

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 311/48 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월26일 10-0605075 2006년07월19일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7002359	(65) 공개번호	10-2003-0063495
(22) 출원일자	2001년02월24일	(43) 공개일자	2003년07월31일
번역문 제출일자	2001년02월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/001668	(87) 국제공개번호	WO 2000/10969
국제출원일자	1999년01월26일	국제공개일자	2000년03월02일

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

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 09/139,374 1998년08월25일 미국(US)

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

(72) 발명자 판타,알란,디.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

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

햄록,스티븐,제이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 김용

(54) 술폰닐이미드 및 전도성 염으로서의 그의 용도

요약

전도성 염으로서 유용한 신규 술폰닐이미드 또는 술폰닐메티드 화합물이 기재된다. 또한, 염 형태의 상기 화합물의 배터리 전해질에서의 용도가 기재되고, 상기 염의 어떤 것은 혼합된 퍼플루오로카본 및 탄화수소기를 가지거나 모든 탄화수소기를 갖는다. 상기 염은 생산비용이 저렴하면서도 우수한 전도성 및 낮은 부식성을 나타낸다.

색인어

전도성 염, 술폰닐이미드, 술폰닐메티드, 배터리 전해질

명세서

기술분야

본 발명은 혼합된 탄화플루오르 및 탄화수소기를 갖거나 모든 탄화수소기를 갖는 술폰닐메티드 전도성 염 및 리튬 배터리와 같은 전기화학 셀을 위한 전해질에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

다른 물질중에 용해 또는 분산시 이온 전도성을 제공할 수 있는 신규 화합물은 산업계에서 꾸준히 발견하고자 하는 목표이다. 종종 이들 화합물은 예를 들어, 전도성 첨가제 또는 증강제(enhancer), 양이온성 중합 개시제 또는 촉매, 대전 방지제, 전기화학 센서 및 계면 활성제로서 사용된다. 이러한 화합물은 다른 물질과 결합하여 전하를 운반하는 전해질을 형성할 때, 예를 들어 배터리, 연료 셀, 전기변색 장치, 축전기 및 슈퍼축전기(supercapacitor)와 같은 전기화학 셀 및 장치에 사용될 때 특히 유용하다.

전기화학 셀 및 장치에서 전해질 화합물을 구체적으로 적용함에 있어, 자동차, 산업 및 소비자 시장에서 사용하기 위해 고 에너지 밀도, 경중량, 재충전가능한 전원에 대한 현재 및 예정된 미래 수요가 있다. 상기 많은 요구 사항은 비수성 용매 또는 중합체에 용해되어 전해질로 작용하는 전해질 염의 사용을 필요로 하는 리튬-이온 배터리 기술에 의해 충족될 수 있다. 이 전해질 용액은 전극사이에서 이온 전도성을 발생시켜, 전기화학 셀, 예를 들면 배터리내에서 전하의 균형을 맞추는 매질(media)로서 작용한다.

물론, 새로운 전해질 화합물은 전기화학 셀 및 장치에 유용한 특성의 물리 및 화학 특성을 나타내야 한다. 이 특성중 가장 중요한 것은, 화합물은 좋은 이온 전도성을 나타내고, 열 및 전기화학적으로 안정하여야 한다는 것이다. 부가적으로, 화합물은 고농도에서 통상적인 전해질 용액 및(또는) 중합체중에서 우수한 용해성을 또한 나타내야 한다. 또한, 화합물은 다른 배터리 성분에 대하여 불활성이어야 한다는 것이다. 예를 들자면, 화합물은 전극 또는 집전장치의 부식을 야기해서는 안된다. 또한, 화합물은 비교적 독성을 덜 가져야 한다. 또한, 화합물은 환경에 대한 영향이 허용가능하여야 하고, 바람직하게는 경제적으로 실행가능한 비용으로 제조될 수 있어야 한다. 2차 즉, 재충전가능한 배터리의 경우, 화합물은 실온 및 승온에서 우수한 순환 거동(cycling action)을 나타내고, 안전에 대한 최소한의 우려, 예를 들면 열팽창으로 인한 폭발 없이 작동되고 유지될 수 있는 전기화학 셀을 생산하여야 한다.

리튬-이온 배터리에 사용하기 적합한 것으로 공지된 전해질 화합물은 현재 적다. 그러나 이들 공지 화합물은 모두 리튬 염이고 또한 확인가능한 결점을 가지고 있다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 전해질 화합물은 LiPF_6 이고, 이 화합물은 우수한 전도성 및 부식 저항성을 갖는다. 하지만, 이 화합물은 열 및 가수분해에 대해 안정성이 떨어지며, 그 결과 분해되어 셀 성능을 떨어뜨리는 플루오르화물을 방출한다. 리튬 전해질에서 잠재적으로 사용할 수 있는 다른 화합물로는 LiAsF_6 (독성을 가짐), LiBF_4 (비교적 전도성이 낮고, 열 및 가수분해에 대해 불안정함) 및 LiClO_4 (열안정성이 낮고, 잠재적으로 폭발할

수 있음)를 들 수 있다. 또한, 상당수의 유기불소 리튬 화합물이 공지되어 있으나, 개개의 유기불소 화합물은 각각 나름대로 단점을 가지고 있다. $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 와 같은 분자는 열안정성이 매우 높지만, 리튬 이온 셀의 작동 전압에서 알루미늄 집전장치를 부식시킬 수 있고, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 는 제조 비용이 매우 높다.

유용한 전도성 레벨로 작동되고, 취급이 용이하고 합리적인 비용으로 제조될 수 있는 새로운 전해질 화합물에 대한 끊임 없는 요구가 있다.

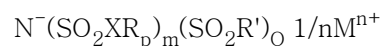
<발명의 요약>

전기화학 셀, 예를 들면 리튬 배터리, 연료 셀, 축전기, 슈퍼축전기 및 전기변색 윈도우에서 현재 통상적으로 사용되고 있는 비교적 고가의 퍼플루오르화 술포네이트, 술포닐이미드 및 술포닐메티드에 비해 저가인 대체물로서 전도성 이온 화합물이 발견되었다. 이 이온 화합물은 퍼플루오로알킬기중 일부 또는 모두가 불소가 없는 유기기에 부착된 산소 또는 질소 이중원자로 치환되어 있는 퍼플루오로알킬술포닐메티드와 유사하다. 고가인 퍼플루오로알킬기의 일부 또는 심지어 모든 퍼플루오로알킬기를 치환함으로써, 본 발명의 화합물은 파운드당 저비용으로 제조가능하고, 또한 저분자량을 가지기 때문에 전해질에서 낮은 중량 농도로 사용되어 소정의 몰농도를 갖는 용액을 만들 수 있다. 그럼에도 불구하고, 비교적 저렴한 이 화합물은 우수한 전도성 및 낮은 부식성을 나타낸다.

본 발명은 배터리 전해질에서 전도성 염으로서 특히 유용한 술포닐이미드 화합물을 포함한다.

일면에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 신규한 염을 포함한다.

화학식 I



상기식에서,

m은 1 또는 2이고, m+o는 2이고,

X는 독립적으로 O 또는 N이고,

X가 O일 때, p는 1이고, X가 N일 때 p는 2이고,

R은 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기이고, 2개의 R기는 함께 2개의 X 원자에 연결된 2가의 탄화수소기, 예를 들면 알킬렌기 또는 1,2-페닐렌기를 형성하거나(여기서 탄화수소기는 이중원자에 의해 개입(interruption) 또는 개입되지 않을 수 있음), 또는 2개의 R기는 질소원자와 함께 3 내지 6원 고리를 형성할 수 있고(여기서 고리는 이중원자에 의해 더 개입될 수 있음),

R'는 탄화수소기 또는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 비고리 플루오로알킬기, 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 환형 퍼플루오로알킬기 또는 플루오로알킬기가 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 플루오로시클로알킬-플루오로알킬기이거나(여기서 플루오로알킬 및 플루오로시클로알킬기는 사슬(catenary) 이중원자에 의해 개입되거나 개입되지 않음), 또는 R기 및 R'기는 함께 이중원자가 더 개입된 고리를 형성할 수 있고,

$\text{M}^{\text{n}+}$ 는 n가의 양이온이고, 단, m이 2인 경우 $\text{M}^{\text{n}+}$ 는 화학식 $\text{R}''_4\text{N}^+$ (여기서, R''는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 알킬임)의 금속 또는 알킬암모늄 양이온이다.

본 발명의 제2면에서, 본 발명은 (a) 화학식 I의 염 및 (b) 매트릭스 물질을 함유하는 전기화학 셀에 사용하기 위한 전해질을 포함한다:

<화학식 I>



상기식에서,

m은 1 또는 2이고, m+o는 2이고,

X는 독립적으로 O 또는 N이고,

X가 O일 때, p는 1이고, X가 N일 때 p는 2이고,

R은 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기이고, 2개의 R기는 함께 2개의 X 원자에 연결된 2가의 탄화수소기, 예를 들면 알킬렌기 또는 1,2-페닐렌기를 형성하거나(여기서 탄화수소기는 이종원자에 의해 개입 또는 개입되지 않을 수 있음), 또는 2개의 R기는 질소원자와 함께 3 내지 6원 고리를 형성할 수 있고(여기서 고리는 이종원자에 의해 더 개입될 수 있음),

R'는 탄화수소기 또는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 비고리플루오로알킬기, 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 고리 플루오로알킬기, 또는 플루오로알킬기가 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 플루오로시클로알킬-플루오로알킬기이거나(여기서 플루오로알킬 및 플루오로시클로알킬기는 이종원자에 의해 개입되거나 개입되지 않음), 또는 R기 및 R'기는 함께 이종원자가 더 개입된 고리를 형성할 수 있고,

M^{n+} 는 n가의 양이온이다.

본 발명의 제3면에서는 1종 이상의 캐소드(cathod), 1종 이상의 애노드(anode) 및 상기 전해질을 갖는 배터리가 포함된다.

발명의 상세한 설명

본 명세서에서 사용되는 용어는 아래와 같은 의미를 갖는다:

"배터리"라 함은 모든 전기 에너지 저장 장치를 의미하며, 그 예로는 축전기, 전기변색 장치 및 전기화학 셀을 들 수 있다.

"거대분자 물질"이라 함은 가교결합 및(또는) 가소화(plasticized)되거나, 또는 그렇지 않을 수 있는 단중합체, 공중합체 또는 그의 조합체를 의미한다.

"겔"이라 함은 액체에 의해 팽윤된 거대분자 물질을 의미한다.

"매트릭스" 또는 "매트릭스 물질"이라 함은 화학식 I의 염이 용해되거나 분산되어 이온 전도성 전해질을 형성할 수 있는 매질(예를 들어, 고체, 액체, 겔 또는 가소화 중합체)을 의미한다.

다른 언급이 없다면, "특정 전압(voltages specified)"이라 함은 Li/Li^+ 표준 전극에 대해 측정된 양전극의 전기 전압차를 의미한다.

화학식 및 명세서에 나타난 R'라는 용어는 하기의 탄화수소기 또는 골격 사슬에 1 이상의 탄소 원자를 포함하는 탄화플루오르일 수 있으며, 이러한 사슬은 1가 또는 2가, 분지쇄 또는 환형일 수 있다. 탄소원자를 갖는 골격사슬은 헤테로 부분, 예를 들면 각각 탄소원자에만 결합된 2가 산소 또는 3가 질소 원자 또는 각각 탄소, 불소 또는 산소 원자에 결합될 수 있는 6가의 황원자에 의해 개입될 수 있으나, 이러한 헤테로부분이 존재하는 경우 골격 사슬은 2개의 탄소원자마다 1 이상의 상기 헤테로부분을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

탄화플루오르기는 부분적으로 또는 완전히 불화, 즉 과불화(perfluorinated) 탄화수소 사슬일 수 있다. 부분 불화된 탄화수소는 탄화수소에 있는 수소원자의 일부만이 불소 원자에 의해 치환된 경우 존재한다. 완전 불화 또는 과불화된 탄화수소 사슬에서, 탄소에 부착되어 있는 수소원자중 본질적으로는 모두, 예를 들어 적어도 90%가 불소로 치환되었다. 따라서, 비골격 원자가 결합은 탄소와 불소 결합인 것이 바람직하다. 그러나, 때때로 수소원자, 브롬원자 또는 염소원자에 결합된 탄소가 완전 불화된 탄화수소 사슬에 존재할 수 있다.

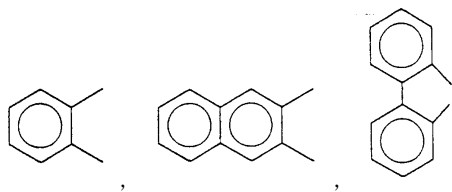
탄화플루오르기에 존재하는 탄소원자의 총수는 변할 수 있으나, 예를 들면 1 내지 12개, 바람직하게는 1 내지 8개, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개이다. 기가 환형 구조이거나 환형 구조를 포함하는 경우, 이러한 구조는 5 또는 6원 고리를 갖고, 이 중 하나 또는 둘은 상기 헤테로부분, 예를 들면 산소 및(또는) 질소일 수 있다.

"탄화수소기"는 1가 또는 2가의 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 고리지방족-지방족기 또는 아릴, 비아릴 또는 아릴알킬기를 말한다. 이 기에 대해서는 아래에서 추가로 정의한다.

"직쇄 또는 분지쇄 지방족기"라 함은 직쇄 또는 분지쇄 사슬 형태인 탄화수소기를 말하고, 이 경우 다른 언급이 없다면 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는다. 이 실시태양에서는 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬 직쇄 또는 분지쇄인 것이 바람직하다.

"지방족고리"라 함은 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 지방족기이고, 고리 포화기를 말한다. 따라서, 지방족고리기로서는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있다.

"아릴"이라 함은 예를 들어, 페닐 나프틸티에닐, 피리딜, 피롤릴 및 푸릴과 같은 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소를 말한다. 이 중 예를 들어 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 알킬, 니트로, 할로, 트리플루오로메틸 또는 시아노와 같은 공지된 방향족 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 페닐 또는 나프틸기가 바람직하다. 페닐 또는 나프틸기는 다른 페닐 또는 나프틸기로 치환되어 비아릴기, 예를 들면 비페닐기를 형성할 수 있다. 페닐 또는 나프틸기는 하기 정의된 "반응성기"로 더 치환될 수 있다. 방향족기로서 특히 바람직한 것은 C_6H_5- , C_9H_8- , $CH_3C_6H_4-$, $O_2NC_6H_4-$, FC_6H_4- , $(CF_3)_2C_6H_3-$ 및 NCC_6H_4- 이다. 두개의 R기에 의해 형성된 2가의 방향족기중 바람직한 것은 하기와 같은 화합물이 있다.



"반응성기"라는 용어는 그 자신 또는 다른기와 반응할 수 있는 임의의 기를 말한다. 예를 들자면, R 및 R'는 그라프트 또는 중합(양이온, 음이온 또는 자유 라디칼 메카니즘)을 통해 단일중합체 또는 공중합체를 형성하는 동일한 염의 다른 분자, 또는 다른 반응성 또는 중합가능한 화합물의 분자를 포함하여, 술폰이미드 또는 술폰메티드로 하여금 다른 반응성 화합물과 반응하는 것을 가능하게 하는 중합성기, 예를 들면 올레핀성 불포화기(예, 아크릴레이트 또는 알릴), 에폭사이드기, 이소시아네이트기를 함유할 수 있다. 이러한 단중합체 또는 공중합체 물질은 전해질에서 특히 단일 이온 전도체로서 특히 유용하다. 접한한 반응성기는 올레핀성 불포화기(예를 들면, 비닐, 알릴, 비닐벤질, 아크릴로일 또는 메타크릴로일) 함유 반응성기 또는 반응성 헤테로지방족기 구조(예를 들면, 옥시란(에폭시), 옥세탄, 아제티딘 또는 아지리딘기) 함유 반응성기로부터 선택될 수 있다. 본 발명은 화학식 I(여기서, R 및 R'는 1이상의 중합성기를 포함함)의 화합물이 관련된 중합반응에 의해 형성된 단일 및 공중합체를 포함한다.

또한, 반응성기로서 적합한 것에는 히드록시, 아미노, 카르복실, 이소시아네이트, 디알콕시알킬실릴 또는 트리알콕시실릴기가 있다. 반응성기가 원하는 이미드 또는 메티드 제조 반응에 의해 방해받을 수 있을 경우, 가역적으로 반응성기에 구속된 반응체에 의해 반응성기를 보호할 수 있다. 예를 들자면, 이중결합을 디할로 유도체로서 보호한 다음, 탈할로젠화할 수 있다.

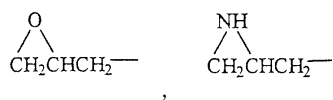
"알킬렌"기는 다른 기 또는 원자의 양 말단에서 결합하여 고리를 형성할 수 있는 2가의 직쇄 또는 분지쇄 유기기를 말한다. 퍼플루오로알킬렌기로서 바람직한 것은 퍼플루오로에틸렌, 퍼플루오로프로필렌 및 퍼플루오로부틸렌이 있다.

"플루오로알킬렌"이라 함은 양 말단에서 다른 기 또는 원자와 결합하여 고리를 형성할 수 있는 직쇄 또는 분지쇄인 2가의 부분적으로 또는 완전히 불화된 유기기를 말한다. 퍼플루오로알킬렌기로서 바람직한 것은 퍼플루오로에틸렌, 퍼플루오로프로필렌 및 퍼플루오로부틸렌이다.

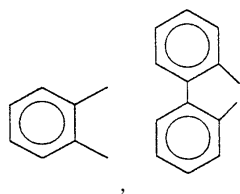
적합한 양이온(M^{n+})에는 알칼리 금속 양이온(예, Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Cs^+), 알칼리 토금속 양이온(예, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 및 Ba^{2+}), 8A족 양이온(예, Al^{3+}), 전이금속 양이온(예, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} 및 Cu^{2+}), 희토류 금속 양이온(예, Ce^{4+} 및

La^{3+} , 암모늄 양이온(즉, R_4N^+ , 여기서 R은 독립적으로 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 수소임), 술포늄 양이온(즉, R_4P^+) 및 양성자(즉, H^+)가 있다. 또한, 양이온으로서 적합한 것은 유기금속 양이온, 예를 들면 페로세늄 양이온, 시클로펜타디에닐(아렌) M^{m+} , (아렌) $\text{M}(\text{CO})_3\text{M}^{m+}$, (아렌) $_2\text{M}^{m+}$, 및 (시클로펜타디에닐) $_2\text{M}(\text{CH}_3)^{m+}$ 를 들 수 있다(상기식에서 M은 전이금속이다). 많은 배터리 응용분야에서, 양이온은 알칼리 금속 양이온인 것이 바람직하나, 가장 바람직하게는 양이온은 리튬 양이온이다.

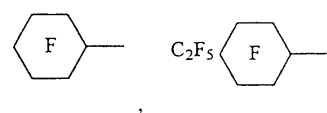
일가의 R 및 R' 탄화수소기로서 바람직한 것으로는 CH_3^- , C_2H_5^- , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}^-$, C_6H_5^- , C_9H_8^- , $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4^-$, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^-$, FC_6H_4^- , NCC_6H_4^- , $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)^-$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4^-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4^-$, $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4^-$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2^-$, $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}^-$, $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4^-$, HOC_2H_4^- , $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2^-$, $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4^-$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6^-$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiC}_3\text{H}_6^-$ 및 하기 두 화합물이 있다.



2개의 R기 2개의 R'기 또는 R 및 R'기가 함께 형성하는 2개의 기로서 적합한 것은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 및 하기 두 화합물이 있다.

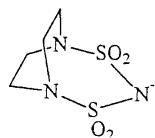
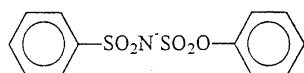
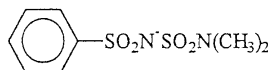
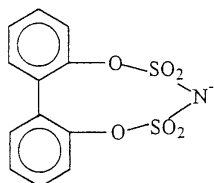
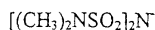
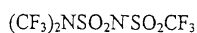
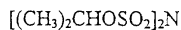
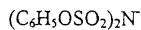
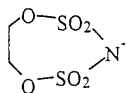
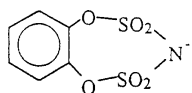


1가의 탄화플루오르기로서 적합한 것으로는 CF_3^- , C_2F_5^- , C_4F_9^- , $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4^-$, $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4^-$ 및 하기 두 화합물이 있다.



2개의 R'기가 함께 형성한 2가의 탄화플루오르기로서 적합한 것으로는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 및 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 가 있다.

술포닐이미드 음이온으로서 특히 적합한 것으로는 아래와 같은 화합물을 들 수 있다:



일반적으로, 본 발명의 술폰이미드 화합물은 적합한 히드록실 유기 전구체(예, 알코올 또는 페놀) 또는 아민 유기 전구체(예, 아민 또는 아닐린)를 술폰 할라이드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 반응은 전형적으로 비양성자성 용매(예를 들면, 아세트니트릴)중에서 1몰이 더 많은 3차 아민(예를 들면, 트리에틸아민)과 함께 수행하여 발생된 수소 할라이드산을 소모하고, 그 결과 반응을 종결시킨다. 반응은 발열을 조절하기 위해 약 0 내지 25℃의 온도에서 수행하여야 한다. 생성되는 트리에틸암모늄염 용액을 여과하여 임의의 고체 부산물을 제거할 수 있고, 여액에서 용매를 제거할 수 있다. 트리에틸암모늄 양이온을 원하는 양이온으로 바꾸기 위해, 원하는 양이온(예를 들면, 그의 히드록사이드, 옥사이드 또는 카르보네이트)의 염기의 수성 용액 또는 분산액으로 중화를 수행할 수 있고, 물을 제거하고, 생성되는 고체를 물과 섞이지 않는 용매(예를 들면, 디에틸 에테르)로 씻어낸다. 추가 정제는 테트라히드로푸란중에 고체를 다시 용해시키고, 알루미나의 단관(short column)에 이 용액을 통과시킴으로써 가능하다.

이미드기에 부착된 산소 또는 질소 이중원자를 갖는 술폰이미드는 문헌[Argyropoulos et al. in Journal of Applied Chemistry, 26, 3073-3084(1981)]에 기재된 반응 조건을 사용하고, 이미도비스(술폰릴 클로라이드)(IBSC, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$)를 히드록실 또는 아민 유기 전구체와 반응시켜 편리하게 제조할 수 있다.

퍼플루오로알칸술폰일 치환된 이미드 화합물의 제법은 미국특허 제5,652,071에 기술되어 있다.

일부 배터리 전해질 조성물의 경우는, 배터리 성능을 최대화하기 위하여 다른 전도성 염을 가하는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 화학 전원에 대해 공지된 통상적인 전도성 염을 사용한다. 예를 들자면, 부가적인 전도성 화합물은 하기 양이온 및 음이온을 포함할 수 있다:

알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIB족 금속, 전이금속, 희토류 금속, 암모늄 양이온(예를 들면, 테트라알킬암모늄 및 트리알킬암모늄) 및 프로톤으로 구성된 군으로부터 선택된 양이온 및

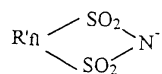
NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- 및 과불화 음이온으로 구성된 군으로부터 선택된 화합물.

상기에서, 과불화 음이온 하기 화합물일 수 있다:

화학식 $\text{R}_{f0}\text{SO}_3^-$ (여기서, R_{f0} 는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 부분을 포함할 수 있는, 1 내지 12개의 탄소를 갖는 퍼플루오로알킬기임),

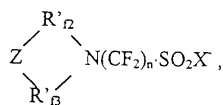
화학식 $(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)\text{N}^-$ (여기서, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 직쇄, 분지쇄 또는 고리 부분을 포함할 수 있는, 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 함께 총 12개 이하의 탄소원자를 가짐),

하기 화학식을 갖는 과불화 고리 이미드 이온



(상기식에서, R'_{f1} 은 1 내지 2개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 임의로 치환된, 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌 부분이고, R'_{f1} 은 총 6개 이하의 탄소원자를 가짐),

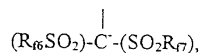
화학식 $(\text{R}_{f3})(\text{R}_{f4})\text{N}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{X}^-$ 또는 하기 화학식의 과불화 술포네이트, 이미드 또는 메티드 음이온



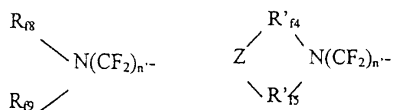
[상기식에서,

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_{f3} 및 R_{f4} 는 독립적으로 화학식 $-\text{C}_r\text{F}_{2r}-$ 를 갖는 퍼플루오로알킬렌 부분이고,

X^- 는 $-\text{O}^-$, $-\text{N}-\text{SO}_2(\text{R}_{f5})$ 또는 하기 화학식의 음이온이고,



상기식에서, R_{f5} , R_{f6} 및 R_{f7} 은 독립적으로 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, $-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2-\text{X}^-$ 및 하기 화학식의 화합물이고,



(상기식에서,

R_{f8} 및 R_{f9} 는 각각 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 퍼플루오로알킬기이고, R_{f8} 및 R_{f9} 는 총 12개 이하의 탄소원자를 가지며,

Z는 $-\text{CF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}_{f10})-$ 또는 $-\text{SF}_4-$ 이고, 여기서 R_{f10} 은 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 또는 $-(\text{CF}_2)_q-\text{SO}_2-\text{X}^-$ 이고,

R'_{f4} 및 R'_{f5} 는 독립적으로 화학식 $\text{C}_r\text{F}_{2r}-$ 을 갖는 퍼플루오로알킬렌 부분이고,

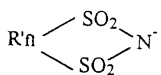
n' 는 1 내지 4의 정수이고, m 은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8의 정수이고, r 은 1 내지 4의 정수이고, q 는 1 내지 4의 정수임]],

화학식 $(\text{R}_{f11}\text{SO}_2)\text{C}^-(\text{R})(\text{SO}_2\text{R}_{f12})$ (여기서, R_{f11} 및 R_{f12} 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고, R 은 H, Br, Cl, I, 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬기, 아릴기 또는 알크아릴기임)의 비스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드 음이온 및

화학식 $^-\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_{f13})(\text{SO}_2\text{R}_{f14})(\text{SO}_2\text{R}_{f15})$ (여기서, R_{f13} , R_{f14} 및 R_{f15} 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬기임)의 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드 음이온.

부가적인 전도성 음이온은 리튬 양이온 및 하기 음이온들로 구성된 군으로부터 선택된 음이온을 갖는 것이 바람직하다:

PF_6^- 음이온, ClO_4^- 음이온, BF_4^- 음이온, 화학식 $\text{R}_{f0}\text{SO}_3^-$ (여기서, R_{f0} 는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬기임)의 과불화 술포네이트 음이온, 화학식 $(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)\text{N}^-$ (여기서, R_{f1} 및 R_{f2} 는 각각 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 5 이하의 전체 탄소원자수를 갖는다)의 과불화 비고리 이미드 음이온, 하기 화학식의 과불화 고리 이미드 음이온



(상기식에서, R'_{f1} 은 1 내지 2개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기로 임의로 치환된, 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌 부분이고, R'_{f1} 은 전체 탄소원자수가 6 이하임) 및

화학식 $^-\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_{f13})(\text{SO}_2\text{R}_{f14})(\text{SO}_2\text{R}_{f15})$ (여기서, R_{f13} , R_{f14} 및 R_{f15} 는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬기임)의 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드 음이온.

부가적인 전도성 이온으로서 더욱 바람직한 것에는 LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiNO_3 , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$, $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_3\text{Al}$, $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$, $((\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 및 그의 혼합물이 있다.

전해질 조성물을 형성하기 위해서는, 전도성 화합물의 염이 매트릭스 물질에 적어도 부분적으로 용해되거나 분산되도록 전도성 화합물을 매트릭스 물질과 혼합한다. 비록 다른 범위의 농도로 사용할 수도 있지만, 이 염은 전해질 용액의 전도성이 최대 또는 그 근처가 되도록 하는 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

매트릭스 물질은 고체, 액체, 겔 또는 액체가 함침된 다공성 멤브레인 형태일 수 있다. 배터리에 사용하기 위해서는, 매트릭스 물질은 전해질에 요구되는 특정 전도성, 점도, 기계적 강도, 반응성 및 안정성을 제공하도록 선택된다.

전해질 용액을 제조하기에 적합한 매트릭스 물질은 액체, 중합체 또는 중합체와 액체의 혼합물일 수 있다. 고체 매트릭스 물질로서 적합한 것으로는 미국특허 제4,505,997호(아르만트 등)에 기술된 중합체 및 공중합체외에, 폴리에테르 유사 폴

리(에틸렌 옥사이드), 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리(프로필렌 옥사이드), 플루오로중합체(예를 들면, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 및 폴리(아크릴로니트릴)과 같은 중합체 및 공중합체를 들 수 있다. 중합체는 가교결합 또는 가교결합되지 않은 형태로 사용할 수 있고, 가소화할 수 있다. 이러한 물질은 일반적으로 무수성, 즉 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 50 ppm 미만의 수분함량을 갖는다.

고환원성 전극(예를 들면, 리튬 금속) 및 액체 매트릭스 물질을 포함하는 배터리에서, 액체는 비수성, 극성, 비양성자성, 유기 용매인 것이 바람직하다. 이러한 액체는 일반적으로 무수성, 즉 약 100 ppm 미만, 바람직하게는 약 50 ppm 미만의 수분함량을 갖는다. 비양성자성 액체로서 바람직한 것으로는 선형 에테르(예를 들면, 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 1,2-디메톡시에탄), 고리 에테르(예를 들면, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란 및 4-메틸디옥솔란), 에스테르(예를 들면, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 및 부티로락톤, 예를 들면 감마 부티로락톤), 니트릴(예를 들면, 아세토니트릴 및 벤조니트릴), 니트로 화합물(예를 들면, 니트로메탄 또는 니트로벤젠), 아마이드(예를 들면, N,N-디메틸포르마미드, N,N-디에틸포르마미드 및 N-메틸피롤리디논), 술폰(예를 들면, 디메틸 술폰), 술폰(예를 들면, 디메틸술폰), 테트라메틸렌 술폰 및 기타 술폰, 옥사졸리디논(예를 들면, N-메틸-2-옥사졸리디논) 및 그의 혼합물이 있다. 전형적인 비수성, 극성, 비양성자성 액체 매질(예를 들면, 프로필렌 카르보네이트)에서 본 발명의 전해질 염의 최대 전도성은 일반적으로 실온에서 0.1 내지 20 mS(milliSiemens)의 범위, 바람직하게는 1 mS 보다 크다.

매트릭스 물질의 혼합물은 사용될 수 있고, 때때로 최대 성능을 부여하도록 매트릭스 물질의 성질을 개선시킴에 있어 선호된다. 일반적으로, 매트릭스 물질의 양은 전체 염 농도가 약 0.1 M(리터당 몰) 내지 약 2.0 M, 바람직하게는 약 1 M이 되도록 선택된다.

본 발명의 바람직한 화학 전원은 1 이상의 캐소드, 1 이상의 애노드, 분리기(separator) 및 전도성 화합물 및 비양성자성 용매를 포함하는 액체 전해질을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

예를 들어, 리튬 배터리의 전극(즉, 애노드 및 캐소드)은 금속 박 및 플라스틱 물질 결합체에 결합된 전도성 희석제(예를 들면, 카본 블랙 또는 흑연)와 함께 블렌딩된 활성 물질 입자로 구성되는 것이 일반적이다. 결합체로서 전형적인 것에는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 삼원혼성중합체 및 유화 스티렌-부타디엔 고무(SBR)가 있고, 결합체는 가교결합될 수 있다. 또한, 결합체는 예를 들면 유기 화합물이 열분해되어 형성된 고체 탄소 매트릭스일 수 있다. 금박막 또는 복합 전극 물질은 각종 방법, 예를 들면 코팅법, 캐스팅법, 압착법 또는 압출법을 사용하여 확장된 금속 스크린 또는 금박막(바람직하게는, 알루미늄, 구리 또는 니켈)에 적용할 수 있다.

배터리 애노드로서 적합한 것에는 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 나트륨 금속, 탄소 기재 금속(예를 들면, 흑연, 코크, 탄소 섬유, 피치), 전이 금속 산화물(예를 들면, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 및 LiWO_2) 및 리튬화(lithiated) 주석 산화물이 있다. 리튬 이온 배터리의 경우, 리튬을 호스트 물질(host material), 예를 들면 탄소(즉, 리튬화 탄소를 얻기 위해) 또는 다른 원소(예를 들면, 실리콘, 붕소 및 질소)와의 탄소 합금, 전도성 중합체, 또는 삽입가능한 무기 호스트(예를 들면, $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)에 삽입할 수 있다. 애노드를 포함하는 물질은 박막(예를 들면, 니켈 및 구리) 배면체(backing)상에서 운반될 수 있거나 확장된 금속 스크린에 압착될 수 있고, 각종 다른 금속과 합금을 형성할 수 있다.

캐소드 물질로서 적합한 것으로는 흑연, 무정형 탄소, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , 공동 도핑된(Co-doped) 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 전하를 띠거나 전하를 띠지 않는 형태를 포함함) 및 전도성 중합체(예를 들면, 폴리피롤, 폴리술폰 및 폴리비닐페로센)이 있다. 1차 배터리에서, 캐소드는 불화 탄소(예를 들면, $(\text{CF})_n$), SO_2Cl_2 , Ag_2CrO_4 , 황, 폴리술폰 및 O_2 또는 SO_2 전극일 수 있다.

리튬 배터리 및 수퍼축전기는 캐소드와 애노드사이의 단락(short-circuiting)을 방지하기 위해 분리기를 포함하는 것이 보통이다. 분리기는 예정된 폭 및 길이를 가지고 또한 10 mils(0.025 cm) 미만의 두께를 가지는 미세다공성 중합체(전형적으로는, 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합체)의 일점 또는 다점 시트로 구성되는 것이 보통이다. 예를 들면, 미국특허 제3,351,495호(라센 등), 제4,539,256호(첩만 등), 제4,731,304호(룬드퀴스트 등) 및 제5,565,281호(유 등) 참조. 전형적으로 직경이 약 5 micron인 상기 미세다공성 멤브레인의 공극 크기는 이온을 통과시킬 만큼 충분히 크지만, 직접 또는 입자 투과 또는 수지상 결정(dendrite)(전극상에서 형성될 수 있음)에 의한 캐소드와 애노드의 접촉을 방지할 만큼 충분히 작다.

또한, 본 발명의 신규 화합물은 비전해질에도 적용할 수 있다. 예를 들면, 화학식 I의 염은 R 및(또는) R'의 탄화수소기가 8 내지 18개의 탄소원자를 포함하는 경우, 또는 플루오로알킬기 R'가 4 내지 12개의 탄소원자를 포함하는 경우 계면활성제로서 유용하다. 이러한 계면활성제 염의 음이온으로서 적합한 것으로는 $C_8F_{17}SO_2N^+SO_2OCH(CH_3)_2$, $(C_{12}H_{25}OSO_2)_2N^-$ 및 $C_8F_{17}SO_2N^+SO_2OC_{12}H_{25}$ 가 있다. 계면활성제 염 양이온은 음이온 계면활성제, 예를 들면 알칼리 금속, 알킬리 토금속 또는 암모늄에서 보통 사용되는 것들이다. 또한 염 또는 산은 촉매, 대전 방지제 및 양이온 광개시제로서 잠재적으로 유용하다. 이러한 유용한 화합물로는 $C_6H_5OSO_2NHSO_2CF_3$, $(CH_3)_4P^+N(SO_2OC_6H_5)_2$ 및 $(CH_3)_4P^+N(SO_2OC_6H_5)_2$ 및 $(C_6H_5)_3S^+N(SO_2CF_3)(SO_2OC_6H_5)$ 가 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 더 예시되나, 본 발명이 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

실시예

시험 방법

전도성

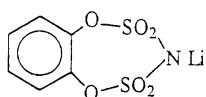
액체 전해질에 대한 전도성 측정은 조심스럽게 정화되고 건조된 성분으로부터 유도된 1 몰(1M)의 전해질을 사용하여 일반적으로 수행된다. 1M의 전해액은 프로필렌 카르보네이트(PC)와 1,2-디메톡시에탄(DME) 또는 에틸렌 카르보네이트(EC)와 디메틸 카르보네이트(DMC)의 50 대 50(부피) 혼합물 10 mL중에 전해질 화합물 10 밀리몰에 용해시켜 제조하였다. 생성되는 전해액 10 mL를 K가 1.0/cm(모델 번호 제3403호, 오하이오주의 엘로우 스프링에 소재한 YSI 인크로부터 입수가가능함)이고 사용전에 건조 박스에서 유지된 전도성 셀을 가진 유리 용기에 놓았다. 매번, 수분 함량은 30 ppm 이하로 유지시켰고, 수분 함량은 칼 피쳐 적정(Karl Fischer titration)에 의해 결정하였다. 이어서, 주파수 응답 해석기(frequency response analyzer)(모델 1260, 매사추세츠 빌레리카에 소재한 줌버거로부터 입수가가능함)가 장착된 PAR 모델 273 정전위전해장치/검류계(뉴저지주의 프린스턴에 소재한 EG&G 프린세톤 어플라이드 리서치로부터 입수가가능함)를 사용하여 임피던스 응답을 평방 센티미터당 밀리-시메멘(mS/cm) 단위로 측정하였다. 각각의 셀에 대한 임피던스 응답은 모델 398 일렉트로케미컬 소프트웨어(EG&G 프린세톤 어플라이드 리서치로부터 입수가가능함)를 사용하고, 100,000 내지 1 Hz의 주파수 응답에 걸쳐 5-10 mV의 AC 시그널을 사용하여 측정하였다. 이어서, 임피던스 응답으로부터 전도성을 계산하였다.

0.2 내지 2.0 M의 범위의 다른 농도를 또한 측정하여 최대 전도성을 위한 농도를 확인하였다.

전도성 염의 원료 및 제조

염 1

카테콜(1,2-디히드록시벤젠, 위스콘신주의 밀워키에 소재한 알드리치 케미컬 캄퍼니로부터 입수가가능함) 17 g을 무수 아세토니트릴 75g에 용해시켰다. 이 용액에 무수 아세토니트릴 90 g중의 이미도비스(술포닐 클로라이드)("Inorganic Synthesis, Vol. VIII, 1966, p. 105에 기술된 방법으로 제조) 42 g을 가하였다. 생성되는 용액을 0°C로 냉각시키고, 무수 트리에틸아민 85g을 적가하고, 0°C에서 1시간 동안 교반한 다음, 실온에서 1시간 동안 교반하여 혼합물이 반응하도록 하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 용매를 진공에서 제거하여 황갈색 오일을 얻었다. 생성되는 오일을 1M의 수성 LiOH(순도는 99.995%이고, 알드리치 케미컬 코퍼레이션으로부터 입수가가능함) 660.6g으로 중화시켰다. 물을 제거하고, 생성되는 고체를 디에틸 에테르 분액(250 mL)으로 두번 씻었다. 에테르를 제거하여 백색 고체 32.6g을 얻었고, 이것을 테트라히드로푸란에 다시 용해시키고 염기성(basic) 알루미늄의 단판에 생성되는 용액을 통과시켜 더 정제하였다. 회수된 화합물은 하기 화합물로 식별되었다:



NMR 분석(CD_3CN): ^1H , 7.27 ppm(m, 2H), 7.33 ppm(m, 2H), ^{13}C , 118, 124, 128 ppm. 클로라이드 이온 함량: 적정시약으로 질산은을 사용한 은적정법을 사용하여 측정된 값이 12 ppm. 원소분석: C 28.33%, H 1.69%, N 5.28%, S 24.37%, Li 2.59%, O 37.74%(이론치: C 28.02%, H 1.57%, N 5.45%, S 24.93%, Li 2.70% 및 O 37.33%).

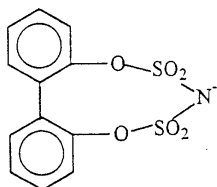
염 2

과량의 트리에틸아민의 존재하에서 이소프로필 알코올을 이미도비스(술폰릴 클로라이드)와 반응시키는 것을 제외하고는, 염 1에 대해 기술된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 염 2[(CH_3)₂CHOSO₂]₂NLi을 제조하였다. NMR(D_2O): ^1H , 1.33 ppm(d, 12H, J=6.5Hz) 4.65 ppm(7중선, 2H, J=6.5).

염 3

과량의 트리에틸아민의 존재하에서 트리플루오로메틸술폰아미드를 디메틸설파모일과 반응시키는 것을 제외하고는, 염 1에 대해 기술된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 염 3 즉, [(CH_3)₂NSO₂](CF₃SO₂)NLi을 제조하였다. NMR(CD_3CN): ^1H , 2.62 ppm (s), ^{19}F -77.9 ppm(s).

염 4



과량의 트리에틸아민의 존재하에서 2,2'-디히드로비페닐 8.6g을 이미도비스(설파릴 클로라이드) 10.0g과 반응시키는 것을 제외하고는, 염 1에 대해 기술된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 상기 구조식의 염 4를 39%의 수율로 제조하였다. ^1H NMR(CD_3CN): δ = 7.23 dd, 7.34 dt, 7.46 dt, 7.54 dd ppm. ^{13}C NMR(CD_3CN): δ =123.7, 127.3, 130.5, 131.0, 131.9, 150.7 ppm MS 음이온 레이저 탈착: M^- : m/z=236; [M^- -SO₃]: m/z=246; [M^- 2SO₃]: m/z=166.

염 5

과량의 트리에틸아민의 존재하에서 벤젠술폰아미드를 디메틸설파모일 클로라이드와 반응시키는 것을 제외하고는, 염 1에 대해 기술된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 염 5, 즉 [(C₆H₅)SO₂NLiSO₂N(CH₃)₂]를 제조하였다.

염 1 내지 5에 대하여 측정된 전도성이 표 1에 나타나있다.

	화합물	용매	전도성
실시예	평가 대상	블렌드	MS/cm(몰농도)
1	염 1	EC/DMC	7.2(0.8M)
2	염 2	EC/DMC	2.0(0.2M)*
3	염 3	EC/DMC	4.4(0.6M)
4	염 4	EC/DMC	1.2(1M)
5	염 5	EC/DMC	0.83(0.2M)*

* 염 용해성은 낮았다.

표 1의 데이터는 모든 염들이 용매 혼합물에서 우수한 전도성을 나타냄을 보여주고 있다. 염이 그 구조에 유기불소를 거의 또는 완전히 가지고 있지 않음을 고려시, 이러한 결과는 매우 놀라운 것이다. 염 1, 즉 불소가 없는 카테콜 유도체는 전해질에 특히 높은 전도성을 부여하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

화학식 $N^-(SO_2XR_p)_m(SO_2R')_o$ $1/nM^{n+}$ 의 1종 이상의 화합물의 반응 생성물을 포함하는 단일중합체 또는 공중합체 물질:

상기식에서,

m은 1 또는 2이고, o는 0 또는 1이고, m+o는 2이고,

X는 O이고,

p는 1이고,

R은 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기이거나, 혹은 2개의 R기가 함께 2개의 X 원자에 연결된 2가의 탄화수소기를 형성하고(여기서 탄화수소기는 이중원자에 의해 개입 또는 개입되지 않음),

R'는 각각 독립적으로 탄화수소기 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 비고리 플루오로알킬기, 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 고리 플루오로알킬기, 또는 플루오로알킬기가 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 플루오로시클로알킬-플루오로알킬기이거나(여기서 플루오로알킬 및 플루오로시클로알킬기는 이중원자에 의해 개입되거나 개입되지 않음),

또는 R기 및 R'기는 함께 이중원자에 의해 더 개입될 수 있는 고리를 형성할 수 있고,

여기서, R기 또는 R'기는 올레핀성 불포화기, 에폭사이드기, 이소시아네이트기, 헤테로시클릭 기, 히드록시, 아미노, 카르복실, 디알콕시알킬실릴 및 트리알콕시실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 중합성기를 함유하며,

M^{n+} 는 n가의 양이온이다.

청구항 32.

제31항에 있어서,

(a) 상기 중합성기가 올레핀성 불포화기, 에폭사이드기, 이소시아네이트기 또는 이들의 혼합물이고(이거나)

(b) R이 직쇄 또는 분지쇄 지방족기, 고리지방족기, 페닐 또는 나프틸이고 R이 중합성기로 치환된 것

을 특징으로 하는 물질.

청구항 33.

제32항에 있어서, 상기 올레핀성 불포화기가 비닐, 알릴, 아크릴일, 메타크릴일 기 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제