8
3	C ₆ H ₅ SO ₂ NLiSO ₂ C ₂ F ₅ (염 5)	EC/DMC	1.0	3.0
4	C ₈ H ₁₇ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃ (염 14)	EC/DMC	1.0	2.0
5	C ₆ H ₅ SO ₂ NLiSO ₂ F (염 15)	EC/DMC	1.0	4.2
6	C ₁₀ H ₇ SO ₂ NLiSO ₂ C ₂ F ₅ (염 4)	EC/DMC	1.0	2.2
7	C ₆ H ₄ -1,3-(SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃) ₂ (염 16)	EC/DMC	0.5	2.9

C1	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (HQ-115)	PC/DME	1.0	12.0
C2	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (BET1)	EC/DMC	1.0	7.8
C3	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (염 13)	EC/DMC	0.4*	1.1
* 용매에서의 제한된 염 용해도				

표 1의 데이터는 본 발명의 염이 비록 그 퍼플루오르화 유사체와 같이 높지는 않을 지라도 액체 전해질에서 양호한 전도도를 나타냄을 보여준다. 그러나, 이들의 전도도 및 용해도는 비플루오르화 디톨릴 비스-술폰이미드에 비해 우수하다.

<실시예 8 내지 13 및 비교예 C4 내지 C5>

실시예 8 내지 13에서, 다양한 무수 용매에 전해질 염을 용해하여 제조된 본 발명의 액체 전해질을 알루미늄 전극에 대한 재부동태화 전위 (V)에 관하여 평가하였다. 사용된 용매 (PC = 프로필렌 카보네이트, EC = 에틸렌 카보네이트, DMC = 디메틸 카보네이트, DME = 디메톡시에탄)는 모두 시약 등급으로 분자체를 사용하여 물이 30 ppm 미만이 되도록 건조하였고, 용매 혼합물은 모두 50/50 부피비였다. 염을 다양한 몰랄농도에서 평가하였다.

결과를 표 2에 제시하였다.

[표 2]

실시예	염	용매/혼합물	몰랄농도	재부동태 전위 (V)
8	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (염 8)	EC/DMC	1.0	4.0
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (염 5)	EC/DMC	1.0	4.6
10	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (염 14)	EC/DMC	1.0	> 5
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{F}$ (염 15)	EC/DMC	1.0	3.35
12	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (염 4)	EC/DMC	1.0	4.75
13	$\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{SO}_2\text{NLiCF}_3)_2$ (염 16)	EC/DMC	0.5	> 5
C4	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ (HQ-115)	EC/DMC	1.0	3.7
C5	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ (BET1)	EC/DMC	1.0	4.4

표 2의 데이터는 혼합된 플루오로 화합물/탄화수소 이미드 염이 동일한 퍼플루오로알킬 사슬 길이를 갖는 그들의 퍼플루오로화된 대응물에 비해 알루미늄 전극에서 다소 더 높은 재부동태화 전위를 나타내는 것을 보여주며, 이는 알루미늄 전류 집전기에서 더 작은 부식이 일어남을 예견케 해준다.

<실시예 14>

실시예 14에서, 단량체 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술폰이미드 염 (염 1) 및 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)의 혼합물로 이루어지며, 혼합물에서 O:Li의 원자비가 10:1인 중합체 전해질을 함유하는 전지를 제작하였다. 중합체 전해질의 물리적 특성 및 전지의 전기화학적 특성을 측정하였다.

중합체 전해질을 제조하기 위하여, 0.0227 몰의 염 1을 100 ml의 CH_3CN 에 용해하였다. 이 용액에 10 g의 PEO (0.227 몰, 분자량 900,000, 위스콘신주의 밀워키 소재의 Aldrich Chemical Co.에서 시판)를 천천히 첨가하고, 생성된 혼합물을 고속 식품 혼합기에서 혼합하였다. 균일한 용액을 수득한 후, 용액을 실리콘 이형 라이너 상에 피복하고, 17 시간 동안 110 °C의 진공하에서 건조하였다. 연질의 고무계 물질이 제조되었으며, DSC 주사에 의하여 약 -23 °C의 T_g 및 약 53 °C의 T_m 을 갖는 것으로 나타났으며, 이는 다소의 PEO 결정이 잔류하는 것을 가리킨다.

건조된 피복물을 라이너로부터 제거하고, 건조 박스로 옮긴 후, 여기서 피복물로부터 환상의 조각을 잘라 5.06 cm^2 의 면적을 갖는 리튬 호일의 두 환상의 조각 사이의 단 위에 적층하여 전지를 형성하였다. 적층 단계 80 °C에서 2 분동안 진공을 적용하였다. 약 6 lb/in^2 (310 토르)의 압력하의 전지를 잘 밀봉된 알루미늄 전지 용기에 두고, 실험을 위하여 건조 박스로부터 전지 용기를 제거하였다. 전도도는 Schlumberger Model 1260 주파수 반응 분석기 (매사추세츠주의 빌레리카 소재의 Schlumberger에서 시판)가 구비된 PAR Model 270 정전위계/점류계 (뉴저지주 프린스턴 소재의 EG&G Princeton Applied Research사에서 시판)를 사용하여 측정하였다. 실온에서 측정된 전도도는 0.01 mS/cm 이었다.

<실시에 15>

실시에 15에서, 단량체 이미드 염 (염 1)을 중합체 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 염 (염 2)로 대체하고, O:Li의 원자비가 또한 10:1인 것을 제외하고는 실시예 14에서와 동일한 실험 절차를 반복하였다. 이 시기에 투명한 고무계 물질이 생성되었으며, 실시예 14의 고무계 물질에 비해 더욱 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 나타났다. 이 물질의 DSC 주사는 PEO에 기인한 T_m 은 없으며, 이는 중합체 이미드 염이 완전히 PEO 결정상으로 파괴되었음을 가리키며, T_g 는 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되었다. 실온에서 측정된 전도도는 0.002 mS/cm 이었다. 이러한 중합체 전해질의 양이온 전이가 (t^+) (즉, 양이온에 의하여 운반되는 전하의 비율)는 측정되지 않았지만, 다중 음이온의 이동성의 결핍으로 인해 t^+ 는 거의 일치할 것으로 기대된다 (비교를 위하여, 동일한 PEO에서 HQ-115에 대한 t^+ 는 단지 0.15로 측정되었다). 비교정된 음이온과의 다른 다중 전해질이 알려져 있지만, 이들 중 이러한 큰 붕괴 음이온을 갖는 것은 없는 것으로 생각된다.

<실시에 16>

실시에 16에서, 분자량 900,000의 PEO 대신에 분자량 100,000의 PEO (Aldrich Chemical Co.사 시판)를 사용하고, O:Li의 원자비가 또한 10:1인 것을 제외하고는 실시예 15에서와 동일한 실험 절차를 반복하였다. 30 °C에서 측정된 전도도는 0.002 mS/cm 이었다.

<실시에 17>

실시에 17에서, 중합체 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 염 (염 2) 대신에 리튬 페닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 (염 3)을 사용하고, O:Li의 원자비가 또한 10:1인 것을 제외하고는 실시예 16에서와 동일한 실험 절차를 반복하였다. 이 물질의 DSC 주사는 T_g 가 $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 T_m 이 $54 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 30 °C에서 측정된 전도도는 0.031 mS/cm 이었다.

<실시에 18>

실시에 18에서, PEO 대신에 문헌 (J. R. Craven et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 7 (1986), 81)에 설명된 절차에 따라 제조된 비결정성의 에틸렌 옥사이드/메틸렌 옥사이드 공중합체 (분자량 41,000)을 사용하고, O:Li의 원자비가 또한 10:1인 것을 제외하고는 실시예 15에서와 동일한 실험 절차를 반복하였다. 30 °C에서 측정된 전도도는 0.0086 mS/cm 이었다.

<실시에 19>

실시에 19에서, 중합체 리튬 트리플루오로메틸술포닐 아크릴일 비스-이미드 염 (염 10) 및 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) (분자량 900,000, Aldrich Chemical Co.사에서 시판)의 혼합물로 O:Li의 원자비가 15:1인 혼합물로 이루어지는 중합체 전해질이 함유된 전지를 제작하였다. 중합체 전해질의 물리적 특성 및 전지의 전기 특성을 측정하였다.

중합체 전해질을 제조하기 위하여, 0.619 g의 염 10 용액 (THF 중의 16.7 중량% - 염 10 제조 참조)을 CH_3CN 중의 10 중량% PEO (분자량 900,000, Aldrich Chemical Co.사에서 시판) 용액 3.128 g과 혼합하였다. 생성된 혼합물 소량을 5 mil (0.13 mm) 두께의 알루미늄 호일 조각 상에 두고 피복된 호일을 진공하에서 80 °C로 건조하였다. 건조된 중합체 전해질 피복물은 투명하고, 고무계였으며, 실시예 14의 고무계 물질에 비해 더욱 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 나타났다. 제거된 피복물의 DSC 주사는 PEO에 기인한 약 $66 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 T_m 을 나타냈으며, 이는 중합체 이미드 염이 PEO 결정상으로 완전히 파괴되지 않았음을 가리킨다. T_g 는 $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되었다.

이후, 피복물을 90 °C로 가열된 압반으로 압착하여 두고, 압착하여, 1.5 mil (0.04 mm) 두께의 투명한 전해질 필름을 제조하였다. 필름을 진공하에서 17 시간 동안 110 °C로 건조하고, 건조 박스로 옮겼다. 스테인레스 강철 전극을 전해질 필름의 표면에 두고 이 조립체를 약 6 lb/in² (토르)의 압력하의 잘 밀봉된 알루미늄 전지 용기 (5 × 6 cm의 직사각형)에 두었다. 건조 박스로부터 전지 용기를 제거하고, Schlumberger Model 1260 주파수 반응 분석기가 구비된 PAR Model 270 정전위계/검류계를 사용하여 전도도를 측정하였다. 실온에서 측정된 전도도는 0.00067 mS/cm이었으며, 60 °C에서는 0.01 mS/cm이었다.

<실시예 20>

실시예 20에서, PEO 대신에 비결정성의 에틸렌 옥사이드/메틸렌 옥사이드 공중합체 (분자량 41,000, 앞서 실시예 18의 설명에 따라 제조됨)을 사용하고, O:Li의 원자비가 또한 10:1인 것을 제외하고는 실시예 19에서와 동일한 실험 절차를 반복하였다. 이 중합체 전해질 피복물의 DSC 주사는 T_g가 -43 °C이며, T_m은 없는 것으로 나타났다. 25 °C에서 측정된 전도도는 0.002 mS/cm이고, 60 °C에서는 0.031 mS/cm이었다.

<실시예 21>

실시예 21에서, 중합체 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 염 (염 2)를 1:1 중량비로 프로필렌 카보네이트와 혼합하여 겔 전해질을 제조하였다. 이 중합체 전해질의 DSC 주사는 T_g가 -75.8 °C인 것을 나타내었다. 실시예 13에서의 설명대로 전지를 제작하였다. 30 °C에서 측정된 전도도는 0.128 mS/cm이었다.

<실시예 22>

실시예 22에서, 중합체 리튬 스티레닐 트리플루오로메틸 비스-술포닐 이미드 염 (염 2), 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 공중합체 (5:1 단위 (몰)비의 EO/PO, 분자량 1100, Polyscience Inc.사 시판), 및 프로필렌 카보네이트를 1.25/1.64/3.50의 중량비로 혼합하여 겔 전해질을 제조하였다. 이 중합체 전해질의 DSC 주사는 T_g가 -64 °C인 것을 나타내었다. 실시예 13에서 설명대로 전지를 제작하였다. 26 °C에서 측정된 전도도는 0.60 mS/cm이었다.

(57) 청구의 범위

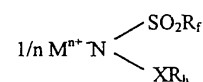
청구항 1.

(a) 하기 화학식 I, II, III 또는 IV의 이미드 염, 및

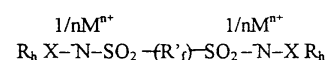
(b) 매트릭스 물질

을 포함하는 배터리 전해질.

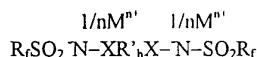
<화학식 I>



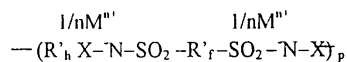
<화학식 II>



<화학식 III>



<화학식 IV>



식중, X는 SO₂ 또는 C(O)이고,

R_f는 불소원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기, 또는 탄소수 3 내지 12의 환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기에는 연쇄(catenary)의 헤테로원자가 개재될 수 있음)이며,

R'_f는 환식 잔기를 함유할 수 있으며, 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있는 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기이고,

R_h는 연쇄의 헤테로원자가 개재된 탄소수 2 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 탄소수 4 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 또는 지환족기, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 니트로, 할로, 트리플루오로메틸, 시아노 또는 반응성기로 치환된 또는 비치환된 방향족기, 및 반응성기로 이루어진 군에서 선택되며,

R'_h는 불소없는 2가의 유기기이며,

Mⁿ⁺는 n가의 양이온이고,

p는 반복 단위이다.

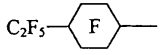
청구항 2.

제1항에 있어서, M이 금속 양이온, 암모늄 양이온 또는 양성자인 전해질.

청구항 3.

제1항에 있어서, R_f가 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기에는 질소, 산소 및 황에서 선택되는 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있음)인 전해질.

청구항 4.

제1항에 있어서, R_f가 CF₃⁻, C₂F₅⁻, C₄F₉⁻, C₈F₁₇⁻, (CF₃)₂NC₂F₄⁻, CF₃OC₂F₄⁻,  또는  인 전해질.

청구항 5.

제1항에 있어서, R'_f 가 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-(\text{CF}_2)_4-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 또는  인 전해질.

청구항 6.

제1항에 있어서, R_h 가 질소, 산소 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 헤테로원자에 의해 개재된 탄소수 2 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기인 전해질.

청구항 7.

제1항에 있어서, R_h 가 C_4H_9- , $\text{C}_6\text{H}_{13}-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}-$ 또는  인 전해질.

청구항 8.

제1항에 있어서, R_h 가 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ 인 전해질.

청구항 9.

제1항에 있어서, R_h 가 페닐, 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬, 할로, 니트로, 트리플루오로메틸 또는 시아노로 치환된 페닐인 전해질.

청구항 10.

제1항에 있어서, R_h 가 중합가능한 기로서 반응성기인 전해질.

청구항 11.

제10항에 있어서, 중합가능한 기가 올레핀계 불포화기, 에폭시드, 아제티딘기 또는 아지리딘기인 전해질.

청구항 12.

제11항에 있어서, 올레핀계 불포화기가 비닐, 알릴, 비닐벤질, 아크릴로일 및 메타크릴로일로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 전해질.

청구항 13.

제1항에 있어서, R_h 가 반응기로서 알콜, 아민, 이소시아네이트, 또는 디- 또는 트리-알콕시실릴기인 전해질.

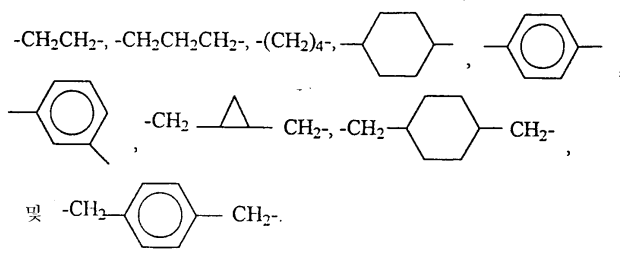
청구항 14.

제1항에 있어서, R'_h가 알킬렌, 시클로알킬알킬렌, 아릴렌 또는 아르알킬렌기인 전해질.

청구항 15.

제1항에 있어서,

R'_h가

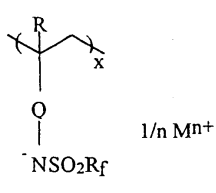


인 전해질.

청구항 16.

제1항에 있어서, 하기 화학식 VI의 중합체 염을 포함하는 전해질.

<화학식 VI>



식중,

x는 반복 단위를 나타내고,

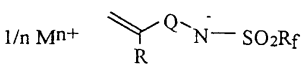
Q는 -C₆H₄SO₂- 또는 -C(O)-이고,

R은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기이다,

청구항 17.

제1항에 있어서, 하기 화학식 VII의 염을 포함하는 전해질.

<화학식 VII>



식중,

Q는 $-C_6H_4SO_2-$ 또는 $-C(O)-$ 이고,

R은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸기이다.

청구항 18.

제1항에 있어서, 통상의 전도성 염을 더 포함하는 전해질.

청구항 19.

제1항에 있어서, 매트릭스 물질에서의 총 염 농도가 약 0.1 내지 약 2.0 M인 전해질.

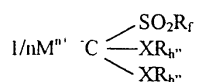
청구항 20.

(a) 하기 화학식 V의 메티드 염, 및

(b) 매트릭스 물질

을 포함하는 배터리 전해질.

<화학식 V>



식중, X는 SO_2 또는 $C(O)$ 이고,

R_f 는 불소원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기, 또는 탄소수 3 내지 12의 환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기에는 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있음)이며,

두 $R_{h''}$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 탄소수 3 내지 12의 지환족기 (여기서, 지방족 또는 지환족에서의 탄소사슬에는 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있음), 탄소수 1 내지 4의 알킬, 니트로, 할로, 트리플루오로메틸, 시아노 또는 반응성기로 치환된 또는 비치환된 방향족 또는 방향족 알킬기 (여기서, 알킬기는 탄소수 1 내지 4임), 반응성기이거나, 또는 $R_{h''}$ 들이 함께 연결되는 경우 $R_{h''}$ 는 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기, 또는 페닐렌기의 1, 2 또는 1, 3 위치에서 X 기에 연결된 페닐렌기이며,

M^{n+} 는 n가의 양이온이다.

청구항 21.

제20항에 있어서, M이 금속 양이온, 암모늄 양이온 또는 양성자인 전해질.

청구항 22.

제20항에 있어서, R_f 가 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 비환식 퍼플루오로알킬기 (여기서, 퍼플루오로알킬기에는 질소, 산소 및 황에서 선택된 연쇄의 헤테로원자가 개재될 수 있음)인 전해질.

청구항 23.

제20항에 있어서, R_f 가 CF_3- , C_2F_5- , C_4F_9- , $C_8F_{17}-$, $(CF_3)_2NC_2F_4-$, $CF_3OC_2F_4-$, 또는 인 전해질.

청구항 24.

제20항에 있어서, R_h 가 C_4H_9- , $C_6H_{13}-$ 또는 $C_8H_{17}-$ 인 전해질.

청구항 25.

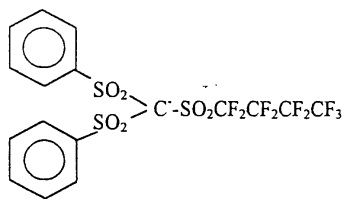
제20항에 있어서, R_h 가 $CH_3OCH_2CH_2-$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 또는 $(CH_3)_2NCH_2CH_2-$ 인 전해질.

청구항 26.

제18항에 있어서, R_h 가 페닐이고, X가 SO_2 인 전해질.

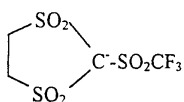
청구항 27.

제26항에 있어서, 하기 식의 음이온을 갖는 이미드 염을 포함하는 전해질.



청구항 28.

제20항에 있어서, 하기 식의 음이온을 갖는 이미드 염을 포함하는 전해질.



청구항 29.

제20항에 있어서, 통상의 전도성 염을 더 포함하는 전해질.

청구항 30.

제20항에 있어서, 매트릭스 물질에서의 총 염 농도가 약 0.1 내지 약 2.0 M인 전해질.

청구항 31.

하나 이상의 캐소드,

하나 이상의 애노드, 및

제1항에 따른 전해질

을 포함하는 배터리.

청구항 32.

하나 이상의 캐소드,

하나 이상의 애노드, 및

제20항에 따른 전해질

을 포함하는 배터리.