



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월11일
(11) 등록번호 10-2705428
(24) 등록일자 2024년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/09 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/098 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0128515
(22) 출원일자 2023년09월25일
심사청구일자 2023년09월25일
(56) 선행기술조사문헌
The Synthesis of Hypodiphosphoric Acid and
Derivatives with P-P Bond, including Esters
and Diphosphine Dioxides: A Review,
MOLECULES, 26, 7286(2021.11.30)
W02015161137 A1

(73) 특허권자
주식회사 에스켄
충청북도 제천시 제2바이오밸리로5길 15 (왕암
동)
(72) 발명자
하홍식
강원특별자치도 영월군 주천면 도천길 176-21
최영노
서울특별시 광진구 뚝섬로24길 74, 102동 202호
(광진한화꿈에그린아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 6 항

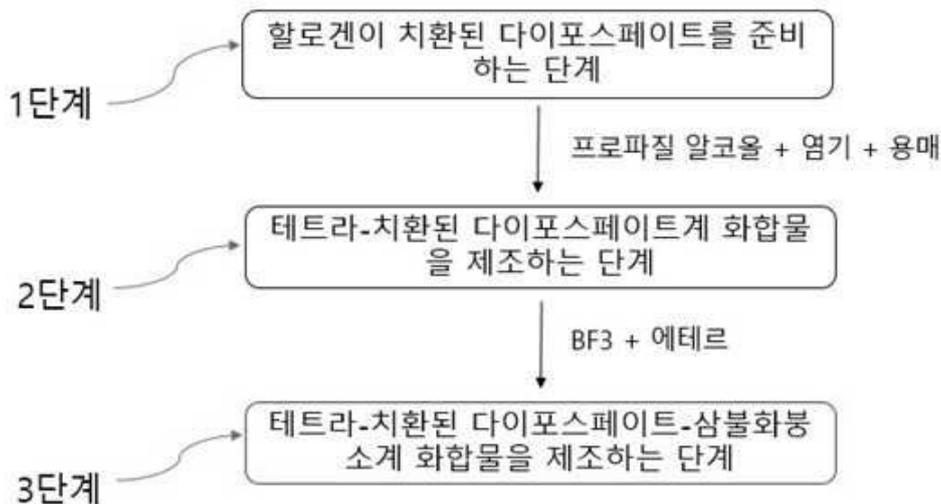
심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

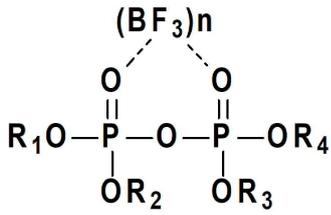
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 할로겐이 치환된 다이포스페이트에 용매와 염기 존재하에 알코올 화합물을 반응시키면 테트라-치환된 다이포스페이트(tetra-substituted diphosphate)계 화합물을 제조하게 되고, 이에 삼
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



불화붕소(BF₃)를 첨가하여 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 n은 1 또는 2이고, R1 내지 R4는 발명의 설명에서 정의한 바와 같다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

신동균

경기도 수원시 권선구 서수원로 99, 107동 1604호
(수원권선꿈에그린아파트)

조용정

충청북도 제천시 의병대로36길 28, 404호 (장미아
파트)

곽재우

충청북도 제천시 죽하로 48

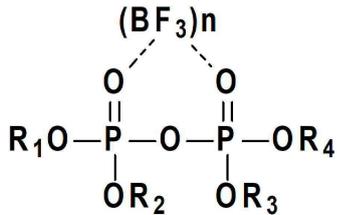
명세서

청구범위

청구항 1

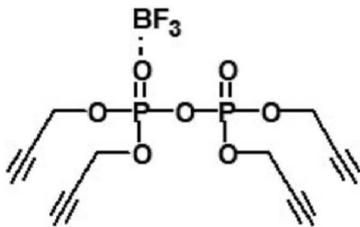
하기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물에 있어서,

[화학식 1]

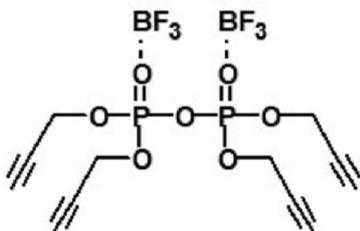


상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-2로 표시되는 화합물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, R₁ 내지 R₄는 모두 2-프로피닐기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1의 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제조하는 방법에 있어서,

- 1) 할로젠이 치환된 다이포스페이트를 준비하는 단계;

2) 상기 할로겐이 치환된 다이포스페이트에 용매와 염기 존재하에 프로파질 알코올을 반응시켜 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트를 제조하는 단계; 및

3) 상기 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트에 삼불화붕소(BF₃)와 에테르를 혼합하여 테트라 치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 방법

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 3에 있어서, 2)단계에서의 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 나이트릴계, 다이옥산계 용매 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매이고, 염기는 트리에틸아민, 다이메틸에틸아민, 피리딘 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법

청구항 6

청구항 3에 있어서, 2)단계는

먼저 반응기에 상기 프로파질 알코올 및 용매를 투입하고, 상기 반응기의 온도를 0℃ 내지 10℃로 냉각하는 단계(2-1단계);

상기 냉각 단계 이후, 상기 염기를 투입하여 교반하는 단계(2-2단계); 및

상기 교반 단계 이후, 상기 1)단계에서 준비된 피로포스포릴 클로라이드를 반응기에 투입하는 단계(2-3단계);를 거쳐 수행되는 것을 특징으로 하는 방법

청구항 7

청구항 1의 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 포함하는 리튬이온전지 전해액의 첨가제

청구항 8

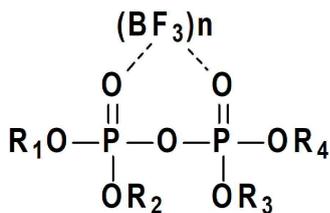
리튬염; 유기용매; 및 전해액의 첨가제;를 포함하며, 상기 전해액의 첨가제는 청구항 7의 리튬이온전지 전해액의 첨가제인 리튬 이차전지용 전해액

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 할로겐이 치환된 다이포스페이트에 용매와 염기 존재하에 알코올 화합물을 반응시키면 테트라-치환된 다이포스페이트(tetra-substituted diphosphate)계 화합물을 제조하게 되고, 이에 삼불화붕소(BF₃)를 첨가하여 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]



[0003]

[0004] 상기 화학식 1에서 n은 1 또는 2이고, R1 내지 R4는 발명의 설명에서 정의한 바와 같다.

배경 기술

- [0005] 이차전지 기술 중에서도 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높은 전지 시스템인 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있다.
- [0006] 최근 리튬이온전지분야에서 다양한 소재의 개발들이 이루어지고 있고, 또한 이 소재 개발을 위한 기초 원료 물질들의 개발도 함께 이루어지고 있다.
- [0007] 일반적으로 휴대폰이나 전기 자동차용 배터리로 널리 사용되고 있는 리튬이온전지는 가연성 유기용제가 다량 포함되어 있는 전해액을 사용한다. 전해액 역시 초기 단순히 리튬이온의 원활한 이동에 도움을 주는 보조적 역할에서 벗어나 전지의 성능 및 안전성을 개선시킬 수 있는 기능성 전해액으로의 요구가 증대되고 있으며 최근 고에너지 저장 특성을 가진 리튬이차전지가 다양한 용도에 적용되면서 전지 발화 및 폭발에 대한 이슈가 점차 증가되고 있다.
- [0008] 여기서 배터리 화재로 인한 불의의 사고를 예방하기 위하여 여러 가지 난연제가 첨가된 전해액이 사용되고 있으며, 이러한 용도로 사용 가능한 난연제 중 하나가 인산 프로파질 에스테르 화합물(phosphoric acid propargyl esters)이다. 상기 인산 프로파질 에스테르 화합물은 염화 포스포릴(phosphorus oxychloride)과 프로파질 알콜(propargyl alcohol)을 반응시켜서 쉽게 제조할 수 있다.
- [0009] 하지만 보다 우수한 충전/방전 용량이나 장시간의 사이클 수명을 획득하고 안정성 등을 확보할 수 있는 전해액의 첨가제로 새로운 소재 또는 원료가 요구되고 있으며, 그 중에서도 다양한 포스페이트 화합물에 대한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-0585219호(등록일 2006.05.24.)
- (특허문헌 0002) 미국공개특허 US 2003/0113635 A1(공개일 2003.06.19.)
- (특허문헌 0003) 중국공개특허 CN 110066291 A(공개일 2019.07.30.)
- (특허문헌 0004) 국내공개특허 제10-2023-0001107호(공개일 2023.01.04.)
- (특허문헌 0005) 일본공개특허 특개 2002-198092호(공개일 2002.07.12.)

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Gi K. Cheung et al, "A convenient preparation of pyrophosphoryl chloride and its use in vilsmeier formylation", SYNLETT, January 1992, p77-78.

발명의 내용

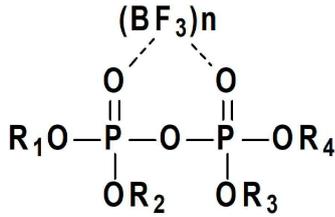
해결하려는 과제

- [0012] 이상에서 살핀 바와 같이, 본 발명은 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제공하고자 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 간단하고 경제적인 합성 공정을 통해 높은 수율로 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



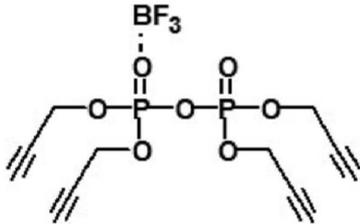
[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 m이하의 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기 중에서 선택된다.

[0018] 상기 R₁ 내지 R₄에서 탄소수 m는 50 이하이다.

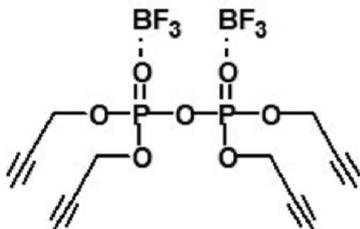
[0019] 보다 바람직한 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0020] [화학식 1-1]



[0021]

[0022] [화학식 1-2]



[0023]

[0024] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제조하는 방법에 있어서, 1) 할로젠이 치환된 다이포스페이트를 준비하는 단계; 2) 상기 할로젠이 치환된 다이포스페이트에 용매와 염기 존재하에 알코올 화합물을 반응시켜 테트라-치환된 다이포스페이트(tetra-substituted diphosphate)계 화합물을 제조하는 단계; 및 3) 상기 테트라-치환된 다이포스페이트에 삼불화붕소(BF₃)와 에테르를 혼합하여 테트라 치환된 다이포스페이트-삼불화붕소계 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 방법을 포함한다.

[0025] 상기 2)단계에서의 알코올 화합물은 프로파질 알코올이고, 테트라-치환된 다이포스페이트는 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트인 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 2)단계에서의 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디소프로필에테르, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 나이트릴계, 다이옥산계 용매 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매이고, 염기는 트리에틸아민, 디메틸에틸아민, 피리딘 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 2)단계는 먼저 반응기에 상기 알코올 화합물 및 용매를 투입하고, 상기 반응기의 온도를 0°C 내지 10°C로

냉각하는 단계(2-1단계); 상기 냉각 단계 이후, 상기 염기를 투입하여 교반하는 단계(2-2단계); 및 상기 교반 단계 이후, 상기 1)단계에서 준비된 피로포스포릴 클로라이드를 반응기에 투입하는 단계(2-3단계);를 거쳐 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한 본 발명은 상기 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 포함하는 리튬이온전지 전해액의 첨가제로 사용될 수 있다.

[0029] 또한 본 발명은 리튬염; 유기용매; 및 전해액의 첨가제;를 포함한 리튬 이차전지용 전해액으로 사용될 수 있으며, 이때 상기 전해액의 첨가제는 상기 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 포함한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제공한다.

[0031] 또한 본 발명은 간단하고 경제적인 합성 공정을 통해 높은 수율로 신규한 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0032] 또한 본 발명에 따른 상기 화합물은 저휘발성이고 열안정성이 있으므로 산업적으로 리튬이온전지의 전해액 첨가제로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 제조과정을 단계별로 구분한 반응 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 바람직한 실시예를 이용하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예에 의해서 본 발명의 권리 범위가 제한되는 것은 아니다. 또한 본 발명을 실시하는데 꼭 필요한 구성이라 하더라도 종래기술에 소개되어 있거나, 통상의 기술자가 공지기술로부터 용이하게 실시할 수 있는 사항에 대해서는 구체적인 설명을 생략한다.

[0035] 본 발명의 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정 해석되지 아니며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

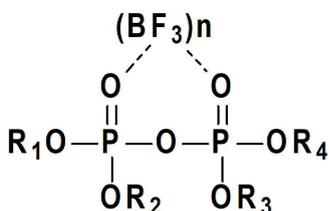
[0036] 본 발명의 명세서 전체에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본 발명의 명세서 전체에 있어서, "A 및/또는 B"는, A 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

[0037] 본 명세서에서 사용되는 "바람직한" 및 "바람직하게"는 소정 환경 하에서 소정의 이점을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 지칭한다. 그러나, 동일한 환경 또는 다른 환경 하에서, 다른 실시 형태가 또한 바람직할 수 있다. 추가로, 하나 이상의 바람직한 실시 형태의 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 의미하지 않으며, 본 발명의 범주로부터 다른 실시 형태를 배제하고자 하는 것은 아니다.

[0038] 피로인산(pyrophosphoric acid)은 화학식이 [(HO)₂P(O)]₂O 인 무기화합물이고, 이인산(diphosphoric acid)이라고도 한다. 본 발명에서는 이를 할로젠으로 치환하여 출발물질로 사용하였다.

[0039] 이하, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제공하고자 한다.

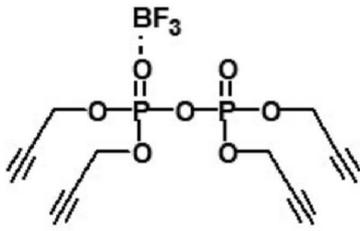
[0040] [화학식 1]



[0041]

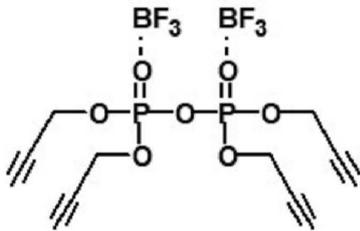
- [0042] 상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2이고, R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 m이하의 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기 중에서 선택된다.
- [0043] 상기 R₁ 내지 R₄에서 탄소수 m는 50이하, 25이하 또는 12이하일 수 있다.
- [0044] 본 명세서에서 언급된 작용기의 정의는 하기와 같다.
- [0045] 상기 “치환 또는 비치환된”은 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 카보닐기, 에스테르기, 이미드기, 아미노기, 아미디노기, 카르복실기 또는 그의 염, 술폰닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 포스핀기, 포스핀옥사이드기, 티올기, 티옥시기, 포스포네이트기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티옥시기, 아릴티옥시기, 히드라진기, 히드라존기, 실릴기, 붕소기, 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.
- [0046] 상기 “알킬”은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형(또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 의미하며, 사이클로 형태를 포함한다. 상기 “알킬”의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, iso-아밀, n-헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n-헵틸 등을 들 수 있다. 상기 “알킬” 중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 카보닐기, 에스테르기, 이미드기, 아미노기, 아미디노기, 카르복실기 또는 그의 염, 술폰닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 포스핀기, 포스핀옥사이드기, 티올기, 티옥시기, 포스포네이트기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티옥시기, 아릴티옥시기, 히드라진기, 히드라존기, 실릴기, 붕소기, 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 아릴기, 아릴알킬, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0047] 상기 “알케닐”은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 의미하며, 사이클로 형태를 포함한다. “알케닐”의 비제한적인 예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 이소프로페닐, 이소부테닐 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알케닐 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0048] 상기 “알카이닐”은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 의미하며, 사이클로 형태를 포함한다. 상기 “알카이닐”의 비제한적인 예로는 에티닐, 부티닐, 이소부티닐, 이소프로피닐 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알카이닐 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0049] 상기 “아릴”은 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 방향족 탄화수소를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 상기 “아릴”의 비제한적인 예로서, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등이 있다. 또한, 상기 “아릴” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0050] 상기 “아릴알킬”은 아릴로 치환된 알킬을 의미한다. 아릴알킬의 예로서 벤질(C₆H₅CH₂-), 페닐(-CH₂CH₂-), 또는 페네틸(C₆H₅CH₂CH₂-)을 들 수 있다.
- [0051] 상기 “헤테로아릴”은 N, O, P, S 또는 Se 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로아릴은 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다. 상기 “헤테로아릴” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0052] 상기 “헤테로아릴알킬”은 헤테로아릴로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예로서, 다이포스페이트의 R₁ 내지 R₄ 치환기가 프로파질기(propargyl group)로 모두 치환된 구조의 화합물은, 하기 화학식 1-1 내지 1-2로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물들이다.

[0054] [화학식 1-1]



[0055]

[0056] [화학식 1-2]



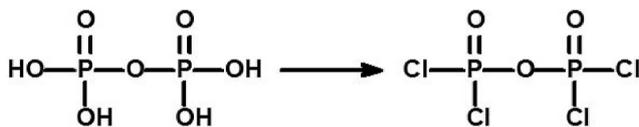
[0057]

[0058] 이 중에서 가장 바람직한 일 실시예에 의한 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트-삼불화붕소(tetra(prop-2-yn-1-yl) diphosphate-boron trifluoride)이다.

[0059] 이하, 상기 화학식 1로 표시되는 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물을 제조하는 방법에 대해 단계별로 설명한다.

[0060] 우선 합성 1단계는, 아래 반응식 1에 따라 출발물질인 할로겐이 치환된 다이포스페이트를 준비하는 단계이다. 이는 공지된 방법에 따라 다이포스포릴산에 할로겐(예, Cl)을 치환하여 합성될 수 있다(Synlett, Jan. 1992, p77-78 참조). 반응기에 다이포스포릴산 화합물 1몰 기준으로 할로젠산 4 내지 5몰로 사용할 수 있다. 또는 반응시간을 단축하기 위하여 포스포릴 클로라이드에 디클로로메탄과 디메틸포름아마이드를 사용할 수 있다.

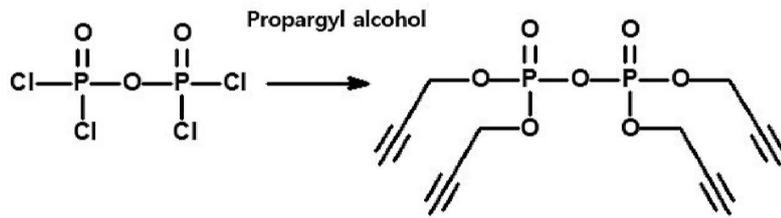
[0061] <반응식 1>



[0062]

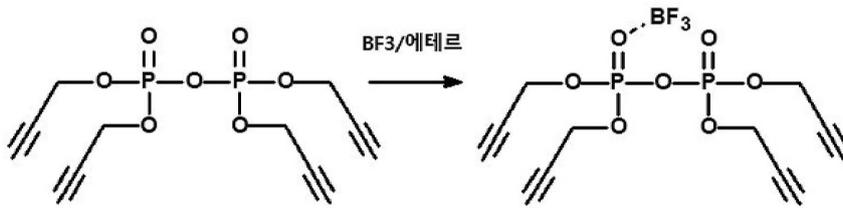
[0063] 합성 2단계에서는, 상기 1단계에서 합성한 할로겐이 치환된 다이포스페이트(예, 피로포스포릴 클로라이드, Pyrophosphoryl chloride)에 용매(예, 디클로로메탄)와 염기(예, 트리에틸아민) 존재하에 알코올 화합물을 반응시키면 테트라-치환된 다이포스페이트(tetra-substituted diphosphate)계 화합물을 제조할 수 있다. 예로 상기 알코올 화합물이 프로파질 알코올(propargyl alcohol)인 경우는 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트(tetra(prop-2-yn-1-yl)diphosphate)가 합성될 수 있다.

[0064] <반응식 2>



- [0065]
- [0066] 프로파질 알코올(또는 2-프로핀-1-올)은 화학식 C₃H₄O를 갖는 유기 화합물이다. 알킨 작용기를 포함하는 가장 단순하고 안정적인 알코올로, 물 및 대부분의 극성 유기 용매와 섞일 수 있는 무색의 점성 액체이다.
- [0067] 상기 2단계를 보다 세분화하면 다음과 같다.
- [0068] 먼저 반응기에 상기 알코올 화합물 및 용매를 투입하고, 상기 반응기의 온도를 0℃ 내지 10℃로 냉각하는 단계(2-1단계); 상기 냉각 단계 이후, 상기 염기를 투입하여 교반하는 단계(2-2단계); 및 상기 교반 단계 이후, 상기 1단계에서 준비된 피로포스포릴 클로라이드를 반응기에 투입하는 단계(2-3단계);를 거쳐 수행될 수 있다.
- [0069] 상기 2단계는 0℃ 내지 25℃ 이하의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이때, 반응시간은 반응물질, 알코올, 염기 및 용매의 종류 사용량 등에 따라 적절하게 변동될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 단계는 0℃ 내지 25℃ 이하의 온도 범위에서 2 내지 24시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0070] 상기 용매의 비제한적인 예로는 다메틸에테르, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 나이트릴계, 다이옥산계 용매 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매일 수 있다. 상기 용매의 사용량은 제한되지 않으나, 경제적 산업적 공정을 달성하기 위하여, 상기 출발물질 1 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부 범위의 용매를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 5 내지 50 중량부 범위의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 염기의 비제한적인 예로는 트리에틸아민, 디메틸에틸아민, 피리딘 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 트리에틸아민을 사용하는 것이다. 그리고 염기의 당량은 1 ~ 2 당량까지 가하나 가장 적당한 사용량은 1.2 당량이 바람직하다.
- [0072] 상기 2 단계 이후, TLC(Thin Layer Chromatograph), GC(Gas Chromatography) 등을 통하여 상기 출발물질이 소모되었음을 확인한 후 반응을 완결시킬 수 있다. 상기 반응이 완결되면, 단순 증류를 통해 감압 하에서 용매를 제거할 수 있다. 또한 관 크로마토그래피(column chromatography) 등의 통상의 방법을 통해 반응물(혼합물)이 제거된 중간 목적물을 분리 정제할 수 있다. 또한, 감압증류를 통해 중간 목적물을 분리 정제할 수 있다.
- [0073] 상기 단계를 통해 합성된, 중간 목적물인 테트라-치환된 다이포스페이트(tetra-substituted diphosphate)계 화합물의 수율은 60%이상일 수 있다. 바람직하게는 95%이상일 수 있다. 사용되는 염기 종류에 따라서 수율과 순도가 향상될 수 있다.
- [0074] 합성 3단계에서는, 상기 2단계에서 합성한 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트에 삼불화붕소(BF₃)를 첨가하면, 최종적으로 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트-삼불화붕소를 제조하게 된다. 이것이 본 발명의 최종 목적물인 신규한 고체상 화합물이고, 열적 안정성은 확인되었다.
- [0075] 여기서 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트-삼불화붕소가 가장 바람직한 형태의 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate-boron trifluoride)계 화합물이라고 할 수 있다.

[0076] <반응식 3>



[0077]

[0078] 여기서 삼불화붕소(BF₃)는 상온에서 자극적인 냄새가 나고 독성을 가진 무색의 기체 상태를 유지하는 화합물로, 공기보다 무거우며 공기와 반응해 하얀 색의 유독가스를 발생시키는 특징을 가지고 있으므로 매우 조심히 다루어야 하는 물질이다.

[0079] 상기 삼불화붕소는 기체 또는 용액 상태 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0080] 따라서 본 발명에서는 에테르와 혼합하여 사용하였고, 에테르의 비한정적인 예로는 디이소프로필 에테르, 이소프로필 sec-부틸 에테르, sec-부틸 에테르, 이소아밀 에테르, 이소프로필 이소아밀 에테르, sec-부틸 이소아밀 에테르 등을 예시할 수 있으며, 그 중에서도 특히 상업적 구매가 가능하고 경제적인 디이소프로필 에테르가 바람직하다.

[0081] 삼불화붕소에 에테르를 혼합하는 반응은 발열 반응이므로, 폭발의 위험성을 줄이기 위하여 반응열을 제거하는 것이 바람직하다, 일반적으로 10℃이하의 낮은 온도에서 반응을 수행하는 것이 좋다고 알려져 있다.

[0082] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 본 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0083] **합성 1단계 : 피로포스포릴 클로라이드 [Pyrophosphoryl chloride] 의 합성**

[0084] 세척하여 건조 완료된 250ml 플라스크를 준비하고, 플라스크에 질소 분위기를 유지하였다. 상기 플라스크에 포스포릴 클로라이드(46g, 0.3mol)을 넣고, 5℃로 냉각하였다. 용매인 디클로로메탄(MC) 100mL에 출발물질인 pyrophosphoric acid(10.62g, 0.06mol)을 녹여서 상기 플라스크에 적가한다. 그리고 디메틸포름아미드(Dimethylformamide) 1ml을 적가하고 반응기내 온도를 서서히 가열하여 환류시킨다.

[0085] 상기 반응은 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 상기 출발물질인 포스포릴 클로라이드가 소모되었음을 확인하고, 반응을 종결한다. 최종적으로 남은 과량의 포스포릴 클로라이드는 증류로 제거하고 나면, 원하는 생성물인 피로포스포릴 클로라이드 7g을 수득하였다. 이때 수율은 46% 이다(0.1 torr, 65℃ 조건).

[0086] **합성 2단계 : 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트[Tetra(prop-2-yn-1-yl)diphosphate] 의 합성**

[0087] 세척하여 건조 완료된 250ml 플라스크를 준비하고, 플라스크에 질소 분위기를 유지하였다. 플라스크에 프로파질 알코올(9.0g, 0.16mol)을 넣고, 용매로 디클로로메탄 100g을 넣은 후, 반응기내 온도를 5℃로 냉각한다. 반응기 내부 온도를 유지하면서 트리에틸아민(16.20g, 0.16mol)을 천천히 적가하고 30분동안 교반한다. 상기 1단계에서 합성한 피로포스포릴 클로라이드(10g, 0.04mol)를 용매인 디클로로메탄 50g에 용해하고 30분간 천천히 반응기에 적가한다. 반응액 상에 트리에틸아민 염산염이 생성됨을 확인하고, 1시간동안 반응을 진행한다. 반응 온도는 실온으로 유지하면서 3시간 교반한다. 반응 진행은 가스크로마토그래피로 확인하고 종결한다. 반응종결 후, H₂O ml 를 2회 수세하고, 유기층은 MgSO₄로 수분제거 후, 감압증류로 용매인 디클로로메탄을 제거한다. 최종적으로 정제 는 실리카 겔상의 크로마토그래피(Silica gel, 230~400mesh; Hexane:EA(=3:1))를 사용하여 수행된다. 그러면 8.2g의 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트[Tetra(prop-2-yn-1-yl)diphosphate]를 얻었다. 이때 수율은 65% 이었다.

[0088] ¹H NMR(CDC13-d₆)= δ 4.55(dd, 8H), 2.72 (t, 4H).

[0089] **합성 3단계 : 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트-삼불화붕소[Tetra (prop-2-yn-1-yl)diphosphate-Boron trifluoride] 의 합성**

[0090] 세척하여 건조 완료된 250mL 플라스크를 준비하고, 플라스크에 질소 분위기를 유지하였다. 플라스크에 n-헥산

100mL을 첨가하고, 삼불화붕소-에테르 용액 5g을 첨가한다. 상기 2단계에서 합성한 테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트 8.2g을 첨가하고, 플라스크를 냉각하여 3시간 교반하였다. 생성된 고체를 분리하고 n-헥산 용액으로 세척한 후, 45°C 온도로 진공 건조하여 9.0g의 목적물(테트라(프로프-2-인-1-일)다이포스페이트-삼불화붕소)을 수득하였다. 이때 수율은 91%였다.

[0091] $^1\text{H NMR}(\text{DMSO-d}_6) = \delta$ 4.77(dd, 4H), 4.55(dd, 4H), 2.72 (t, 4H).

[0093] 이렇게 합성된 테트라-치환된 다이포스페이트-삼불화붕소(tetra-substituted diphosphate)계 화합물은 리튬이온 전지 전해액의 첨가제로서 유용하다.

[0094] 특히 상기 화학식 1-1 내지 1-2로 표시되는 화합물은 구조 내에 프로파질 작용기를 가지고 있기 때문에, 이러한 작용기가 환원 분해되면서 음극 표면에 부동태 능력이 높은 SEI 막을 형성하여 음극 자체의 고온 내구성도 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 음극 자체에 전착되는 전이금속의 양을 감소시킬 수 있다. 나아가, 상기 프로파질기에 의해, 양극에 포함된 금속성 불순물의 표면에 흡착되어 불순물의 용출이 어려워지게 만드는 기능을 할 수 있으며, 이를 통하여 용출된 금속이온이 음극에 석출되어 발생할 수 있는 내부 단락을 억제할 수 있다. 더욱이, 상기 프로파질기는 음극 표면에서 환원되기 용이하기 때문에, 음극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있으므로, SEI 막의 불안정성(instability)에 의하여 발생하는 전해액의 추가적인 환원 분해 반응에 의한 흑연계, 실리콘계 음극의 자가 방전 반응을 방지할 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 리튬염; 유기용매; 및 전해액의 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액으로서, 상기 전해액의 첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 적어도 하나의 화합물인 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[0096] 상기 전해액으로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다.

[0097] 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 또는 아미드계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0098] 이상에서 본 발명은 실시예를 중심으로 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 본 발명의 범위가 상기에서 상술한 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

도면1

