



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월02일
(11) 등록번호 10-1347015
(24) 등록일자 2013년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2008-7005605

(22) 출원일자(국제) 2006년08월21일

심사청구일자 2011년06월27일

(85) 번역문제출일자 2008년03월07일

(65) 공개번호 10-2008-0042119

(43) 공개일자 2008년05월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/032439

(87) 국제공개번호 WO 2007/030297

국제공개일자 2007년03월15일

(30) 우선권주장

11/381,862 2006년05월05일 미국(US)

60/715,291 2005년09월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP09097627 A*

WO2005060434 A1

JP평성10050343 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

코스텔로, 마이클 지.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

폴린, 리차드 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

세가와, 하루끼

일본 158-8583 도쿄도 세따가야꾸 다마가와다이 2조메 33-1

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 전해질 조성물

(57) 요약

전해질 조성물은 (a) 2개의 말단 플루오로알킬 기와 하나의 치환되거나 비치환된 개재 옥시메틸렌 기를 포함하는 하나 이상의 하이드로플루오로에테르 화합물을 함유하는 용매 조성물 - 여기서, 각각의 플루오로알킬 기는 단지 하나의 수소 원자, 및 선택적으로 하나 이상의 카테나형 (즉, 사슬형) 헤테로원자를 포함하되, 단, 옥시메틸렌 기가 비치환될 때, 말단 플루오로알킬 기들 중 하나 이상은 분지되고/되거나 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함함 - 과, (b) 적어도 하나의 전해질 염을 함유한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 2개의 말단 플루오로알킬 기와 하나의 치환되거나 비치환된 개재 옥시메틸렌 기를 포함하는 하나 이상의 하이드로플루오로에테르 화합물을 포함하는 용매 조성물 - 여기서, 각각의 상기 플루오로알킬 기는 단지 하나의 수소 원자를 포함하고, 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있으며, 단, 상기 옥시메틸렌 기가 비치환될 때, 상기 말단 플루오로알킬 기들 중 하나 이상은 분지형이거나 하나 이상의 상기 카테나형 헤테로원자를 포함하거나 또는 분지형이면서 하나 이상의 상기 카테나형 헤테로 원자를 포함함 - 과,

(b) 적어도 하나의 전해질 염을 포함하며

상기 하이드로플루오로에테르 화합물이 하기 화학식 I로 나타내어지는 부류 중 하나인 조성물:

[화학식 I]



- 여기서, 각각의 R_f' 은 불소 원자 또는 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖고 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 함유할 수 있는 퍼플루오로알킬 기이고; 각각의 R_f'' 는 독립적으로 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖고 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 함유할 수 있는 퍼플루오로알킬 기이고; R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소 원자, 또는 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖고 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 함유할 수 있는 알킬기, 또는 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖고 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 함유할 수 있는 플루오로알킬 기임 - .

청구항 2

삭제

청구항 3

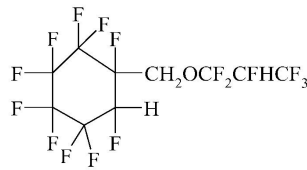
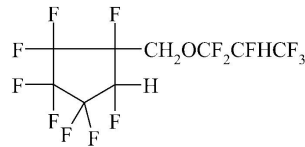
삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물은



$C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$, $CF_3CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$, $CF_3CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$,
 $CF_3CF_2CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_4F_9$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$, $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$,
 $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$,
 $CF_3CFHCFC_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $[CF_3CFHCFC_2OCH(CF_2CFHCF_3)]_2CH_2$,
 $CF_3CFHCFC_2OCH_2CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$, $C_4F_9CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$,
 $CH_3C(OCF_2CFHCF_3)(CF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CH_3CH(OCF_2CFHCF_3)CH(OCF_2CFHCF_3)CF_2CFHCF_3$,



$CF_3CFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CF_2H$, $HC_2F_4CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전해질 염이 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 약하게 배위하는 음이온을 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전해질 염이 불소-함유 무기 음이온; ClO_4^- ; HSO_4^- ; $H_2PO_4^-$; 알칸, 아릴 및 알크아릴 설포네이트; 불소-함유 및 비플루오르화된 테트라아릴보레이트; 카르보란 음이온; 할로젠-, 알킬-, 또는 할로알킬-치환된 카르보란 음이온; 및 불소-함유 유기 음이온으로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전해질 염이 리튬 염인 조성물.

청구항 8

(a) (i) 하기 화학식 I로 나타내어지는 적어도 하나의 하이드로플루오로에테르 화합물:

[화학식 I]



- 여기서, 각각의 R_f' 은 독립적으로 불소 원자, 또는 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖는 퍼플루오로알킬기이고; 각각의 R_f'' 는 독립적으로 선형, 분지형 및 사이클릭형으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 갖고 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 함유할 수 있는 퍼플루오로알킬 기이고; p는 2 내지 10의 정수이며; R_1 은 수소, 또는 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고; R_2 는 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기임 - ; 및

(ii) 상기 적어도 하나의 하이드로플루오로에테르 화합물과 상이한 적어도 하나의 유기 또는 불소-함유 전해질 용매를 포함하는 용매 조성물과;

(b) 불소-함유 음이온을 포함하는 적어도 하나의 리튬 전해질 염을 포함하는 조성물.

청구항 9

양극, 음극 및 제1항에 따른 조성물을 포함하는 배터리.

청구항 10

제9항에 있어서, 양극이 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ - 여기서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, 및 $0 \leq d \leq 1$ - 인 배터리.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

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

명세서

[0001] 우선권에 대한 진술

[0002] 본 출원은 2005년 9월 8일자로 출원된 미국 가특허출원 제60/715291호 및 2006년 5월 5일자로 출원된 미국 특허출원 제11/381,862호의 우선권을 주장하며, 이들의 내용은 본 명세서에 참고로 포함되어 있다.

기술분야

[0003] 본 발명은 적어도 하나의 부분적으로-플루오르화된 화합물 및 적어도 하나의 전해질 염을 함유하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 다른 태양에서, 본 발명은 또한 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치 및 전기화학 장치를 포함하는 용품에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 전자 장치의 급속한 발전은 연료 전지, 커패시터, 전기변색 창(electrochromic window), 및 배터리 시스템과 같은 전기화학 장치에 대한 시장의 요구를 증가시켰다. 특히 배터리 시스템에 대한 요구에 응답하여, 실용적인 재충전식 리튬 배터리가 활발하게 연구되고 있다. 이들 시스템은 전형적으로 리튬 금속, 리튬화 탄소(lithiated carbon) 또는 리튬 합금을 음극(애노드)으로 사용하는 것에 기초한다.

[0005] 리튬 배터리는 하나 이상의 리튬 전기화학 전지로부터 제조된다. 그러한 전지는 전기적으로 분리되어 이격된 양극 및 음극 사이에 개재된 비수성 리튬 이온-전도성 전해질 조성물로 구성되었다. 전해질 조성물은 전형적으로 비수성 비양성자성(aprotic) 유기 전해질 용매(흔히 용매 혼합물) 중의 리튬 전해질 염의 액체 용액이다.

[0006] 재충전식 리튬 배터리를 위한 전해질 용매의 선택은 최적 배터리 성능에 있어 결정적이며 여러가지 다양한 인자

들을 포함한다. 그러나, 대규모 상업적 응용에 있어서는, 장기간의 안정성, 이온 전도성, 안전성 및 습윤 능력(wetting capability)이 가장 중용한 선택 인자인 경향이 있다.

[0007] 장기간의 안정성을 위해서는 전해질 용매가 배터리의 작동 온도 및 전압 범위에 걸쳐서 본질적으로 안정할 필요가 있으며, 또한 전극 재료와 반응하지 않거나 우수한 이온 전도성을 가진 보호막(passivating film)을 효과적으로 형성할 필요가 있다. 이온 전도성을 위해서는 리튬 전해질 염을 효과적으로 용해하고 리튬 이온의 이동을 용이하게 하는 전해질 용매가 필요하다. 안정성의 관점에서, 낮은 휘발성, 낮은 인화성, 낮은 가연성, 및 낮은 독성의 특성들이 모두 매우 바람직하다. 또한, 신속한 배터리 제조를 용이하게 하고 배터리 성능을 최적화하기 위하여, 배터리의 전극 및 분리기(separator)가 전해질 용매에 의해서 신속히 그리고 완전하게 습윤되는 것이 바람직하다.

[0008] 비양성자성 액체 유기 화합물이 리튬 배터리에 가장 일반적으로 사용되고 있는 전해질 용매였다. 흔히, 에테르 또는 탄산 에스테르(카르보네이트)와 같은 화합물들이 사용되었는데, 이는 이러한 화합물들이 Li^+/Li 에 대해 약 4.4 V 미만에서 작동하는 양극에서의 산화 안정성, 리튬-함유 음극과의 낮은 반응성, 및 리튬 이온과의 열역학적으로 유리한 상호작용(이는 전해질 조성물에서 전해질 염의 음이온 및 리튬 양이온의 높은 분해도로써 입증된다)이라는 바람직한 특성을 전형적으로 공유하기 때문이다.

[0009] 리튬 배터리용인 가장 일반적으로 사용되는 비양성자성 유기 전해질 용매는 사이클릭 에스테르(예를 들어, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, γ -부티로락톤), 선형 에스테르, 사이클릭 에테르(예를 들어, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 1,3-다이옥솔란), 선형 에테르(예를 들어, 1,2-다이메톡시에탄), 아미드, 및 설폭사이드를 포함한다. 전해질 조성물의 특성(전도성, 점성 등) 및 리튬에 대한 이의 반응성이 종종 최적 성능을 제공하도록 '맞춤질(tailored)' 수 있기 때문에, 혼합된 용매가 때때로 바람직하다.

[0010] 카르복실산 에스테르, 설폭사이드, 설펜 및 설펜아미드와 같은 덜 전통적인 용매가 성공 정도를 달리하며 전해질 용매로서 사용되고 있다. 설펜은 실온에서 전형적으로 고체이다. 그러나, 테트라메틸렌 설펜(설포란) 및 에틸 메틸 설펜과 같은 설펜이 전해질 용매로서 사용되고 있다. 용융점이 107°C인 다이메틸설펜이 또한 사용되고 있으나, 그 유용성은 승온에서(즉, 초과시 전해질 조성물이 액체 상태로 유지될 수 있는 온도에서) 작동하는 배터리로 제한되고 있다.

[0011] 종래의 리튬 배터리 전해질 용매들의 사용에 있어서의 단점들은 일반적으로 이들의 낮은 끓는점 및 높은 인화성 또는 가연성과 관련된다. 사이클릭 카르보네이트 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트와 같은 몇몇 용매들은 200°C 초과인 끓는점을 갖는다. 그러나, 많은 전해질 용매가 실질적으로 더 낮은 끓는점을 가지며 38°C(100°F)미만의 인화점을 갖는다. 완전히 또는 부분적으로 충전된 배터리가, 예를 들어, 단락(short circuit)으로 인한 급방전을 겪게 되는 치명적인 고장 시에, 그러한 휘발성 용매들이 점화될 수 있다. 또한, 휘발성 용매들은 전해질 조성물의 제조 및 보관시 뿐만 아니라 제조 공정 동안에 조성물을 배터리에 첨가할 때에도 어려움을 나타낸다. 몇몇 종래의 전해질 용매들의 다른 통상의 문제점은 이들이 종종 배터리 구성요소들을 자발적으로 습윤시킬 수 없을 정도로 너무 높은 표면 에너지를 가진다는 것이다.

[0012] 발명의 개요

[0013] 따라서, 본 발명자들은 (종래의 용매들에 비하여) 감소된 휘발성, 인화성 및 가연성을 가지면서, 여전히 효과적으로 전해질 염을 용해하여, 전기화학 장치 구성요소들을 적절히 습윤시키고 작동 온도 범위에 걸쳐서 적당한 이온 전도성을 나타내는 안정한 전해질 조성물을 형성하는 전해질 용매에 대한 당업계에서의 요구가 여전히 남아있음을 인식하고 있다.

[0014] 간단히 말해서, 일 태양에서, 본 발명은 부분적으로-플루오르화된 에테르 화합물을 함유하는 전해질 조성물을 제공한다. 전해질 조성물은 (a) 2개의 말단 플루오로알킬 기와 하나의 치환되거나 비치환된 개재 옥시메틸렌기를 포함하는 하나 이상의 하이드로플루오로에테르 화합물을 함유하는 용매 조성물 - 여기서, 각각의 플루오로알킬 기는 단지 하나의 수소 원자, 및 선택적으로 하나 이상의 카테나형(catenated) (즉, 사슬형) 헤테로원자를 포함하되, 단, 하이드로플루오로에테르 화합물의 옥시메틸렌 기가 비치환될 때 (즉, 어떠한 탄소-결합된 수소 원자도 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 알킬 또는 플루오로알킬 기로 대체되지 않음) 말단 플루오로알킬 기들 중 하나 이상은 분지되고/되거나 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함함 - 과,

[0015] (b) 적어도 하나의 전해질 염을 함유한다.

[0016] 전해질 염은 바람직하게 불소-함유 음이온을 포함하는 리튬 염이다. 전술한 신규의 하이드로플루오로에테르 화

합물들 중 적어도 몇몇은 놀랍도록 높은 끓는점 및 낮은 휘발성을 가지며, 따라서, 일반적으로, 종래의 전해질 용매보다 덜 인화성이거나 덜 가연성이라는 것을 알아내었다. 그럼에도 본 화합물을 함유하는 용매 조성물은 매우 효과적으로 전해질 염을 용해하여, 전기화학 장치 구성요소들(예를 들어, 분리기)을 적절히 습윤시키고 작동 온도 범위(예를 들어, 특정 응용을 위한 전력 요건에 따라, 약 20℃ 내지 약 80℃ 또는 훨씬 더 높음)에 걸쳐서 전기화학 장치에 사용하기에 적당한 이온 전도성을 나타내는 전해질 조성물을 제공한다. 본 용매 조성물(및 용매 조성물을 함유하는 전해질 조성물)은 또한 하이드로플루오로에테르 화합물의 낮은 휘발성, 인화성 및/또는 가연성으로 인하여, 몇몇 종래의 재료에서보다 보관 및 취급시 존재하는 어려움이 더 적을 수 있다.

[0017] 하이드로플루오로에테르 화합물들 중 적어도 몇몇은 고온 배터리(예를 들어, 약 60℃ 초과와 온도에서 기능하도록 설계된 배터리)에 사용하기에 특히 적합하다. 그러한 배터리에서, 본 화합물을 함유하는 전해질 조성물은 적당한 전도성을 나타낼 수 있음과 동시에, 치명적인 배터리 고장시에 몇몇 종래의 전해질 조성물보다 점화되는 경향이 적다.

[0018] 따라서, 하이드로플루오로에테르 화합물을 함유하는 적어도 몇몇의 용매 조성물은(종래의 용매들에 비하여) 감소된 휘발성, 인화성 및 가연성을 가지며, 여전히 효과적으로 전해질 염을 용해하여, 전기화학 장치 구성요소들을 적절히 습윤시키고 작동 온도 범위에 걸쳐서 적당한 이온 전도성을 나타내는 안정한 전해질 조성물을 형성하는 전해질 용매에 대한 당업계에서의 요구를 충족시킨다.

[0019] 다른 태양에서, 본 발명은 또한 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치(바람직하게는, 배터리); 및 전기화학 장치를 포함하는 용품을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0026] 정의

[0027] 하기에 본 특허 출원에서 사용된 용어들 중 몇몇의 정의를 제공한다.

[0028] "부가 가능한" (플루오로카본 알코올에 관하여)은 탄소-결합된 불소가 하이드록실 기와 충분히 떨어져 있어 출발 화합물과의 부가 반응이 일어날 수 있게 하는 알코올을 의미하며;

[0029] "카테나형 헤테로원자"는 탄소쇄 내의 탄소 원자에 결합되어 탄소-헤테로원자-탄소 쇄를 형성하는 탄소 이외의 원자 (예를 들면, 산소, 질소 또는 황)를 의미하며;

[0030] "플루오로-"(예를 들어, "플루오로알킬렌" 또는 "플루오로알킬" 또는 "플루오로카본"의 경우에서와 같은 기 또는 부분에 관해서) 또는 "플루오르화"는 단지 부분적으로 플루오르화되어 탄소 결합된 하나 이상의 수소 원자가 존재하는 것을 의미하며;

[0031] "일작용성" 또는 "다작용성" (알코올에 관하여)은 알코올이 각각 단지 하나의 하이드록실 기 또는 2개 이상의 하이드록실 기를 포함함을 의미하며;

[0032] "통상 액체"는 주위 조건의 온도 및 압력 하에 (예를 들어, 약 20℃ 및 약 0.1 MPa(1 기압에서)) 액체인 것을 의미하며;

[0033] "퍼플루오로-" (예를 들면, "퍼플루오로알킬렌" 또는 "퍼플루오로알킬" 또는 "퍼플루오로카본"의 경우에서와 같은 기 또는 부분에 관하여) 또는 "퍼플루오르화"는 완전히 플루오르화되어, 달리 지시될 수도 있는 경우를 제외하고는, 불소로 대체가능한 탄소 결합된 수소 원자가 전혀 존재하지 않음을 의미하며;

[0034] "치환된" (기 또는 부분에 관하여)은 탄소 결합된 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 알킬 또는 플루오로알킬 기로 대체됨을 의미한다.

[0035] 하이드로플루오로에테르 화합물

[0036] 본 발명의 전해질 조성물에 사용되는 화합물은 2개의 말단 플루오로알킬 기 및 하나의 치환되거나 비치환된 개재 옥시메틸렌 기($-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{O}-$ - 여기서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소 또는 하기에 정의된 치환기임 -)를 포함하며, 여기서, 각각의 플루오로알킬 기는 단지 하나의 수소 원자 (예를 들어, 모노플루오로메틸렌 또는 다이플루오로메틸 부분의 일부로서), 및 선택적으로 하나 이상의 카테나형 (즉, 사슬형) 헤테로원자를 포함하되, 단, 하이드로플루오로에테르 화합물의 옥시메틸렌 기가 비치환될 때 (즉, 어떠한 탄소-결합된 수소 원자도 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 알킬 또는 플루오로알킬 기로 대체되지 않음) 말단 플루오로알킬 기 중 하나 이상은 분지되거나 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하거나, 또는 분지되기도 하고

하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하기도 한다. 플루오로알킬기의 수소 원자는 바람직하게는 모노플루오로메틸렌 부분의 일부이다.

[0037] 본 화합물의 한 부류는 하기 화학식 I에 의해서 나타내어질 수 있는 것이다:

화학식 I

[0038] $R_f'-CF(CFH-R_f'')-CR_1R_2-O-CF(R_f')-CFH-R_f'''$

[0039] 여기서, 각각의 R_f' 및 R_f''' 은 독립적으로 불소 원자 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합이며 선택적으로 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 퍼플루오로알킬기이고; 각각의 R_f'' 은 독립적으로 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합이며 선택적으로 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 퍼플루오로알킬기이고; R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소 원자, 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합이고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 알킬기, 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합이고 선택적으로 적어도 하나의 카테나형 헤테로원자를 포함하는 플루오로알킬기이다. 바람직하게는, R_1 은 수소, 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합인 알킬기이고; R_2 는 수소, 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합인 알킬기이거나, 또는 화학식 $-(CR_1R_3)_n-O-CF(R_f')-CFH-R_f''$ - 여기서, R_3 은 수소, 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합인 알킬기임 - 으로 나타내어질 수 있는 부분이거나, 화학식 $-CF(R_f')-CFH-R_f'''$ 으로 나타내어질 수 있는 부분이고, n 은 1 내지 약 8의 정수이다. 더 바람직하게는, R_1 은 수소 또는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합인 알킬기이고; R_2 는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 그 조합인 알킬 기이다. 가장 바람직하게는, R_1 은 수소 또는 탄소 원자수가 최대 약 3인 알킬 기 (바람직하게는, 알킬 기는 메틸 기임)이고, R_2 는 탄소 원자수가 최대 약 3인 알킬 기 (바람직하게는, 메틸 기)이다. 바람직하게는, 각각의 R_f' 는 독립적으로 불소 또는 C_3F_7- 이고(더욱 바람직하게는, 불소); 각각의 R_f'' 은 독립적으로 C_3F_7O- , C_4F_9O- , $C_3F_7OC_3F_6O-$, $CF_3OC_3F_6O-$ 및 CF_3- 로부터 선택되며(더욱 바람직하게는, CF_3-); R_f''' 은 불소 또는 C_3F_7O- , C_4F_9O- , $C_3F_7OC_3F_6O-$, $CF_3OC_3F_6O-$ 및 CF_3- 로부터 선택된다(더욱 바람직하게는, R_f''' 은 C_3F_7O- , C_4F_9O- , $C_3F_7OC_3F_6O-$, $CF_3OC_3F_6O-$, 또는 CF_3-).

[0040] 본 화합물의 다른 부류는 하기 화학식 II에 의해서 나타내어질 수 있다:

화학식 II

[0041] $H(CF_2)_p-CR_1R_2-O-CF(R_f')-CFH-R_f'$

[0042] 여기서, p 는 2 내지 약 10의 정수이고; R_1 , R_2 및 R_f' 는 화학식 I에 대하여 앞서 정의된 바와 같다.

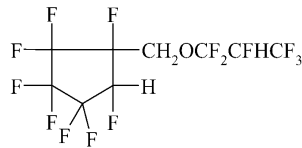
[0043] 하이드로플루오로에테르 화합물의 대표적인 예에는 하기가 포함된다:

[0044]

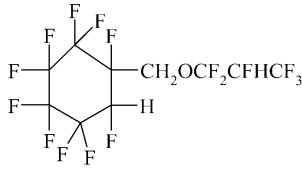
$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,	$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$,
$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$,	$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$,
$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF(CF_3)_2$,	$CF_3CFHCF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)_2$,	$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$,	$CF_3CFHCF_2CH_2OCF(CF_3)CFHC_2F_5$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$,
$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$,
$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$,
$CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF(CF_3)_2$,	$CF_3CFH[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFCF(CF_3)_2$,	$CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$,
$CF_3CF_2CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_3$,	$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF(CF_3)CFHC_2F_5$,	$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$,
$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,	$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_3$,
$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$,	$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_4F_9$,	$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$,
$CF_3CF[C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$,	$CF_3CF_2CF[C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3]CFHCF_3$,	$C_3F_7OCFHC_2CH_2OCF_2CFHCF_3$,
$C_3F_7OCFHC_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$,	$C_3F_7OCFHC_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,	$C_3F_7OCFHC_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$,

$C_3F_7OCFHCFC_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$,
 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$, $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$, $CF_3CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$, $CF_3CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$,
 $CF_3CF_2CF(CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_3$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_4F_9$, $C_3F_7OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$, $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF(CF_3)_2$,
 $CF_3CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_2CF_3$, $CF_3CF_2CF(C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7)CFHCF_3$,
 $CF_3CFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $[CF_3CFHCF_2OCH(CF_2CFHCF_3)]_2CH_2$,
 $CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$, $C_4F_9CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$,
 $CH_3C(OCF_2CFHCF_3)(CF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CH_3CH(OCF_2CFHCF_3)CH(OCF_2CFHCF_3)CF_2CFHCF_3$,

[0045]



[0046]



[0047] $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CF_2H$, $HC_2F_4CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 등 및 그 혼합물.

[0048] 바람직한 하이드로플루오로에테르 화합물은

[0049]
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$, $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$, $C_3F_7OCFHCFC_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$,
 $CF_3CFH[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFCF(CF_3)_2$, $CF_3CFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$,
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$, $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF(CF_3)_2$, $CF_3CFHCF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)_2$,
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$, $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF(CF_3)_2$, $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$,
 $CF_3CF_2CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_3$, $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHOC_3F_7$,
 $C_3F_7OCFHCFC_2CH_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHCFC_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$, $CF_3CFHCF_2OCH_2CH_2CH(CF_2CFHCF_3)OCF_2CFHCF_3$ 및 이
 들의 혼합물들을 포함하며; $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$, $CF_3CFH[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFCF(CF_3)_2$,
 $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF_2CF_3$, $CF_3CFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_2OCF_2CFHCF_3$, 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0050] 하이드로플루오로에테르 화합물은 소수성이고 이들의 퍼플루오에테르 유사체보다 덜 소수성이고, 상대적으로 화학적으로 비반응성이고, 열안정성, 수분용성이고 통상 액체 (예를 들면, 20℃에서)이고, 고수율로, 고순도로, 광범위한 분자량으로 제조될 수 있다. 이들의 탄소-수소 공유 결합은 일반적으로 대기 광산화에 의해 분해가능하며, 따라서 이 화합물이 환경적으로 허용가능하거나 적합해지도록 한다.

[0051] 또한, 하이드로플루오로에테르 화합물들은 이들이 배터리 전해질 용매로서 사용하기에 적합하게 되도록 하는 특성들을 나타낸다. 예를 들어, 본 화합물은 일반적으로 높은 인화점; 낮은 점도; 상응하는 퍼플루오르화된 용매와 비교하여 종래의 배터리 전해질 용매와의 보다 큰 혼화성; 적어도 종래의 전해질 용매(들)와 혼합시에, 불소 함유 전해질 염을 용해시킬 수 있는 적당한 능력; 및 금속 리튬에 대한 높은 안정성을 가진다.

[0052] 하이드로플루오로에테르 화합물의 제조

- [0053] 하이드로플루오로에테르 화합물은, 하나 이상의 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르 출발 화합물 및 하나 이상의 탄화수소 또는 부가 가능한 플루오로카본 알코올의 자유 라디칼 부가를 먼저 수행함으로써 제조할 수 있다. 이것에 의해 하나 이상의 플루오로알코올 중간체가 형성된다. 이어서 플루오로알코올 중간체를 하나 이상의 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르 피니싱 화합물 (이는 제1 부가 반응에 사용되는 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르와 동일하거나 상이할 수 있음)에 음이온적으로 부가하여 하나 이상의 하이드로플루오로에테르 화합물을 형성시킬 수 있다. 대안적으로, 알코올이 다작용성일 때, 부가 반응 유형은 역으로 될 수 있는데, 제1 부가는 음이온 부가이고 제2 부가는 자유 라디칼 부가이다. 그와 같이, 상기 단계들의 순서는 비제한적이고, 이는 변경시켜 원하는 화학 조성물을 생성시킬 수 있다.
- [0054] 본 발명의 제조 방법을 수행하는 데 유용한 퍼플루오로올레핀은 올레핀 이중 결합의 탄소 원자들 중 하나에 결합된 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 것을 포함한다. 유용한 퍼플루오로비닐 에테르는 말단 다이플루오로메틸렌 기를 올레핀 이중 결합의 일부분으로서 보유하는 것을 포함한다. 이러한 퍼플루오로올레핀 및 퍼플루오로비닐 에테르는 (퍼플루오로비닐 에테르의 에테르 산소에 더하여) 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 추가로 포함할 수 있다.
- [0055] 퍼플루오로올레핀 출발 화합물은 당업계에 잘 알려진 다양한 임의의 표준 합성 절차에 의해 제조될 수 있다. 퍼플루오로비닐 에테르 출발 화합물은 퍼플루오르화 아실 플루오라이드 또는 퍼플루오르화 케톤을 헥사플루오로프로필렌 옥사이드(HFPO)와 반응시켜 중간체인 분지형 아실 플루오라이드 부가물을 형성시킴으로써 제조할 수 있다. 이 부가물은 이어서 염기와 반응시켜 중간체인 카르복실산 염을 형성시키고, 이는 이어서 승온에서 (선택적으로, 불활성 용매의 존재 하에) 탈카복실화할 수 있다. 몇몇 퍼플루오로올레핀 및 퍼플루오로비닐 에테르 (예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2$, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, 퍼플루오로사이클로부텐, 퍼플루오로사이클로펜텐, 및 퍼플루오로사이클로헥센)는 또한 (예를 들어, 신퀘스트(Synquest) 또는 아폴로 사이언티픽, 리미티드(Apollo Scientific, Ltd.)로부터) 상업적으로 입수가능하다.
- [0056] 하이드로플루오로에테르 화합물을 제조하는 데 유용한 퍼플루오로올레핀의 대표적인 예로는 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2$, 퍼플루오로사이클로펜텐, 퍼플루오로사이클로부텐, 퍼플루오로사이클로헥센 등과 이들의 혼합물이 포함된다. (원할 경우, 출발 화합물들의 혼합물 및/또는 피니싱 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있지만, 정제를 필요로 할 수 있는 생성물 혼합물들이 생성됨으로 인해 혼합물들은 일반적으로 덜 바람직하다.) 바람직한 퍼플루오로올레핀으로는 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2$ 및 그 혼합물이 포함된다. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, 및 그 혼합물이 더욱 바람직하다.
- [0057] 하이드로플루오로에테르 화합물을 제조하는 데 유용한 퍼플루오로비닐 에테르의 대표적인 예로는 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 등과 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 퍼플루오로비닐 에테르는 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 및 그 혼합물을 포함한다. $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ 및 그 혼합물이 더욱 바람직하다.
- [0058] 본 제조 공정을 수행하는 데 유용한 알코올은 하이드록실 기에 대해 알파 위치에 위치한 (즉, 하이드록실 기에 결합된 탄소 원자에 결합된) 하나 이상의 자유 라디칼 제거성(abstractable) 수소 원자를 갖는 것을 포함한다. 그러한 알코올은 탄화수소 알코올 및 플루오로카본 알코올 (예를 들면, 화학식 $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R_f 는 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함하고 바람직하게는 탄소 원자수가 1 내지 약 12인 퍼플루오로알킬 또는 플루오로알킬 기임) 둘 모두를 포함한다. 알코올은 일작용성 또는 다작용성일 수 있고, 선택적으로 하나 이상의 카테나형 헤테로원자를 포함할 수 있다.
- [0059] 그러한 알코올은 일반적으로 구매가능하며, 치환되거나 비치환된 옥시메틸렌 기를 포함하는 생성물 하이드로플루오로에테르 화합물을 제공한다. 바람직한 알코올은 일반적으로는 불연성(non-flammable)인 생성물 HFE를 제공하는 것이지만, 탄화수소 알코올이 (플루오로카본 알코올에 비해) 그들의 상대적으로 낮은 비용으로 인해 바람직할 수 있다. 따라서, 더 바람직한 것은 탄소 원자수가 약 6 이하인 (가장 바람직하게는, 탄소 원자수가 약 3 이하인) 탄화수소 알코올이다.
- [0060] 적합한 알코올의 대표적인 예는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부

탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-메톡시에탄올, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 글리세롤, $(CH_3)_2NC_2H_4OH$, $C_4F_9CH_2CH_2OH$, $C_4F_9CH_2CH_2CH_2OH$, $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9OCH_2CH_2OH$ 등 및 그 혼합물을 포함한다. 바람직한 알코올은 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 1,3-프로판다이올, 에틸렌 글리콜 및 그 혼합물을 포함한다. 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 및 그 혼합물이 더 바람직하다.

[0061] 자유 라디칼 부가 반응은 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르 출발 화합물 및 알코올 (또는 플루오로 알코올 중간체)을 하나 이상의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 조합함으로써 수행할 수 있다. 적합한 자유 라디칼 개시제는 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카르보네이트 등 및 그 혼합물을 포함한다. 그러한 개시제의 예는 *t*-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (미국 텍사스주 크로스비 소재의 아케마(Arkema)로부터 루퍼록스(LUPEROX) 575로서 입수가가능함), 라우릴 퍼옥사이드, *t*-부틸 퍼옥사이드, *t*-아밀퍼옥시-2-에틸헥실 카르보네이트 및 그 혼합물을 포함하고, *t*-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트가 바람직한 개시제이다.

[0062] 예를 들면, 액체 출발 화합물, 과량의 알코올 및 개시제를 임의의 순서로 반응기 (예를 들면, 가압 반응기)에서 조합할 수 있고, 이어서 자동 압력 하에서 (그리고 일반적으로는 교반하거나 휘저으면서) 원하는 반응 온도 (예를 들면, 약 50℃ 내지 약 120℃)로 가열할 수 있다. 원할 경우, 반응 조건 하에서 별로 반응하지 않는 용매 (예를 들면, 메틸 아이소부틸 케톤 또는 하이드로플루오로에테르 화합물, 예를 들어 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터의 노벡(NOVEC) 브랜드 유체)가 이용될 수 있지만, 일반적으로는 알코올 반응물의 존재로 인해 필요하지 않다.

[0063] 기체상 출발 화합물 (예를 들면, 헥사플루오로프로필렌 또는 $CF_3OCF=CF_2$)이 사용될 때, 반응기는 알코올 및 개시제의 첨가 후 그리고 가열 이전에 밀봉시킬 수 있다. 이어서 기체상 출발 화합물을 원하는 반응 온도에서 계속적으로 또는 분량으로, 화학량론적 (또는 그 이상의) 양의 출발 화합물이 첨가될 때까지 또는 반응 속도가 유의하게 느려질 때까지 첨가할 수 있다.

[0064] 출발 화합물 첨가 완료 후, 또는 반응 완료 후, 반응기를 냉각 및 배기시키고, 내용물을 예를 들면 증류로 정제할 수 있다. 일반적으로, 반응은 자유 라디칼 개시제의 약 10 반감기와 등가인 기간 동안 수행할 수 있다. 또는, 자유 라디칼 켄처 (quencher) (예를 들면, 아스코르브산)를 첨가하여 정제 이전에 임의의 남아있는 개시제를 분해시킬 수 있다. 당업자는 특별한 반응의 최적의 공정 조건 및 절차가 선택된 출발 화합물, 알코올 및 개시제의 성질에 의해 결정될 것임을 인식할 것이다. 이러한 유형의 자유 라디칼 부가 반응은 예를 들면 문헌[Costa et al., J. Macromol. Sci.-Chem., A18(2), 299 (1982)]에 기재되어 있다.

[0065] 음이온 부가 반응은 하나 이상의 음이온 부가 촉매 (예를 들면, 루이스(Lewis) 염기)의 존재 하에 퍼플루오로올레핀 또는 퍼플루오로비닐 에테르 출발 화합물 및 플루오로알코올 중간체 (또는 출발 알코올)를 조합함으로써 수행할 수 있다. 유용한 촉매는 탄산칼륨, 탄산세슘, 플루오르화칼륨, 수산화칼륨, 칼륨 메톡사이드, 트라이에틸아민, 트라이메틸아민, 시안산칼륨, 중탄산칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 플루오르화세슘, 이플루오르화칼륨, 아세트산칼륨 등 및 그 혼합물을 포함하고, 탄산칼륨, 중탄산칼륨 및 그 혼합물이 바람직하다.

[0066] 반응물 및 촉매를 반응기 (예를 들면, 가압 반응기)에서 임의의 순서로 조합하고, 반응을 원하는 온도 (예를 들면, 약 30℃ 내지 약 50℃)에서 상기 기재한 압력 및 교반 조건에서 시행할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 비반응성 극성 용매 (예를 들면, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 글라임 또는 둘 이상의 그의 혼합물)의 사용이 반응을 촉진시킬 수 있다. 수득된 생성물은, 예를 들면 증류로 정제시킬 수 있다. 올레핀 반응 부산물은, 올레핀 이중 결합과 우선적으로 반응하는 시약과의 반응으로 제거할 수 있다. 그러한 시약은 예를 들면 무수 플루오르화수소; 상 전이 촉매를 포함하거나 포함하지 않는, 극성 비양성자성 용매 중 이플루오르화칼륨; 아세톤 중 과망간칼륨; 및 방사성을 갖거나 갖지 않는 원소상 브롬을 포함한다. 이러한 유형의 음이온 부가 반응은 예를 들면 미국 특허 제3,962,348호 (베니거(Benninger) 등), 국제특허 공개 WO 02/102858호 (허니웰 인터내셔널, 인크.(Honeywell International, Inc.)), 및 문헌[K. Chi and G. Furin in Bull. Korean Chem. Soc. 20(2), 220 (1999)]에 기재되어 있다.

[0067] 바람직하게는, 자유 라디칼 부가 반응을 먼저 수행한 다음, 음이온 부가를 한다. 그러나, 다작용성 알코올이 사용될 경우, 음이온 부가 반응이 일차로 실시될 때 주요 반응 생성물이 원하는 일차 플루오로알코올 중간체가 되도록 반응물들의 비가 제어된다면, 두 가지 유형의 부가 반응이 어느 순서로도 실시될 수 있다. (음이온 부가 반응이 다작용성 알코올을 사용하여 일차로 실시되는 경우, 본 공정은 또한 일반적으로 이차 플루오로알코올 중간체 (자유 라디칼 유형의 이차 부가 반응으로부터 얻음)를 원하는 하이드로플루오로에테르 화합물로 전환하는 제3 부가 반응 (음이온 유형)을 포함한다.) 따라서, 본 공정은 부가 단계의 순서 및 반응물들의 성질을 변

화시킴으로써 광범위하게 다양한 상이한 하이드로플루오로에테르 화합물들의 생성을 가능하게 할 수 있다.

[0068] 전해질 조성물

[0069] 하이드로플루오로에테르 화합물을 사용하여, (a) 적어도 하나의 하이드로플루오로에테르 화합물을 함유하는 용매 조성물; 및 (b) 적어도 하나의 전해질 염을 함유하는 본 발명의 전해질 조성물을 제조할 수 있다.

[0070] 본 개시 내용에서 설명된 하이드로플루오로에테르 화합물들은 탁월한 산화 안정성을 가지며, 이들 화합물이 전해질 조성물 중에 사용되는 경우 얻어진 조성물 또한 현저한 산화 안정성을 가진다. 예를 들어, 하이드로플루오로에테르 화합물이 흑연화된 탄소 전극을 가지는 전기화학 장치에 사용되는 경우에, 화합물들 및/또는 조성물들은 Li/Li⁺에 대하여 5 V 이상, 최대 8 V의 산화 안정성을 가진다.

[0071] 본 명세서에 기재된 전해질 조성물을 가진 전기화학 장치는 탁월한 성능을 가진다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 전해질 조성물을 사용하는 전기화학 장치는, 몇몇 실시 형태에서, 최대 12 Cm²의 방전 전류에서 50% 초과, 바람직하게는 80% 초과, 방전 용량을 가질 수 있다. 본 개시 내용에서 설명된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치는, 몇몇 실시형태에서, 최대 6 Cm²의 충전 전류에서 약 40% 초과, 바람직하게는 약 60% 초과, 방전 용량을 가질 수 있다. 본 명세서에 기재된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치는, 몇몇 실시형태에서, 탁월한 저온 성능을 가지며, 0℃ 내지 -20℃의 주변 온도에 노출되는 경우에 25℃에서의 방전 용량의 90%를 초과하여 유지할 수 있다. 현재 설명된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치는, 몇몇 실시형태에서, 최대 4.5 V에서 최대 30회 충전 사이클에 걸쳐 캐소드 그램당 150 mAh 초과, 방전 용량을 유지할 수 있다.

[0072] 본 발명의 전해질 조성물을 제조하는 데 사용하기에 적합한 전해질 염은 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 약하게 배위하는 음이온(탄화수소 설폰산보다 크거나 동일한 산성을 가지는 음이온(예를 들어, 비스(퍼플루오로알칸설폰)이미드 이온)의 컨쥬게이트산)을 포함하는 염들; 선택된 하이드로플루오로에테르 화합물(또는 하나 이상의 다른 하이드로플루오로에테르 화합물 또는 하나 이상의 종래의 전해질 용매와의 그 혼합물)에 적어도 부분적으로 용해하는 염들; 및 적어도 부분적으로 해리하여 전도성 전해질 조성물을 형성하는 염들을 포함한다. 바람직하게는, 염은 작동 전압 범위에 걸쳐서 안정하며, 비-부식성이고, 열적으로 및 가수분해적으로 안정하다.

[0073] 적합한 양이온으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIB족 금속, IIIB족 금속, 전이 금속, 희토류 금속, 및 암모늄(예를 들어, 테트라알킬암모늄 또는 트라이알킬암모늄) 양이온뿐만 아니라 양성자가 포함된다. 배터리 용도로 바람직한 양이온으로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온이 포함된다.

[0074] 적합한 음이온으로는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, 및 SbF₆⁻과 같은 불소-함유 무기 음이온; ClO₄⁻; HSO₄⁻; H₂PO₄⁻; 알칸, 아릴, 및 알크아릴 설포네이트와 같은 유기 음이온; 불소-함유 및 비-플루오르화된 테트라아릴보레이트; 메탈로카르보란(metallocarborane) 음이온을 포함한 카르보란 및 할로젠-, 알킬- 또는 할로알킬-치환된 카르보란 음이온; 및 퍼플루오로알칸설포네이트, 시아노퍼플루오로알칸설포닐아미드, 비스(시아노)퍼플루오로알칸설포닐메티드, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드, 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드와 같은 불소-함유 유기 음이온 등이 포함된다. 배터리 용도로 바람직한 음이온으로는 불소-함유 무기 음이온(예를 들어, BF₄⁻, PF₆⁻, 및 AsF₆⁻) 및 불소-함유 유기 음이온(예를 들어, 퍼플루오로알칸설포네이트, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드, 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드)가 포함된다.

[0075] 불소-함유 유기 음이온은 완전히 플루오르화, 즉, 퍼플루오르화되거나, (그의 유기 부분 내에서) 부분적으로 플루오르화될 수 있다. 바람직하게는, 불소-함유 유기 음이온은 적어도 약 80 퍼센트 플루오르화된(즉, 음이온의 탄소-결합된 치환체의 약 80 퍼센트 이상이 불소 원자이다). 더욱 바람직하게는, 음이온은 퍼플루오르화된(즉, 완전히 플루오르화되어, 탄소결합된 치환체가 모두 불소 원자이다). 바람직한 퍼플루오르화된 음이온을 포함한 음이온은 하나 이상의 카테나 헤테로원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함할 수 있다.

[0076] 바람직한 불소-함유 유기 음이온은 퍼플루오로알칸설포네이트, 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드, 및 트리스(퍼플루오로알칸설포닐)메티드를 포함한다. 퍼플루오로알칸설포네이트 및 비스(퍼플루오로알칸설포닐)이미드가 더욱 바람직한 음이온이며, 퍼플루오로알칸설포네이트가 가장 바람직하다.

[0077] 배터리 용도로 바람직한 염은 리튬염이다. 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 비스(트라이플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 리튬

테트라플루오로보레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로알세네이트, 리튬 트라이플루오로메탄설폰네이트, 리튬 트리스(트라이플루오로메탄설폰닐)메티드 및 이들 중 둘 이상의 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0078] 본 발명의 전해질 조성물은 적어도 하나의 전해질 염과, 적어도 하나의 하이드로플루오로에테르 화합물을 함유하는 용매 조성물을 조합하여서, 상기 염이 원하는 작동 온도에서 적어도 부분적으로 상기 용매 조성물에 용해되도록 함으로써 제조할 수 있다. 하이드로플루오로에테르 화합물 (또는 그를 함유하거나, 그로 이루어지거나, 본질적으로 그로 이루어진 통상 액체 조성물)을 그러한 제조에 사용할 수 있다.

[0079] 광범위한 다른 농도가 또한 소용이 될 것이지만, 전해질 염은 바람직하게는 전해질 조성물의 전도성이 최대치이거나 최대치에 가깝게 되도록 하는 농도 (전형적으로, 예를 들어, 리튬 배터리용 전해질에 있어서, Li⁺ 몰 농도는 대략 0.1-2.0 M, 바람직하게는 약 1.0 M)로 전해질 조성물 중에 이용된다.

[0080] 바람직하게는, 하나 이상의 통상적인 전해질 용매가 (예를 들어, 하이드로플루오로에테르(들)가 얻어진 용매 조성물의 약 20 퍼센트로부터 약 80 또는 90 퍼센트까지를 구성하도록) 하이드로플루오로에테르 화합물(들)과 혼합된다. 유용한 통상적인 전해질 용매는 유기 및 불소-함유 전해질 용매 (예를 들어, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 다이메톡시에탄, -부티로락톤, 다이글라임(즉, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르), 테트라글라임(즉, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르), 모노플루오로에틸렌 카르보네이트, 테트라하이드로푸란, 알킬-치환된 테트라하이드로푸란, 1,3-다이옥솔란, 알킬-치환된 1,3-다이옥솔란, 테트라하이드로피란, 알킬-치환된 테트라하이드로피란 등 및 이들의 혼합물들)를 포함한다. 원할 경우, 다른 통상적인 첨가제들 (예를 들어, 계면활성제)이 또한 존재할 수 있다.

[0081] 전기화학 장치

[0082] 본 발명의 전해질 조성물을, 예를 들어, 연료 전지, 배터리, 커패시터 및 전기변색 창과 같은 장치를 포함하는 전기화학 장치에서 전해질로서 사용할 수 있다. 그러한 장치들은 전형적으로 적어도 하나의 제1 전극, 적어도 하나의 제2 전극, 적어도 하나의 분리기, 및 본 발명의 전해질 조성물을 포함한다.

[0083] 여러가지 음극 및 양극이 본 발명의 리튬-이온 전지에서 이용될 수 있다. 대표적인 음극은 흑연 탄소(graphitic carbons), 예를 들어, (002) 결정면들 사이의 간격, d_{002} 가 $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 이며, 분말, 박편, 섬유 또는 구체 (예를 들어, 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead))와 같은 형태로 존재하는 것들; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$; 발명의 명칭이 "리튬 배터리용 전극(ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)"인 미국 특허 제6,203,944호 (터너(Turner) '944) 및 발명의 명칭이 "전극 재료 및 조성물(ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS)"인 PCT 특허 공개 WO 00103444호 (터너 PCT)에 기재된 리튬 합금 조성물; 및 그 조합을 포함한다. 대표적인 양극은 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 및 그 조합을 포함한다. 음극 또는 양극은 당업자에게 친숙한 것과 같은 첨가제들, 예를 들어, 음극용으로 카본 블랙 및 양극용으로 카본 블랙, 흑연 박편 등을 포함할 수 있다.

[0084] 여러가지 분말형 재료들이 전극 조성물을 제조하는 데 이용될 수 있다. 예시적인 분말형 재료는, 예를 들어, 규소, 은, 리튬, 주석, 비스무스, 납, 안티몬, 게르마늄, 아연, 금, 백금, 팔라듐, 비소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 임의의 전술한 금속들 또는 준금속들(metalloids)의 합금, 및 당업자에게 친숙한 다른 분말형 활성 금속 및 준금속을 포함한다. 예시적인 분말은 60 마이크로미터 이하, 40 마이크로미터 이하, 또는 20 마이크로미터 이하의 최대 치수를 가질 수도 있다. 분말은, 예를 들어, 서브미크론(submicron), 적어도 1 마이크로미터, 적어도 2 마이크로미터, 적어도 5 마이크로미터 또는 적어도 10 마이크로미터의 최대 입자 직경을 가질 수도 있다. 예를 들어, 적합한 분말은 종종 1 내지 60 마이크로미터, 10 내지 60 마이크로미터, 20 내지 60 마이크로미터, 40 내지 60 마이크로미터, 1 내지 40 마이크로미터, 2 내지 40 마이크로미터, 10 내지 40 마이크로미터, 5 내지 20 마이크로미터, 또는 10 내지 20 마이크로미터의 최대 치수를 갖는다. 분말형 재료는 분말 입자 내에 선택적 매트릭스 형성제(matrix former)를 포함할 수도 있다. 원래 입자 내에 존재하는 (즉, 제1 리튬화 이전의) 각각의 상(phase)은 입자 중의 다른 상들과 접촉하고 있다. 예를 들어, 규소:구리:은 합금을 기재로 하는 입자에서, 규소 상은 구리 실리사이드 상 및 은 또는 은 합금 상 둘 모두와 접촉하고 있을 수도 있다. 입자 내의 각각의 상은, 예를 들어, 500 옹스트롬 미만, 400 옹스트롬 미만, 300 옹스트롬 미만, 200 옹스트롬 미만, 또는 150 옹스트롬 미만의 그레인 크기를 가질 수 있다.

[0085] 한 가지 예시적인 규소-함유 분말형 재료로는 규소 합금 $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$ 가 있다. 다른 예시적인 분말형 재료는

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, LiV_3O_8 , LiV_2O_5 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiMn_2O_4 , 및 LiCoO_2 와 같은 리튬 합금; 리튬 코발트 다이옥사이드, 리튬 니켈 다이옥사이드 및 리튬 망간 다이옥사이드와 같은 리튬 전이 금속 산화물 내에 삽입된 리튬 원자; 미국 특허 제6,203,944호 (터너 '944), 미국 특허 제6,255,017 B1호 (터너 '017), 미국 특허 제6,436,578 B2호 (터너 등 '578), 미국 특허 제6,680,145 B2호 (오브로바크(Obrovac) 등) 및 미국 특허 제6,699,336 B2호 (터너 등 '336), 미국 특허 공개 제2003/0211390 A1호 (단(Dahn) 등), 발명의 명칭이 "리튬-이온 배터리용 다중상, 규소-함유 전극(MULTI-PHASE, SILICON-CONTAINING ELECTRODE FOR A LITHIUM-ION BATTERY)"이고 2003년 8월 8일자로 출원된 미국 특허 출원 제10/637,412호 및 발명의 명칭이 "리튬 이온 배터리용 애노드 조성물(ANODE COMPOSITION FOR LITHIUM ION BATTERY)"이고 2004년 10월 12일자로 출원된 미국 특허 출원 제10/962,703호에 기재된 리튬 합금 조성물; 흑연 탄소, 예를 들어, (002) 결정면들 사이의 간격, d_{002} 가 $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 이며, 분말, 박편, 섬유 또는 구체 (예를 들어, 메조카본 마이크로비드)와 같은 형태로 존재하는 것들; 그 조합 및 당업자에게 친밀할 다른 분말형 재료들을 포함한다. 몇몇 분말형 합금 입자는 전도성 코팅을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 규소, 구리 및 은 또는 은 합금을 포함하는 입자가 전도성 재료의 층으로 (예를 들어, 입자 코어에서 합금 조성물로, 그리고 입자 쉘에서 전도성 재료로) 코팅될 수도 있다. 적합한 전도성 재료는, 예를 들어, 탄소, 구리, 은 또는 니켈을 포함한다.

[0086] 예시적인 분말형 합금 재료는, 예를 들어, 용융 방사 공정(melt spinning process)을 사용하여 제조될 수 있다. 그러한 공정이 일반적으로, 예를 들어, 문헌[Amorphous Metallic Alloys, F. E. Luborsky, ed., Chapter 2, Butterworth & Co., Ltd. (1983)]에 기재되어 있다. 이러한 공정에 따라서, 합금 조성물을 포함하는 잉곳(ingot)은 고주파장(radio frequency field)에서 용융될 수 있고, 이어서 노즐을 통과하여 회전 휠 (예를 들어, 구리 휠)의 표면 상으로 방출될 수 있다. 회전 휠의 표면 온도는 실질적으로 용융물의 온도보다 더 낮기 때문에, 회전 휠의 표면과의 접촉이 용융물을 급랭시킨다. 급랭은 전극 성능을 해칠 수 있는 큰 정자(crystallites)의 형성을 최소화시킨다. 전도성 코팅이 이용될 때, 이는 전기도금, 화학 증착, 진공 증착 또는 스퍼터링과 같은 기술을 사용하여 형성시킬 수도 있다.

[0087] 예를 들어, 리튬 배터리의 전극은 일반적으로 중합체성 재료 결합체에 결합된 카본 블랙 또는 흑연과 같은 전도성 희석제와 블렌딩된 활물질의 금속 포일 또는 입자로 이루어진다. 전형적인 결합체에는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-다이엔 (EPDM) 삼원공중합체, 및 유화된 스티렌-부타디엔 고무(SBR)가 포함되며, 결합체는 가교결합될 수 있다. 결합체는 또한, 예를 들어, 유기 화합물의 열분해로 형성된 고휘 탄소 매트릭스일 수 있다. 금속 포일 또는 복합 전극 재료는 코팅, 주조, 프레스 또는 압출과 같은 임의의 다양한 공정을 사용하여 확장된 금속 스크린 또는 금속 포일 (바람직하게, 알루미늄, 구리, 니켈 또는 스테인레스 강) 집전기에 일반적으로 적용된다.

[0088] 적합한 제1 전극의 몇몇 예로는 리튬 금속, 알루미늄, 리튬 금속 합금, 나트륨 금속, 백금 및 팔라듐과 이들의 합금, 탄소 기재의 재료, 예를 들어 흑연, 코크스, 탄소, 피치, 전이 금속 산화물 (예를 들어, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 및 LiWO_2), 및 리튬화된 산화물이다. 리튬 이온 배터리의 경우에, 리튬은 호스트(host) 재료, 예를 들어 탄소 (즉, 리튬화 탄소를 제공하기 위하여), 또는 다른 원소 (예를 들어, 규소, 붕소 또는 질소)와 합금된 탄소, 전도성 중합체, 또는 삽입가능한 무기 호스트 (예를 들어, $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 내로 삽입될 수 있다. 제1 전극을 포함하는 재료는 포일 (예를 들어, 니켈 및 구리) 배킹(backing) 상에 담지되거나, 또는 확장된 금속 스크린 내로 프레스되고 다양한 다른 금속과 합금될 수 있다.

[0089] 활성 제2 전극 재료는 일반적으로 Li/Li^+ 에 대하여 완전 충전 상태에서 적어도 약 3.0 볼트의 장치 전압을 제공한다. 적합한 제2 전극 재료는 흑연; 탄소; 알루미늄; MnO_2 ; 백금, 팔라듐, 및 이들의 합금; Li 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물, 예를 들어 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiV_3O_8 , LiMn_2O_4 등; V_2O_5 ; V_6O_{13} ; $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$; SmMnO_3 ; $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; EuFeO_3 ; $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$; EuMnO_3 ; LaNiO_3 ; La_2CoO_4 및 LaMnO_3 (이들 재료의 충전된 및 방전된 형태를 포함); 루테튬 또는 텅스텐의 산화물; 인듐 주석 산화물; 및 폴리피롤, 폴리설파이드 및 폴리비닐페로센과 같은 전도성 중합체를 포함한다. 일차 배터리에서, 제2 전극은 플루오르화된 탄소 (예를 들어, $(\text{CF})_n$), SO_2Cl_2 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, Ag_2CrO_4 , 황, 폴리설파이드, 또는 O_2 또는 SO_2 전극일 수 있다.

[0090] 리튬 배터리는 일반적으로 제1 전극과 제2 전극 사이의 단락을 방지하기 위하여 분리기를 포함한다. 분리기는 종종 소정의 길이 및 폭을 가지며 약 0.025 mm (1.0 mil) 미만의 두께를 갖는 미공성 중합체 (전형적으로, 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 그 조합)의 단결 또는 다결 시트로 이루어진다. 예를 들

어, 미국 특허 제3,351,495호 (라르센(Larsen) 등), 미국 특허 제4,539,256호 (쉬프만(Shipman) 등), 미국 특허 제4,731,304호 (룬드퀴스트(Lundquist) 등) 및 미국 특허 제5,565,281호 (유(Yu) 등)을 참조한다. 이들 미공성 막의 기공 크기는, 전형적으로 직경이 약 5 미크론이며, 이온의 수송을 허용하기에 충분히 크지만, 직접적으로 전극 접촉을 방지하거나, 입자 투과 또는 전극 상에 형성될 수 있는 수지상 결정(dendrite)을 방지하기에 충분이 작다.

[0091] 본 발명의 전기화학 장치는 컴퓨터, 전기 장비, 자동차, 통신 장치 등과 같은 다양한 전자 용품에 사용될 수 있다.

실시예

[0092] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이러한 실시예들은 단순히 설명을 목적으로 한 것이며, 첨부된 청구의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0093] 달리 표시되지 않으면, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량을 기준으로 한다. 달리 표시되지 않으면, 사용된 용매들 및 시약들은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 획득하였다.

[0094] 하기 화합물 제조에서, 분자 내에 2개 (또는 그 이상)의 광학 중심이 존재하는 것으로 인하여 부분입체 이성질체들의 혼합물이 얻어졌다. 이들 부분입체 이성질체들은 서로 매우 근접한 비등점을 가지며, 따라서, 증류에 의해서는 부분입체 이성질체가 분리되지 않았다. 그러나, 많은 경우에, 그러한 부분입체 이성질체들은 기체 크로마토그래피에 의해서 용이하게 분리할 수 있다.

[0095] 시험 방법

[0096] 핵 자기 공명 (NMR)

[0097] ^1H 및 ^{19}F NMR 스펙트럼을 배리안 유니티(Varian UNITY) 플러스(plus) 400 푸리에 변환(fourier transform) NMR 분광기 (미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 배리안 엔엠알 인스트루먼트즈(Varian NMR Instruments)로부터 입수가능)에서 진행시켰다.

[0098] 기체 크로마토그래피/질량 분석법 (GCMS)

[0099] GCMS 샘플은, 예를 들면 피니건(Finnigan) TSQ7000 질량 분석기 (미국 매사추세츠주 월담 소재의 서모 일렉트론 코퍼레이션(Thermo Electron Corporation)으로부터 입수가능)에서 진행시켰다.

[0100] 점도 측정

[0101] 우벨로오드(Ubbelohde) 유리 모세관형 점도계 (미국 펜실베이니아주 스테이트 칼리지 소재의 캐논 인스트루먼트 컴퍼니(Cannon Instrument Co.)로부터 입수가능) 및 쇼트(SCHOTT) AVS350 점도계 타이머 (미국 뉴욕주 엘름스포드 소재의 쇼트 노스 아메리카(Schott North America)로부터 입수가능)를 사용하여 동적 점도를 측정하였다. NOVEC-7500 (하이드로플루오로에테르; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능)로 채워진 롤러(Lawler) 온도 제어조 (미국 인디애나주 인디애나폴리스 소재의 롤러 매뉴팩처링 컴퍼니, 인크(Lawler Manufacturing Company, Inc.)로부터 입수가능)를 사용하여 온도를 제어하였다. 롤러 조는 JULABO F-83 냉장순환기 (미국 펜실베이니아 앨런타운 소재의 줄라보 유에스에이(Julabo USA)로부터 입수가능)로 냉각하였다.

[0102] 발화점 측정

[0103] 밀폐 용기(closed cup) 발화점은 ASTM(American Society for Testing of Materials) 시험 방법 D-3278-96 e-1, "소규모 밀폐 용기 장치에 의한 액체의 발화점(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus)"을 사용하여 측정하였다.

약어에 대한 표

약어 또는 상표명	설명
HFP	헥사플루오로프로펜
LUPEROX 575	t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 자유 라디칼 개시제, 미국 텍사스주 크로스비 소재의 아케마로부터 구매가능
아도젠(ADOGEN) 464	상 전이 촉매, 메틸트라이알킬 (C ₈ -C ₁₀) 암모늄 클로라이드, 무수 다이글라임 중 49% 용액
HFP 이량체	CF ₃ CF=CFCF(CF ₃) ₂
b.p.	달리 명시되지 않는 한, 주위 압력에서 측정된 비등점
b.r.	달리 명시되지 않는 한, 주위 압력에서 측정된 비등 범위

[0104]

[0105]

하이드로플루오로에테르 화합물 및 중간체의 제조

[0106]

화합물 번호 1

[0107]

C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃의 제조

[0108]

106℃에서 t-아밀퍼옥시벤조에이트 (1.0 g)를 자유 라디칼 개시제로서 사용하여 C₃F₇OCF=CF₂ (53 g, 0.2 몰)를 메탄올 (63.7 g, 2.0 몰)과 반응시켜서 C₃F₇OCFHCF₂CH₂OH를 제조하였다. 생성된 반응 혼합물을 물로 세척하고, 증류시키고, b.r.이 115-117℃인 증류 분획을 다음 단계에서 사용하였다.

[0109]

C₃F₇OCFHCF₂CH₂OH (18.5 g, 0.062 몰), 탄산칼륨(1.67 g, 0.012 몰) 및 무수 아세트니트릴 (73.1 g)을 자기 교반 막대, 기체 유입관 및 고형 이산화탄소/아세톤 응축기가 구비된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 생성된 반응 혼합물을 45℃로 교반하면서 가열하고, 기체 유입관을 통해 HFP (10 g)를 첨가하기 시작하였다. 10분 후, 반응 혼합물의 내부 온도는 54℃에 도달하였고, HFP의 첨가를 중지하였다. 45℃로 다시 냉각시킨 후, 추가의 10 g의 HFP를 첨가하였다. 실온에서 16시간 동안 교반 후, 혼합물을 분리 깔대기에 부었다. 생성된 하부 불소화합물계 상(lower fluorochemical phase)을 분리하고, 염수로 1회 세척하고, 생성된 하부 상을 분리하여 25.1 g을 수득하였다. 이 물질의 GCMS 분석에 의하면 당해 물질이 생성물인 하이드로플루오로에테르 C₃F₇OCFHCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃ 약 61% 및 부모 화합물로부터 플루오르화수소(HF)의 1 또는 2 몰의 손실로 인해 형성된 여러 올레핀들 21%를 함유하는 것으로 나타났다. 이 혼합물을 무수 HF로 처리하면 올레핀에 HF가 추가되지 않았으며, 반응이 전혀 일어나지 않았다.

[0110]

에테르/올레핀 혼합물 19.2 g을 이플루오르화칼륨 (KHF₂) 4.5 g, 무수 다이글라임 중의 50 중량%의 아도젠 464 용액 3.0 g 및 용매 다이글라임(55.4 g)으로 110℃에서 16시간 동안 처리하였다. 생성된 반응 혼합물을 물에 붓고, 생성된 하부 불소화합물계 상을 분리한 다음, 동심관 분별 유닛 (에이스 글래스(Ace Glass) 카탈로그 번호: 9331; 미국 뉴저지주 바인랜드 소재의 에이스 글래스 인코퍼레이티드(Ace Glass Inc.))에서 증류하였다. 생성된 증류물을 물로 세척하여 공동 증류된 다이글라임을 제거하여 생성물 하이드로플루오로에테르 94% 및 나머지 올레핀 6%를 포함하는 생성물을 수득하였다.

[0111]

화합물 번호 2

[0112]

CF₃CFHCF₂CH₂OH의 제조

[0113]

메탄올 (150.0 g, 4.68 몰) 및 루퍼록스 575 (6 g, 0.024 몰)를 600 ml 파르(Parr) 반응기에서 조합하였다. HFP를 지속적인 비율(continuous rate)로 75℃ 온도에서 반응기에 전체 190.0 g (1.26 몰)이 첨가될 때까지 첨가하였다. 이어서 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 75℃에서 교반하여 잔류하는 모든 자유 라디칼 개시제를 파괴하였다. 이어서 반응기의 내용물을 비우고 여분의 메탄올을 회전식 증발을 통해 제거하였다.

[0114]

화합물 번호 3

[0115]

CF₃CFHCF₂CH(CH₃)OCF₂CFHCF₃의 제조

[0116]

에탄올 (100 g, 2.17 몰) 및 루퍼록스 575 (6 g, 0.024 몰)를 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75℃로 설정하고, HFP를 지속적인 비율로 전체 양 202.5 g (1.35 몰)이 될 때까지 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 75℃에서 교반하여 잔류하는 자유 라디칼 개시제를 파괴하였다. 생성된 알코올은 10-

플레이트 올더쇼 천공 플레이트 컬럼(10-plate Oldershaw perforated plate column)을 사용하여 정제하였다 (b.p. = 120°C, 97%).

[0117] 이 알코올 200 g을 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨 (14.7 g, 0.102 몰) 및 100 ml 아세토니트릴과 조합하였다. 반응기 온도를 35°C로 설정하고, HFP를 지속적인 비율로 전체 170 g (1.13 몰)으로 첨가하였다. 반응기 내용물을 비우고, 아세토니트릴을 회전식 증발을 통해 제거하였다. 수득된 생성물은 원하는 하이드로플루오로에테르의 올레핀을 함유하였고, 이를 무수 HF로 실온에서 처리함으로써 제거하였다 (본질적으로 미국 특허 공보 제2005/0127322호 (코스텔로(Costello) 등)에 기재된 바와 같음). 이어서 생성된 물질을 10-플레이트 올더쇼 컬럼을 사용하여 분별하였다 (순도 = 99%, b.p. = 130°C). 점도 측정, GCMS 데이터 및 NMR 스펙트럼을 수득하였다. 물질의 점도는 -50°C에서 1.4×10^{-5} m²/s (14 센티스토크)이었고, GCMS 및 NMR (¹H 및 ¹⁹F) 결과로 상기 하이드로플루오로에테르 생성물 구조를 확인하였다.

[0118] 화합물 번호 4

[0119] CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHCF₃의 제조

[0120] 아이소프로판올(200.0 g, 3.32 몰) 및 루퍼록스 575 (6 g, 0.024 몰)를 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75°C에 설정하였다. HFP를 지속적인 비율로 반응기에 전체 327.2 g (2.2 몰)으로 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 75°C에서 교반하여 잔류하는 자유 라디칼 개시제를 파괴하였다. 이어서 반응기 내용물을 비우고, 여분의 아이소프로판올을 회전식 증발로 제거하였다. 이어서 수득된 생성물 알코올을 10-플레이트 올더쇼 컬럼을 사용하여 분별하였다.

[0121] 100 g (0.47 몰)의 정제 알코올 (99%, b.p. = 127°C)을 600 ml 파르 반응기에 탄산칼륨(6.5 g, 0.047 몰) 및 아세토니트릴 (200 ml)과 함께 첨가하였다. 반응기 온도를 35°C로 설정하고, HFP를 지속적인 비율로 반응기에 전체 77.5 g (0.51 몰, 10% 과량)이 될 때까지 첨가하였다. 반응기 내용물을 비우고, 아세토니트릴을 회전식 증발로 제거하였다. 이어서 수득된 생성물은 동심관 컬럼을 사용하여 증류시켰다. 생성된 정제 생성물의 샘플 (99%, b.p. = 140°C)을 본질적으로 상기에 기재된 바와 같이, 점도 측정, GCMS, NMR 및 발화점 측정으로 시험하였다. 정제 생성물의 점도는 -50°C에서 1.8×10^{-5} m²/s(18 센티스토크)이었고, 이의 발화점은 54°C (130 °F)로서 측정되었다. GCMS 및 NMR (¹H 및 ¹⁹F)로 상기 하이드로플루오로에테르 생성물 구조를 확인하였다.

[0122] 화합물 번호 5

[0123] CF₃CFHCF₂C(CH₃)₂OCF₂CFHOCF₂CF₂CF₃의 제조

[0124] 아이소프로판올(200.0 g, 3.32 몰) 및 루퍼록스 575 (6 g, 0.024 몰)를 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75°C에 설정하였다. HFP를 지속적인 비율로 반응기에 압력이 증가하기 시작할 때까지, 전체 327.2 g (2.2 몰)으로 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 75°C에서 교반하여 잔류하는 자유 라디칼 개시제를 파괴하였다. 이어서 반응기 내용물을 비우고, 여분의 아이소프로판올을 회전식 증발로 제거하였다. 이어서 수득된 생성물 알코올을 10-플레이트 올더쇼 컬럼을 사용하여 분별하였다.

[0125] 100 g (0.47 몰)의 생성된 정제 알코올 (99%, b.p. = 127°C)을 600 ml 파르 반응기에 탄산칼륨 (6.5 g, 0.047 몰), 아세토니트릴 (200 ml) 및 퍼플루오로프로필비닐에테르 (C₃F₇OCF=CF₂, 109 g, 0.52 몰)와 함께 첨가하였다. 반응기 온도를 40°C로 설정하고, 생성된 반응 혼합물은 16시간 교반하였는데, 이 시간 동안 반응기 내 압력이 0으로 강하하였다. 반응기 내용물을 비우고, 아세토니트릴을 회전식 증발을 통해 제거하였다. 수득된 생성물은 동심관 컬럼을 사용하여 정제하였다. 정제 생성물의 샘플 (99%, b.p. = 171°C)을 본질적으로 상기에 기재된 바와 같이, 점도 측정, GCMS, NMR 및 발화점 측정으로 시험하였다. 정제 생성물 점도는 -50°C에서 5.7×10^{-5} m²/s (57 센티스토크)이었고 발화점은 전혀 관찰되지 않았다. GCMS 및 NMR (¹H 및 ¹⁹F)로 상기 하이드로플루오로에테르 생성물 구조를 확인하였다.

[0126] 화합물 번호 6

[0127] CF₃CF(CH₂OCF₂CFHCF₃)CFHCF(CF₃)₂ 및 CF₃CFH(CH₂OCF₂CFHCF₃)CFCF(CF₃)₂의 제조

[0128] HFP 이량체 (106.5 g, 0.35 몰), 루퍼록스 575 (6 g, 0.024 몰) 및 메탄올 (200 g, 6.25 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75°C로 설정하고, 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 반응

기 내용물을 비우고, 여분의 메탄올을 회전식 증발로 제거하였다.

[0129] 수득된 생성물 알코올 (100 g, 0.03 몰)을 탄산칼륨(4.1 g, 0.03 몰) 및 아세토니트릴 (150 ml)과 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 40℃로 설정하고, HFP를 반응기에 지속적인 비율로 전체 50 g (0.33 몰)까지 첨가하였다. 반응기 내용물을 비우고, 아세토니트릴을 회전식 증발을 통해 제거하였다. 원하는 하이드로플루오로에테르 생성물의 올레핀이 존재하였고 이것은 무수 HF와의 실온에서의 반응에 의해 제거하였다. 수득된 생성물을 동심관 컬럼을 사용하여 증류시켰다 (b.p.= 155℃; 상기에 나타난 두 이성체의 약 50/50 혼합물 중의 93%의 원하는 생성물). GCMS 및 NMR (^1H 및 ^{19}F)로 상기 하이드로플루오로에테르 생성물 구조를 확인하였다.

[0130] 화합물 번호 7

[0131] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 의 제조

[0132] 에틸렌 글리콜 (1.0 몰) 및 루퍼록스 575 (5 g, 0.02 몰)를 600 ml 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75℃로 설정하고, HFP (1.1 몰)를 반응기에 지속적인 비율로 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 이 온도에서 16시간 동안 교반하였다. 생성된 조 반응 물질을 진공 하에 증류시켜 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 를 부분입체 이성체 혼합물로서 수득하였다.

[0133] 성된 다이올 (1.0 몰)을 반응기 내에서 탄산칼륨 (0.1 몰) 및 아세토니트릴 (100 ml)과 조합하고 40℃로 가열하였다. HFP (2.19 몰)를 지속적인 비율로 반응기에 첨가하였고, 생성된 반응 혼합물을 18시간 동안 40℃에서 교반하였다. 반응기 내용물을 비우고, 아세토니트릴을 회전식 증발을 통해 제거한다. 수득된 생성물은 원하는 하이드로플루오로에테르 생성물의 데하이드로플루오르화된(dehydrofluorinated) 올레핀을 포함하는데, 이를 무수 HF와의 실온에서의 반응에 의해 다이에테르 생성물로 전환시켰다. 생성물을 동심관 컬럼을 사용하여 분별하였다.

[0134] 화합물 번호 8

[0135] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 의 제조

[0136] 사플루오로부탄올, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (75 g, 본질적으로 상기 (화합물 2)에 기재된 바와 같이 제조)를 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨 (11.4 g, 0.082 몰), $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (120.5 g, 0.45 몰), 및 100 ml의 아세토니트릴과 조합하였다. 반응기 온도를 45℃로 상승시키고, 생성된 반응 혼합물을 약 96시간 동안 교반시켰다. 반응기를 냉각시키고 반응기 내용물을 물에 부었다. 생성된 하부 상을 분리하고 동일 부피의 물로 2회 더 세척하였다. 수득된 생성물 (기체/액체 크로마토그래피(GLC)에 의하면 98.5%의 순도, 150 g)을 동심관 컬럼을 사용하여 증류시켰으며, 생성물 분획분(cut)은 144 - 146℃에서 비등한다. 생성물 구조를 GCMS로 확인하였다. 상기 반응에서 형성된 약 1% 올레핀을 다이글라이머 중 이플루오르화칼륨과의 반응에 의해 본질적으로 상기에 기재된 바와 같이 제거하였다.

[0137] 화합물 번호 9

[0138] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 의 제조

[0139] 사플루오로부탄올 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (65.3 g, 0.34 몰, 본질적으로 상기 (화합물 2)에 기재된 바와 같이 제조)를 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨 (9.9 g, 0.072 몰) 및 133 g의 아세토니트릴과 조합하였다. 반응기의 온도를 45℃로 상승시키고, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (65.6 g, 0.39 몰)를 기체로서 약 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 약 18시간 동안 45℃에서 교반하였다. 반응기를 냉각시키고 반응기 내용물을 여과시켜 탄산칼륨을 제거하였다. 수득된 생성물 함유 여과액을 동심관 컬럼을 사용하여 증류시켰으며, 생성물 분획분은 115-119℃에서 비등한다. 생성물 구조를 GCMS로 확인하였다.

[0140] 화합물 번호 10

[0141] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 의 제조

[0142] 루퍼록스 575 (11.4 g)를 자유 라디칼 계시제로서 사용하여 75℃에서 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (52.9 g, 0.16 몰)를 아이소프로판올 (202 g, 3.37 몰)과 반응시켜서 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 를 제조하였다. 수득된 생성

물 반응 혼합물을 증류시키고 b.p. = 161-166℃인 그의 증류 분획을 다음 단계에서 사용하였다.

[0143] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (37.6 g, 0.096 몰), 탄산칼륨 (4.4 g, 0.032 몰), 및 무수 아세트니트릴 (144 g)을 600 ml 파르 반응 용기에 넣고, 밀봉하고 45℃로 가열하였다. HFP (34.7 g, 0.23 몰)를 상기 용기에 기체로서 약 1시간에 걸쳐 첨가하고, 생성된 반응 혼합물을 18시간 동안 45℃에서 교반하면서 유지시켰다. 반응 용기를 실온으로 냉각시키고, 여분의 HFP를 배출시킨 후, 반응 용기를 열고, 반응 혼합물을 여과시켜 탄산칼륨을 제거하고, 대부분의 아세트니트릴 용매를 회전식 증발로 제거하였다. 이어서 생성된 잔류물을 동심관 컬럼에서 증류시켰으며 주 분획은 186℃에서 비등하고 90% 초과 순도를 갖는다. 상기에 나타난 생성물의 구조를 GCMS로 확인하였다.

[0144] 화합물 번호 11

[0145] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 의 제조

[0146] 에탄올 (100.0 g, 2.17 몰) 및 루퍼록스 575 (10.6 g, 0.434 몰)를 600 ml 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75℃에 설정하였다. HFP를 지속적인 비율로 반응기에 압력이 증가하기 시작할 때까지 전체 181.0 g (1.2 몰)으로 첨가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 16 시간동안 75℃로 교반되게 하여 잔류 자유 라디칼 개시제를 파괴하였다. 혼합물을 분리 깔대기에 부었고, 생성된 하부 불소화합물계 상을 분리하고 물로 5회 세척하였다. 생성된 하부 상을 분리하고 1-플레이트(one-plate) 증류시켜 120-129℃에서 비등하는 생성물 90.0 g을 수득하였다. 기체 크로마토그래피 분석에 의하면 이 물질이 92.0%의 원하는 생성물 알코올 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 를 포함하는 것으로 나타났다.

[0147] 수득된 생성물 알코올 (90.0 g, 0.46 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨(0.62 g, 0.004 몰) 및 아세트니트릴 (300 ml)과 조합하였다. 반응기를 약 82℃로 가열하고, 물질 100 ml를 반응기로부터 증류시켜서, 탄산칼륨 또는 아세트니트릴에 초기에 존재하는 물을 제거하였다. 반응기를 실온으로 냉각시키고, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, 122.9 g, 0.46 몰)를 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 40℃로 가열하고, 그 내용물을 16시간 동안 교반하였다. 기체 크로마토그래피 분석에 의하면 어떠한 반응도 일어나지 않는 것으로 나타났다. 추가의 충전물 탄산칼륨 (6.2 g, 0.045 몰)을 반응기에 첨가하고 내용물을 추가의 16시간 동안 40℃에서 교반하였다. 이어서 반응기 내용물을 비우고, 아세트니트릴을 회전식 증발을 통해 제거하였다. 생성된 반응 혼합물을 물로 세척하고 생성된 하부 불소화합물계 상을 분리하였다. 원하는 하이드로플루오로에테르 생성물의 올레핀이 존재하였고, 무수 HF로 실온에서 처리하여 제거하였다. 수득된 생성물을 동심관 컬럼을 사용하여 증류시켰다 (b.p. = 154℃, 86.6 g, 99.4% 목적물). GCMS로 상기 하이드로플루오로에테르 구조를 확인하였다.

[0148] 화합물 번호 12

[0149] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3$ 의 제조

[0150] 에탄올 (50 g, 1.08 몰), 루퍼록스 575(7 g, 0.028 몰) 및 퍼플루오로프로필비닐에테르 (290 g, 1.09 몰)를 600 ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75℃로 설정하고, 생성된 반응 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 이어서 반응기를 비우고 여분의 에탄올을 증류수 250 ml 분량으로 3회 세척하여 제거하였다.

[0151] 수득된 생성물 알코올 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; 216 g, 0.7 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨(9.6 g, 0.07 몰) 및 아세트니트릴 (100 ml)과 조합하였다. 반응기 온도를 35℃로 설정하고, 헥사플루오로프로펜을 지속적인 비율로 전체 115.5 g (0.77 몰)까지 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 2시간 동안 이 온도에서 교반시켰다. 반응기 내용물을 비우고, 탄산칼륨을 여과로 제거하였다. 아세트니트릴 용매를 회전식 증발을 통해 제거하였다. 생성된 물질은 원하는 에테르의 올레핀을 함유하였고, 이를, 용매로서 다이글라임 (100 ml)을 사용하고 상 전이 촉매로서 소량의 아도젠 464 (5 g)를 사용하여 110℃에서 24시간 동안 600 ml 파르 반응기에서 당해 물질 (100 g, 0.24 몰)을 이플루오르화칼륨 (15 g, 0.19 몰)과 반응시켜 최종 생성물로 전환시켰다. 이어서 반응기 내용물을 비우고, 다이글라임을 물로 세척하여 제거하였다. 생성된 에테르를 동심관 컬럼을 사용하여 정제하였다 (b.p. = 155℃). GCMS 데이터는 상기에 나타난 구조와 일치하였다.

[0152] 화합물 번호 13

[0153] $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}[\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3]\text{CFHCF}_3$ 의 제조

[0154] 에탄올 (60 g, 1.3 몰), 루퍼록스 575 (7 g, 0.028 몰) 및 헥사플루오로프로펜 이량체 (370 g, 1.23 몰)를 600

ml 파르 반응기에서 조합하였다. 반응기 온도를 75℃로 설정하고, 생성된 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 초기 반응 후, 추가 충전물 루퍼록스 575를 반응기에 첨가하였고, 혼합물을 추가의 16시간 동안 75℃에서 교반하였다. 이어서 반응기를 비우고, 여분의 헥사플루오로프로펜 이량체 및 에탄올을 회전식 증발을 통해 제거하였다.

[0155] 얻어진 생성물 알코올 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CFHCF}_3$ (248 g, 0.72 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨 (9.9 g, 0.072 몰) 및 100 ml의 아세토니트릴과 조합하였다. 반응기 온도를 35℃로 설정하고, 헥사플루오로프로펜을 지속적으로 전체 양 118 g (0.78 몰)까지 첨가하였다. 생성된 혼합물을 6시간 동안 이 온도에서 교반하였다. 반응기 내용물을 비우고 탄산칼륨을 여과로 제거하였다. 아세토니트릴 용매를 회전식 증발을 통해 제거하였다. 수득된 생성물 에테르를 동심관 컬럼을 사용하여 정제하였다 (b.p. = 165℃). GCMS 데이터는 상기에 나타난 구조와 일치하였다 (약 70/30의 비).

[0156] 화합물 번호 14

[0157] $\text{CF}_3\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3]\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3]\text{CF}_3$ 의 제조

[0158] 에탄올 (100 g, 2.17 몰), 루퍼록스 575 (7 g, 0.028 몰) 및 퍼플루오로-2-펜텐 (153 g, 0.612 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 조합하고 75℃로 16시간 동안 가열하였다. 초기 반응 후, 추가 충전물 루퍼록스 575를 반응기에 첨가하였고, 생성된 혼합물을 추가의 16시간 동안 75℃에서 교반하였다. 이어서 반응기 내용물을 비우고 에탄올을 250 ml 물로 2회 세척하여 제거하였다.

[0159] 얻어진 생성물 알코올 $\text{CF}_3\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CFCF}_3$ (약 50/50의 비) (165 g, 0.55 몰)을 600 ml 파르 반응기에서 탄산칼륨 (9 g, 0.065 몰) 및 150 ml의 아세토니트릴과 조합하였다. 헥사플루오로프로펜을 지속적으로 35℃의 온도에서 전체 양 105 g (0.7 몰)까지 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 30분 동안 교반한 다음, 비우고 탄산칼륨을 여과로 제거하였다. 아세토니트릴 용매를 회전식 증발을 통해 제거하였다. 수득된 생성물은 원하는 에테르의 올레핀을 포함하였고, 이를 무수 HF로 실온에서 처리하여 최종 생성물로 전환시켰다. 이어서 생성물을 동심관 컬럼을 사용하여 분별하였다 (순도 = 99%, b.p. = 155℃, 점도 (-50℃) $8.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (85 센티스토크)). GCMS 데이터는 상기에 나타난 구조와 일치하였다.

[0160] 실시예 1-65

[0161] 실시예 1-65를 실시하여, 본 발명의 전해질 조성물의 안정성을 결정하였다. 1 L의 용매 혼합물에 1 몰의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜서 샘플을 제조한 다음, 소정의 온도에서 평형이 되게 하였다. 용매 혼합물은 다양한 비율의 에틸렌카르보네이트(EC), 다이에틸카르보네이트(DEC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 및 본 발명에 따른 하이드로플루오로에테르(HFE)를 함유하였다. 실시예 1-83에서 사용한 HFE는 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 또는 상기에 설명한 화합물 3이었다. 투명도, 균일도에 대한 및 다중상의 존재에 대한 샘플의 시각적 조사에 의해서 전해질 조성물의 안정성을 결정하였다. 주어진 온도에서 투명하고, 균일하며 단일한 상인 전해질 조성물이 그 온도에서 안정한 것으로 결론지었다. 하기 표 I에는 각각의 실시예 1-65에 대하여 시각적 관찰의 결과, 그 관찰 온도와, 용매 혼합물에 존재하는 다양한 성분들의 비율이 요약되어 있다.

표 I

실시에 번호:	용매 조성물:				온도 (°C)	외관
	EC (L)	EMC(L)	DEC(L)	HFE(L)		
실시예 1	0	0.35	-	0.65	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 2	0.05	0.45	-	0.50	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 3	0.05	0.35	-	0.60	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 4	0.05	0.25	-	0.70	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 5	0.10	0.70	-	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 6	0.10	0.60	-	0.30	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 7	0.10	0.50	-	0.40	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 8	0.20	0.60	-	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 9	0.20	0.50	-	0.30	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 10	0.20	0.40	-	0.40	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 11	0.30	0.60	-	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 12	0.30	0.50	-	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 13	0.40	0.40	-	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 14	0.45	0.45	-	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 15	0	0.35	-	0.65	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 16	0.05	0.45	-	0.50	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 17	0.05	0.35	-	0.60	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 18	0.05	0.25	-	0.70	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 19	0.10	0.70	-	0.20	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 20	0.10	0.60	-	0.30	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 21	0.10	0.50	-	0.40	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 22	0.20	0.60	-	0.20	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 23	0.20	0.50	-	0.30	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 24	0.30	0.60	-	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 25	0.30	0.50	-	0.20	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 26	0.45	0.45	-	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 27	0	0.35	-	0.65	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 28	0.05	0.45	-	0.50	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 29	0.05	0.35	-	0.60	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 30	0.05	0.25	-	0.70	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 31	0.10	0.70	-	0.20	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 32	0.10	0.60	-	0.30	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 33	0.10	0.50	-	0.40	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 34	0.20	0.60	-	0.20	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 35	0.20	0.50	-	0.30	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 36	0.30	0.60	-	0.10	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 37	0.30	0.50	-	0.20	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 38	0.05	-	0.45	0.50	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 39	0.05	-	0.35	0.60	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 40	0.10	-	0.80	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 41	0.10	-	0.70	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 42	0.10	-	0.60	0.30	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 43	0.10	-	0.50	0.40	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 44	0.10	-	0.40	0.50	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 45	0.20	-	0.70	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 46	0.20	-	0.60	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 47	0.20	-	0.50	0.30	25	투명하고 균일한 단일 상

[0162]

실시에 번호:	용매 조성물:				온도 (°C)	외관
	EC (L)	EMC(L)	DEC(L)	HFE(L)		
실시예 48	0.30	-	0.60	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 49	0.30	-	0.50	0.20	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 50	0.40	-	0.50	0.10	25	투명하고 균일한 단일 상
실시예 51	0.05	-	0.45	0.50	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 52	0.05	-	0.35	0.60	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 53	0.10	-	0.80	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 54	0.10	-	0.70	0.20	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 55	0.10	-	0.60	0.30	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 56	0.20	-	0.70	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 57	0.20	-	0.60	0.20	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 58	0.30	-	0.60	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 59	0.40	-	0.50	0.10	0	투명하고 균일한 단일 상
실시예 60	0.05	-	0.45	0.50	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 61	0.05	-	0.35	0.60	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 62	0.10	-	0.80	0.10	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 63	0.10	-	0.70	0.20	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 64	0.10	-	0.60	0.30	-20	투명하고 균일한 단일 상
실시예 65	0.20	-	0.70	0.10	-20	투명하고 균일한 단일 상

[0163]

[0164]

실시예 66

- [0165] 본 발명에 따른 전해질 조성물의 인화성을 시험하기 위하여, EC, DEC 및 HFE를 5/45/50의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 리튬 비스-펜타플루오로에탄설폰이미드(LiBETI)를 용해시켜 제조한 전해질 조성물에 1 cm 폭 및 5 cm 길이의 장방형 유리 필터를 침지시켰다. 유리 필터로부터 여분의 전해질을 빼낸 후, 알코올 램프의 불꽃에 통과시켰다. 1초 당 약 20 cm의 속도로 불꽃의 폭을 가로질러서 유리 필터를 불꽃에 통과시켰다 (불꽃 길이의 약 1 cm의 불꽃에 집어넣음). 유리 필터의 계속적인 인화가 관찰되지 않는다면, 시험을 2초마다 5회 반복하였다. 실시예 66의 전해질 조성물은 세 번째 통과하는 동안 순간적으로 인화되었으나, 유리 필터를 불꽃에서 빼냈을 때 계속해서 인화되지 않고 자체-소화되었다. 순간적인 점화 및 자체-소화 (self-extinction)가 불꽃을 네 번째 및 다섯 번째 통과할 때 반복적으로 관찰되었다.
- [0166] 비교예 A
- [0167] EC 및 DEC를 5/95의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 전해질 조성물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 66에서와 동일한 방식으로 비교예 A를 실시하였다. 불꽃을 첫 번째로 통과하는 동안 점화가 관찰되었고, 유리 필터를 불꽃에서 빼낸 후에도 계속해서 인화가 일어났다.
- [0168] 실시예 67
- [0169] 전해질 조성물로 포화된 유리 필터를, 불꽃을 통과하여 가로지를 때 불꽃에 집어넣지 않고 오히려 불꽃의 끝에서 바로 위로 약 3 cm 떨어지게 두는 것을 제외하고는, 실시예 66에서와 동일한 방식으로 실시예 67을 실시하였다. 시험하는 내내 점화가 관찰되지 않았다.
- [0170] 비교예 B
- [0171] EC 및 DEC를 5/95의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 전해질 조성물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 67에서와 동일한 방식으로 비교예 B를 실시하였다. 불꽃 위를 첫 번째로 통과하는 동안 점화가 관찰되었고, 유리 필터를 불꽃에서 멀리 빼낸 후에도 계속해서 인화가 일어났다.
- [0172] 실시예 68
- [0173] EC, DEC 및 HFE를 30/20/50의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 전해질 조성물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 66에서와 동일한 방식으로 실시예 68을 실시하였다. 실시예 68의 전해질 조성물은 세 번째 통과하는 동안 순간적으로 인화되었으나, 유리 필터를 불꽃에서 빼냈을 때 계속해서 인화되지 않고 자체-소화되었다. 순간적인 점화 및 자체-소화 (self-extinction)가 불꽃을 네 번째 및 다섯 번째 통과할 때 반복적으로 관찰되었다.
- [0174] 비교예 C
- [0175] EC 및 DEC를 30/70의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 전해질 조성물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 66에서와 동일한 방식으로 비교예 C를 실시하였다. 불꽃을 첫 번째로 통과하는 동안 점화가 관찰되었고, 유리 필터를 불꽃에서 빼낸 후에도 계속해서 인화가 일어났다.
- [0176] 실시예 69
- [0177] 전해질 조성물로 포화된 유리 필터를, 불꽃을 통과하여 가로지를 때 불꽃에 집어넣지 않고 오히려 불꽃의 끝에서 바로 위로 약 3 cm 떨어지게 두는 것을 제외하고는, 실시예 68에서와 동일한 방식으로 실시예 69를 실시하였다. 시험하는 내내 점화가 관찰되지 않았다.
- [0178] 비교예 D
- [0179] EC 및 DEC를 30/70의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 전해질 조성물을 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 69에서와 동일한 방식으로 비교예 D를 실시하였다. 불꽃을 첫 번째로 통과하는 동안 점화가 관찰되었고, 유리 필터를 불꽃에서 빼낸 후에도 계속해서 인화가 일어났다.
- [0180] 실시예 70-76 및 비교예 E 및 F
- [0181] 실시예 70-76을 실시하여, 비교예 E 및 F의 전해질 조성물의 표면 장력과 비교한 본 발명의 전해질 조성물의 표면 장력을 결정하였다. 다양한 비율의 EC, DEC, EMC 및 HFE를 함유하는 용매 혼합물 1 L에 1 몰의 LiBETI를 용해하여 각각의 실시예의 샘플을 제조하였다. 그리고 나서, 전해질 조성물의 표면 장력을 25℃에서 측정하였다.
- [0182] 하기 표 II에는 각각의 실시예 70-76 및 비교예 E 및 F에 대하여 용매 혼합물에 존재하는 다양한 성분들의 비율

뿐만 아니라 표면 장력이 요약되어 있다.

표 II

실시에 번호	용매 조성물				표면 장력 (다인/cm)
	EC(L)	EMC(L)	DEC (L)	HFE(L)	
실시에 70	0.05	0.85		0.1	25.5
실시에 71	0.05	0.65		0.3	22.9
실시에 72	0.05	0.45		0.5	21.3
실시에 73	0.05	0.25		0.7	19.7
실시에 74	0.3	0.6		0.1	26.7
실시에 75	0.3	0.4		0.3	23.4
실시에 76	0.3	0.2		0.5	20.5
비교예 E	0.05		0.95	0	28.0
비교예 F	0.3		0.7	0	31.0

표 II에 나타난 것과 같이, 본 발명의 전해질 조성물을 포함하는 실시예들은 어떤 HFE도 함유하지 않은 비교예의 전해질 조성물보다 표면 장력이 더 낮다. 더 낮은 표면 장력을 갖는 전해질 조성물이 전지 패키지 내로 더 원활하게 들어가서 분리기의 미소공을 신속히 투과하고 전극을 코팅하기 때문에, 더 쉽고 더 빠른 어셈블리로 인해 전해질 조성물의 더 낮은 표면 장력이 바람직할 것으로 여겨진다.

실시에 77

감마-부티로락톤(GBL) 및 HFE를 1/1의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 중의 TEABF₄ (0.1 몰/L)의 투명하고 균일한 용액을 제조하였다. 얻어진 용액을 -90℃ 미만의 이슬점을 가지는 건조 아르곤 분위기 하에서 3 전극 전지에 채웠고, 순환 전류전압법 분석(cyclic voltammetry analysis)을 자동 분극 시스템 (HZ-3000, 호쿠토 덴코 컴퍼니(Hokuto Denko Co., 일본 도쿄 소재))을 사용하여 10 mV/sec의 전위 스위프 속도(potential sweep rate)를 이용하여 행하였다. 작업 전극은 유리질 탄소(glassy carbon)였고, 상대 전극은 백금선이었으며, 기준 전극은 리튬이었다. 이러한 시험 후에, 소량의 페로센이 GBL에 용해된 용액을 상기 용액에 첨가하여 0.01 몰/L의 최종 페로센 농도를 얻었다. 그리고 나서, 두 번째 순환 전류전압법을 (동일한 조건 하에서) 얻어진 용액에 대하여 행하였다. 페로센의 산화환원으로부터의 전류는 대략 3.62 V (Li/Li⁺에 대하여)에서 관찰되었다. 과거 문헌에 공지된 데이터에 기초하여 계산된 페로센의 산화환원 전위는 3.31 V (Li/Li⁺에 대하여)이었기 때문에, 이 시험에서 리튬 기준 전극은 오히려 합리적이었고 첨부된 도 1의 관찰된 전위 창은 적절하다는 것이 확인되었다.

비교예 G

TEABF₄ 를 용해하기 위하여 사용한 용매 혼합물이 GBL만을 함유한다는 것을 제외하고는, 실시예 77에서와 동일한 방식으로 비교예 G를 진행하였다.

실시에 77 및 비교예 G에 대한 전압전류도가 도 1에 도시되어 있다. 실시예 77 및 비교예 G에 대한 전압전류도를 비교하여, 본 발명에 따른 실시예 77의 전해질 조성물, 더욱 구체적으로는 HFE가, 대략 8.5 V (Li/Li⁺에 대하여)까지 산화되지 않는 GBL과 적어도 동일한 수준의 향산화 특성을 갖는다는 결론을 내렸다. 대략 6.0 V (Li/Li⁺에 대하여)에서 관찰된 작은 산화 전류는 실시예 77 및 비교예 G 둘 모두의 전압전류도에서 관찰되었으며, 따라서 이 작은 전류가 HFE로부터가 아니라, GBL 자체로부터 나오거나 또는 임의의 알려지지 않은 불순물이 GBL에 포함된 것으로 여겨진다. 그러므로, 본 발명의 전해질 조성물은 충전 장치용 최대 전압이 더 높은 응용에, 예를 들어, Li-이온 배터리가 4.2 V 초과로 충전될 때 적합한 (용매가 전기화학적으로 덜 분해되어 안정한) 것으로 여겨진다.

실시에 78-80 및 비교예 H, I 및 J

실시에 78-80을 실시하여, 본 발명에 따른 전해질 조성물을 사용하는 동전형 2 전극 전지의 리튬 이온 침착/용해 효율을 비교예 H, I 및 J의 것들과 비교하여 결정하였다. 동전형 2 전극 전지는 작업 전극으로서 니켈 기재, 상대 전극으로서 리튬, 분리기로서 폴리프로필렌 미소공성 필름 및 각각의 실시예 78-80 및 비교예 H, I 및 J에 대한 특정 전해질 조성물을 사용하여 조립하였다. 각각의 전지에 있어서, 처음에 0.1 mA/cm²의 일정 전류 밀도로 3 시간 동안 리튬을 전기화학적으로 니켈 기재 상에 침착시키고, 이어서 10 분간 중단한다. 그리고 나서, 전지 전위가 1.5 V가 될 때까지 0.1 mA/cm²의 일정 전류 밀도로 니켈 기재 상의 리튬을 전기화학적으로 용해하고, 이 시점에서 다시 10분 중단을 추가하였다. 이러한 리튬 침착/용해 과정을 1 사이클로 정의하여, 시험

을 40 사이클 반복하였다. 모든 사이클을 25℃에서 행하였다. 상대 전극은 30 mg 초과 리튬을 포함하고, 이는 110 mAh 초과 용량과 동등하므로, 리튬의 양은 이 시험에 있어서 충분하였다. 하기 방정식을 사용하여 사이클 효율을 계산하였다:

$$\text{리튬 침착/용해 효율 (\%)} = [(\text{리튬 용해시 전기량(mAh)}) / (\text{리튬 침착시 전기량 (mAh)})] \times 100$$

각각의 실시예 78-80 및 비교예 H, I 및 J에 대하여, 하기 표 IIIa에는 전해질 조성물 (즉, 용매 혼합물 및 지지염(supporting salt)의 유형)이 요약되어 있고, 하기 표 IIIb에는 상응하는 동전형 2 전극 전지의 리튬 침착/용해 효율이 요약되어 있다. 모든 실시예 및 비교예에서, 전해질 조성물은 1 몰의 지지염을 1 L의 상응하는 용매 혼합물에 용해시켜서 제조하였다.

표 IIIa

실시예 번호	지지염	용매 혼합물 (부피비)
실시예 78	LiBETI	EC/DEC/HFE (1/1/1)
비교예 H	LiBETI	EC/DEC (1/2)
실시예 79	LiTFM	EC/DEC/HFE (1/1/1)
비교예 I	LiTFM	EC/DEC (1/2)
실시예 80	LiPF6	EC/DEC/HFE (1/1/1)
비교예 J	LiPF6	EC/DEC (1/2)

표 IIIb

실시예 번호:	리튬 침착/용해 효율 / %				
	사이클 1	사이클 10	사이클 20	사이클 30	사이클 40
실시예 78	91.2	96.8	95.8	96.2	94.9
비교예 H	90.2	93.6	90.7	88.5	88.4
실시예 79	89.4	95.6	95.6	95.0	95.2
비교예 I	89.9	92.3	90.5	88.4	87.0
실시예 80	88.4	94.8	92.7	91.2	91.6
비교예 J	87.7	91.5	86.7	84.3	83.1

실시예 81 및 비교예 K, L 및 M

실시예 81을 실시하여, 본 발명에 따른 전해질 조성물을 사용하여 제조한 배터리의 방전 속도 성능을 비교예 K, L 및 M의 전해질 조성물을 사용한 배터리의 성능과 비교하여 4.2 V의 최대 충전 전압에서 결정하였다.

실시예 81에 있어서, 양극 및 음극, 폴리프로필렌 미소공성 분리 필름 및 전해질 조성물을 포함하는 동전형 전지를 조립하였다. 활물질로서 리튬 코발트 산화물, 전도성 재료로서 아세틸렌 블랙, 결합제로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 알루미늄 포일 상의 코팅 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 슬러리를 코팅하고 코팅을 건조하고 적절한 크기의 원을 뚫어서 양극을 제조하였다. 활물질로서 메토페이즈카본(methophasecarbon) 마이크로비드, 전도성 재료로서 흑연, 결합제로서 폴리비닐리덴플루오라이드 및 구리 포일 상의 코팅 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 슬러리를 코팅하고, 코팅을 건조하고 적절한 크기의 원을 뚫어서 음극을 제조하였다. 전지 용량이 양극 상의 리튬 코발트 산화물의 중량에 의해서 제어되는 것을 보증하기 위하여, 양극의 계산된 이론적 용량이 음극에서 보다 다소 더 작도록 양극 상의 활물질 중량을 조정하였다. 1 몰의 LiPF₆을 EC/DC/HFE를 5/45/50의 부피비로 함유하는 용매 혼합물 1 L에 용해하여 전해질 조성물을 제조하였다.

전지를 안정화하기 위하여, 3회의 충전/방전 사이클을 25℃에서 진행시켰다. 각각의 사이클은 전지를 0.2 CmA의 일정 전류로 4.2 V가 될 때까지 충전한 다음 0.2 mA의 일정 전류로 2.5 V가 될 때까지 방전하는 것으로 이루어졌다. 충전과 방전 사이에는, 10 분의 개방 회로 차단(open circuit break)을 추가하였다. 전지가 안정한 충전/방전 용량으로 작동하는지 확인하기 위하여, 10회의 충전/방전 사이클을 25℃에서 실시하였다. 각각의 사이클 동안, 전지를 0.5 CmA의 일정 전류로 4.2 V가 될 때까지 충전한 다음, 4.2 V의 일정 전압으로 계속적으로 충전하였다. 총 충전 시간이 3시간에 도달하거나 전류가 0.01 CmA까지 떨어지면 충전을 종결하였다. 10분의 개방 회로 차단 시간 후에, 전지를 0.5 CmA의 일정 전류로 2.5 V가 될 때까지 방전하고, 10분의 개방 회로 차단을 하였다. 그리고 나서, 상기한 과정에 의해서 안정한 것으로 확인된 전지를 다시 한번 충전하고 0.2 CmA, 1 CmA, 3 CmA, 9 CmA 또는 12 CmA의 일정 전류로 전지 전압이 2.5 V에 도달할 때까지 방전하고, 각각의 방전 속도에서 전지 용량을 측정하였다. 실시예 81의 전지에 있어서, 0.2 CmA 전류에서의 방전 용량은 전지 중의 리튬 코발트 산화물 1 g 당 129 mAh를 초과하였다 (이론적 전지 용량을 동전형 전지에서 리튬 코발트 산화물의 중량

에 기초하여 계산하고, CmAh로 정의함). 0.2 CmA에서의 방전 용량을 100%로 정의하여, 방전 속도와 얻어진 방전 용량 사이의 상관관계를 도 2에 도시한다.

- [0200] 전해질 조성물을 제조하는 데 사용된 용매 혼합물이 각각 비교예 K에 있어서 EC/DEC를 1/1의 부피비로, 비교예 L에 있어서 EC/DEC를 5/95의 부피비로, 비교예 M에 있어서 EC/DEC/DMC를 5/45/59의 부피비로 함유하는 것을 제외하고는 실시예 81의 전지에서와 동일한 방식으로, 비교예 K, L 및 M의 동전형 전지를 제조하고, 안정화하고, 안정성을 확인하고, 시험하였다. 비교예 K, L 및 M의 전지에 대한 방전 용량을 도 2에 도시한다.
- [0201] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 전해질 조성물을 포함하는 실시예 81의 전지의 측정된 용량은, 특히 더 높은 방전 전류 조건에서, 비교예 전지들의 것보다 더 큰 것이 분명하다.
- [0202] 다음으로, 최대 충전 전압이 4.2 V인 배터리의 충전 속도 성능에 대하여 시험하기 위하여 실시예 81의 시험 전지를 재사용하였다. 이러한 시험 전에, 단지 8회의 충전/방전 사이클을 완료한 것을 제외하고는, 상기에 설명한 것과 동일한 과정으로 전지의 충전/방전 안정성 및 용량을 재확인하였다. 이 여덟 번째 사이클의 충전 및 방전 용량은 127 mAh (전지 중의 리튬 코발트 산화물 1 g 당)를 초과하였고, 전지가 잘 작동하는 것으로 확인되었다. 이 여덟 번째 사이클의 충전 용량, 즉, 두 번의 충전 단계의 총 충전 용량 (즉, 일정 전류 충전 및 일정 전압 충전의 합)을 100%로 정의하였다. 그리고 나서, 전지를 0.5 CmA, 1 CmA, 3 CmA 또는 6 CmA의 일정 전류로 전지 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 충전하였다. 이러한 경우에, 일정 전압 충전을 추가하지 않았다.
- [0203] 이와 유사하게, 비교예 K, L 및 M의 시험 전지를 최대 충전 전압이 4.2 V인 배터리의 충전 속도 성능에 대하여 재시험하였다. 시험 과정은 실시예 81의 전지의 재시험에서 사용된 것과 동일하였다. 실시예 81 및 비교예 K, L 및 M 전지의 충전 속도와 얻어진 충전 용량 사이의 상관관계를 도 3에 도시한다.
- [0204] 일정 전류 충전에서 본 발명의 전해질 조성물을 포함하는, 실시예 81의 전지의 충전 용량은 더 큰 충전 전류 조건의 비교예 K, L 및 M의 전지보다 더 크다.
- [0205] 실시예 81의 전지의 시험 전지를 최대 충전 전압이 4.2 V인 배터리의 저온 방전 성능에 대하여 추가로 시험하였다. 이러한 시험 전에, 상기에 설명한 것과 동일한 과정에 의해서 전지의 충전/방전 안정성 및 용량을 재확인하였고, 전지가 아무 문제없이 잘 작동하는 것으로 확인되었다. 이 단계에서 25°C에서의 최종 방전 용량을 100%로 정의하였다.
- [0206] 다음으로, 동전형 전지를 상기한 것과 동일한 방식으로 다시 한번 충전한 다음, 10, 0, -10 또는 -20°C의 대기 온도에서 전지 전압이 2.5 V에 도달할 때까지 방전하였다. 각각의 온도에서의 용량을 측정하였다. 시험 동안에, 방전의 온도가 각각의 시험에서 변화하였으나, 충전 온도는 동일하였고, 즉, 25°C이었다.
- [0207] 이와 유사하게, 비교예 K, L 및 M의 시험 전지를 최대 충전 전압이 4.2 V인 배터리의 저온 방전 성능에 대하여 추가로 시험하였다. 시험 과정은 실시예 81의 전지의 추가 시험에서 사용된 것과 동일하였다. 도 4에 방전 온도와 얻어진 방전 용량 사이의 상관관계를 도시하고 실시예 81과 비교예 K, L 및 M 전지의 얻어진 방전 용량을 도시한다.
- [0208] 본 발명의 전해질 화합물을 포함하는 실시예 81의 전지는 저온에서 비교예의 전지에 비하여 탁월한 방전 용량을 가진다는 것이 도 4로부터 명백하다. 또한, 실시예 81의 전지는 실온, 25°C에서의 방전 용량과 비교하여 매우 낮은 온도, -10 또는 -20°C에서조차 90% 초과 방전 용량을 가졌다. 이는 본 발명의 장치를 포함하는 전기 기구가 저온에서조차 유용하며, 저온에서의 작동 시간, 예를 들어, 휴대 전화의 연속적인 통화 시간이 실온에서의 통화 시간보다 짧아지지 않음을 의미한다.
- [0209] 실시예 82
- [0210] 실시예 82에 있어서, 캐소드 활물질이 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ (유용한 재료들의 부류 중의 하나인 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ - 여기서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, 및 $0 \leq d \leq 1$)이고 전해질 화합물이 1 몰의 LiPF_6 및 1L의 5/45/50의 부피비의 용매 혼합물 EC/EMC/HFE의 용액인 것을 제외하고는 실시예 81에서 설명한 것과 같이, 양극 및 음극, 폴리프로필렌 미소공성 분리 필름 및 전해질 조성물을 포함하는 동전형 전지를 조립하였다. 전지 내 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 의 중량을 기준으로 이론적인 전지 용량을 계산하였고, CmAh로 정의하였다. 25°C에서, 전지를 0.5 CmA의 일정 전류로 4.4 V가 될 때까지 일차로 충전한 다음, 4.4 V의 일정 전압으로 계속해서 충전하였다. 총 충전 시간이 3시간에 도달하거나 전류가 0.05 CmA로 떨어졌을 때 충전을 종결하고, 그 후에 10분의 개방 회로 차단 시간을 주었다. 그리고 나서, 전지를 0.5 CmA의 일정 전류로 3.0 V가 될 때까지 방전하고,

10분의 개방 회로 차단 시간을 가졌다. 이러한 충전/방전 사이클을 30회 반복하고, 전지가 안정한 충전/방전 용량으로 작동함을 확인하였다. 여기서 30번째 사이클에서의 방전 용량은 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 1 g 당 150mAh/g이었다.

[0211] 그리고 나서, 전지를 다시 4.5 V까지 충전하고, 상기한 충전/방전 사이클을 추가로 30회 동안 4.5 V에서 사용하여 전지를 시험하였다. 최대 4.5 V의 30 사이클, 사이클 횟수와 방전 용량 사이의 상관관계가 도 5에 도시되어 있다.

[0212] 실시예 83 및 비교예 N 및 P

[0213] 실시예 83을 진행하여, 본 발명의 전해질 조성물을 사용하여 제조한 배터리의 내부 임피던스를 4.2 V 초과의 최대 충전 전압에서 결정하고, 이것을 비교예 N 및 P에 따라 제조한 배터리의 내부 임피던스와 비교하였다.

[0214] 실시예 83에 있어서, 실시예 82의 동전형 전지와 유사한 동전형 전지를 조립하였다. 전지를 4.4 V의 최대 충전 전압에서 10회의 충전/방전 사이클에 처하였다. 그리고 나서, 총 30회의 충전/방전 사이클에 있어서, 각각 4.5 및 4.6 V의 최대 충전 전압에서 추가로 10회의 충전/방전 사이클을 실시하였다 (4.4, 4.5 및 4.6 V의 최대 충전 전압 각각에서 10 회의 충전/방전 사이클). 그리고 나서, 25℃에서 전지를 다시 한번 4.6 V의 최대 충전 전압에서 충전하고, 회로를 개방하고, 자동 분극 시스템 HZ-3000 (호쿠토 덴코 컴퍼니 (일본 도쿄 소재)) 및 주파수 반응 분석기 5020 (엔에프 컴퍼니(NF Co., 일본 요코하마 소재))를 사용하여 동전형 전지의 AC 임피던스를 측정하였다. 콜-콜 플롯 반원(cole-cole plot semicircle)의 직경으로부터 곡선 맞춤 기법을 적용하여 전지에 있어서의 실제 임피던스 값을 결정하였다. 콜-콜 플롯이 둘 이상의 반원을 갖는 경우, 더 낮은 주파수 쪽에서 관찰된 가장 큰 것을 전지 임피던스 계산에 사용하였다. 실시예 83의 전지의 동전형 전지의 임피던스는 130 ohm이었다. 그리고 나서, 동일한 동전형 전지를 4.6 V 일정 전압 충전 상태로 총 40 시간 유지하였고, 상기한 방법을 사용하여 임피던스를 재계산하였는데, 이는 245 ohm이었다. 마지막으로, 총 140 시간의 일정 전압 충전을 행한 후에 세 번째 임피던스 측정을 하였고, 최종 임피던스 값은 401 ohm이었다.

[0215] 비교예 N 및 P의 전지를 위한 전해질 용매 혼합물이 각각 EC/EMC를 50/50 및 5/95의 부피비로 함유하는 것을 제외하고는, 실시예 83의 전지와 동일한 방식으로 비교예 N 및 P에 있어서의 유사한 동전형 전지를 제조하고 시험하였다. 하기 표 IV에는 각각의 실시예 83 및 비교예 N 및 P에 있어서의 전지의 내부 임피던스가 요약되어 있다.

표 IV

실시예 번호	임피던스 / ohm (4.6 V - 40 시간의 일정 전압 충전 이전)	임피던스 / ohm (4.6 V - 40 시간의 일정 전압 충전 이후)	임피던스 / ohm (4.6 V - 140 시간의 일정 전압 충전 이후)
실시예 83	130	245	401
비교예 N	436	750	2650
비교예 P	304	635	1190

[0216]

[0217] 표 IV에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전해질 조성물을 포함하는 전지는 초기에 더 낮은 임피던스를 가졌을 뿐만 아니라, 장시간의 일정 전압 충전, 트리클 충전(trickle charging)으로 공지된 조건이 가해진 이후조차도 임피던스가 덜 증가하였다. 또한, 이 실시예에서는, $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$ 를 캐소드로서 사용하고, 이와 동시에 최대 충전 전압을 4.6 V로 설정하여 고전압형 리튬 이온 배터리의 경우에 조차 본 발명에 따라 제조된 전지의 전지 임피던스의 제어가능성이 매우 효과적임을 보여주었다.

[0218] 더욱이, 실시예 83 및 비교예 N 및 P의 임피던스 값은 절대적인 값이 아니라 상대적인 결과로서 여겨져야 한다. 일반적으로 전지 임피던스는 다양한 요인들, 예를 들어, 전극 활물질의 입자 형상, 코팅 또는 비-코팅 전극의 제조 방법, 전지 조립 방법, 두 전극 사이의 거리 및 대향 면적 및 실린더형, 프리즘형, 얇은 적층형, 동전형 또는 기타의 형상과 같은 전지 형상에 의해서 결정된다. 그러므로, 임의의 제3자가 이 실시예와 완전히 동일한 전해질 제형을 사용하여 전지를 제조하려고 시도할 수 있다고 하더라도, 예를 들어, 전지 형상이 다른 경우에는 동일한 절대 임피던스 값이 반드시 얻어지지 않을 것이다. 그러나, 다른 모든 조건은 동일하고 전해질 제형만 다르다면, 유사한 상대적인 임피던스 값의 관찰이 가능하다.

[0219] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 예측할 수 없는 변형 및 변경이 당업자에게

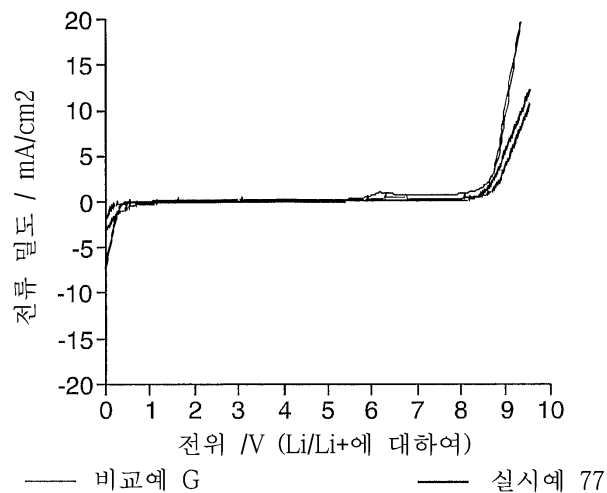
명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 청구의 범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

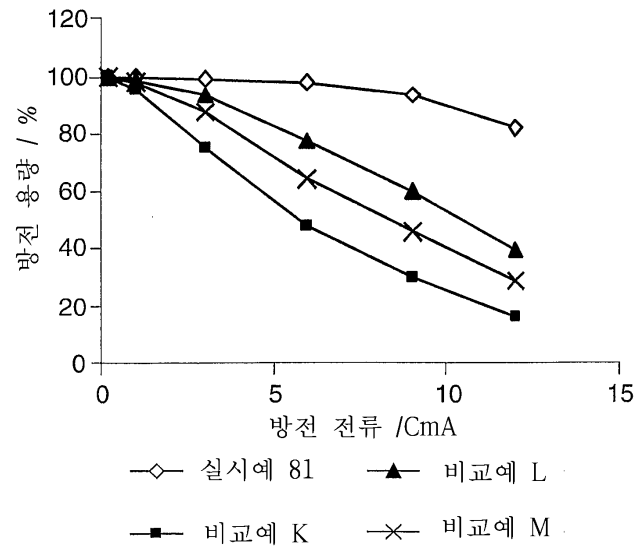
- [0020] 본 발명은 첨부 도면과 관련한 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 고려하여 더욱 완벽하게 이해될 수 있다.
- [0021] 도 1은 실시예 77 및 비교예 G에 대한 전압전류도(voltammogram)이다.
- [0022] 도 2는 실시예 81 및 비교예 K, L 및 M에 대한 방전 용량 대 방전 전류의 곡선이다.
- [0023] 도 3은 실시예 81 및 비교예 K, L 및 M에 대한 충전 용량 대 일정 충전 전류의 곡선이다.
- [0024] 도 4는 실시예 81 및 비교예 K, L 및 M에 대한 방전 용량 대 방전 온도의 곡선이다.
- [0025] 도 5는 실시예 82에 대한 방전 용량 및 사이클 횟수의 곡선이다.

도면

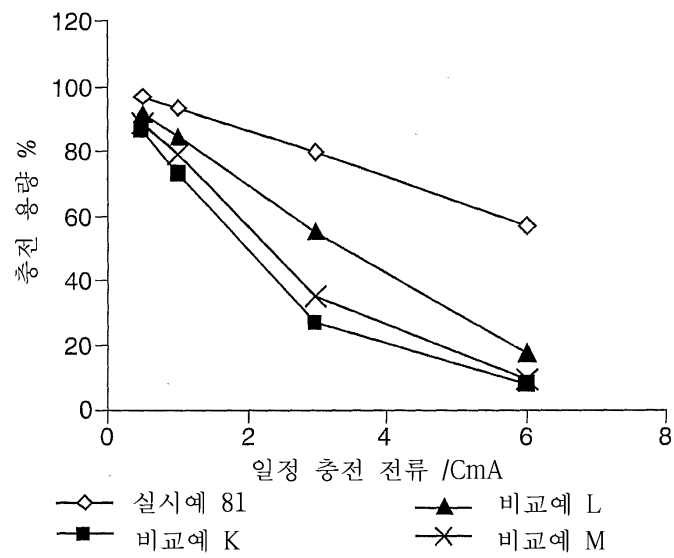
도면1



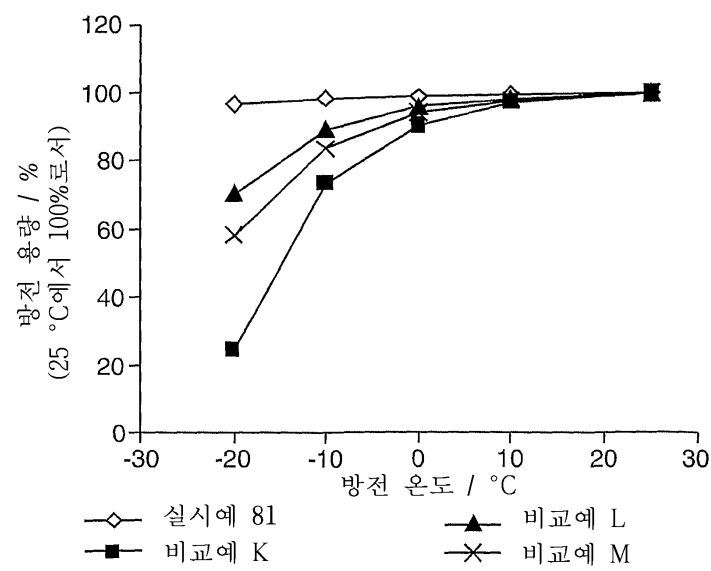
도면2



도면3



도면4



도면5

