



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월20일
 (11) 등록번호 10-1708576
 (24) 등록일자 2017년02월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C07F 7/12 (2006.01) *H01G 11/58* (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0569*
 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/0818 (2013.01)
C07F 7/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7009491
- (22) 출원일자(국제) 2014년06월04일
 심사청구일자 2016년10월18일
- (85) 번역문제출일자 2015년04월13일
- (65) 공개번호 10-2016-0016736
- (43) 공개일자 2016년02월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/040927
- (87) 국제공개번호 WO 2014/197609
 국제공개일자 2014년12월11일
- (30) 우선권주장
 61/830,851 2013년06월04일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
 JP2000243440 A
 US4730073 A
 US20070065728 A1
 US20110266490 A1

- (73) 특허권자
 실라트로닉스, 임크.
 미국 53704 위스콘신주 매디슨 스위트 108 앤더슨
 스트리트 3587
- (72) 발명자
 폐나 휴에소, 호세, 아드리안
 미국 53705 위스콘신주 매디슨 세보이건 애비뉴
 4701 아파트 107
 오스말로브, 데이비드
 미국 53718 위스콘신주 매디슨 해링턴 드라이브
 927 #301
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 김영

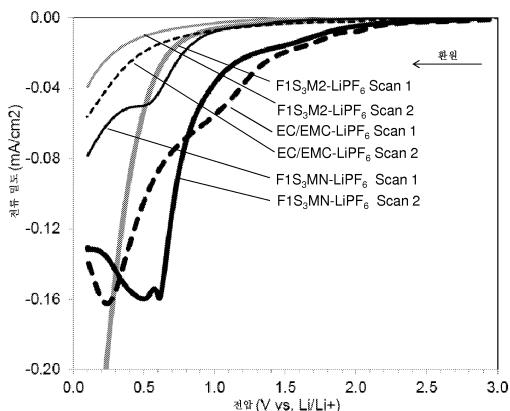
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 니트릴-치환된 실란 및 전해질 조성물 및 이들을 함유하는 전기화학적 장치

(57) 요약

본원에 기재된 것은 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 또는 이소티오시아네이트(-NCS)인 치환기를 포함하는 액체, 유기규소 화합물이다. 유기규소 화합물은 전해질 조성물에서 유용하고 전해질이 관례적으로 사용되는 임의의 전기화학적 장치에서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도4

(52) CPC특허분류

C07F 7/12 (2013.01)
H01G 11/58 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2300/0028 (2013.01)
H01M 2300/0034 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02E 60/124 (2013.01)

(72) 발명자

동, 지엔

미국 80526 콜로라도주 포트 콜린스 텐비 코트
2409

어스레이, 모니카

미국 53705 위스콘신주 매디슨 마리네트 트레일
330

폴리나, 마이클

미국 21075 메릴랜드주 앤크릿지 밀스트립 코트
7975

웨스트, 로버트

미국 53705 위스콘신주 매디슨 노틸러스 드라이브
305

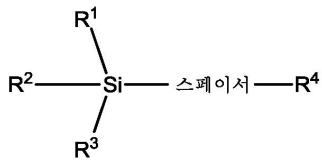
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 III의 화합물을 리튬-함유 염과 함께 포함하는 전해질 조성물.

<화학식 III>



상기 식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬 및 플루오린으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, R^1 , R^2 , 또는 R^3 중 적어도 하나는 플루오린이고;

"스페이서"는 C_3 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌으로 이루어진 군에서 선택되고;

R^4 는 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^4 가 시아노인 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R^1 , R^2 , 및 R^3 가 C_1 내지 C_3 알킬 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 두 개가 플루오린인 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, "스페이서"가 C_3 내지 C_4 선형 또는 분지형 알킬렌인 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 기재된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학적 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, R^4 가 시아노인 전기화학적 장치.

청구항 8

제6항에 있어서, R^1 , R^2 , 및 R^3 가 C_1 내지 C_3 알킬 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전기화학적 장치.

청구항 9

제6항에 있어서, R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 두 개가 플루오린인 전기화학적 장치.

청구항 10

제6항에 있어서, "스페이서"가 C_3 내지 C_4 선형 또는 분지형 알킬렌인 전기화학적 장치.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] <연관 출원의 상호-참조>

[0002] 본원은 2013년 6월 4일 출원된 가출원 제61/830,851호의 우선권을 주장하고, 이 참조 문헌은 본원에 포함된다.

배경 기술

[0003] Li-이온 배터리에서 액체 전해질은 통상적으로 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 또는 에틸메틸 카보네이트(EMC) 와 같은 하나 이상의 공-용매(co-solvents)의 유기 용매 블렌드에서, 리튬 염, 보통 LiPF₆를 포함한다. 불행히도, LiPF₆는 4.3 볼트 초과의 충전 전압에서 뿐만 아니라, 60 °C 초과의 이런 카보네이트 용매에서도 불안정하다. 이런 온도 또는 전압을 초과한 Li-이온 배터리의 작동은 전극 물질 및 배터리 성능의 급속한 저하를 초래한다. 게다가, 현재 Li-이온 전해질 용매는 35 °C 정도에서 인화점 을 보이고, 이는 극단적인 Li-이온 전지의 실패 중에 방출된 에너지의 주요 원인이다. 이런 상당한 한계가 주어졌기 때문에, 현재 전해질은 휴대용 제품, 전기 구동 자동차(EDV), 및 유용성 규모 용도를 포함한, 모든 용도를 위한 진보된 Li-이온 배터리의 개발을 방해하고 있다. 전기 구동 자동차(EDV) 및 그리드 저장장치에의 응용에 효과적으로 기여하기 위해 큰 규모의 Li-이온 배터리에 대해 배터리 실패 비율의 극적인 감소가 또한 요구된다.

[0004] 이와 같이, Li-이온 배터리와 같은 에너지 저장 장치에서 개선된 전해질 용액에 대한 오랫동안-느껴온 충족되지 않은 필요가 있어 왔다.

발명의 내용

[0005] 본원에서는 여러 용도 가운데서, 전기화학적 장치에서 전해질 용매로 사용하기 위한 유기규소(OS) 화합물을 개시한다.

[0006] 일반적으로, OS 화합물은 환경 친화적, 불연성, 내고온성 물질이다. 이런 특징은 OS 물질을 에너지 저장 장치에서 전해질 용매, 바인더(binder), 및 코팅으로서 사용하기에 적절하도록 만든다. OS-기반 전해질은 1차 및 재충전 가능한 배터리(예를 들면, Li-이온, Li-공기), 및 축전기(예를 들면, 슈퍼/울트라-축전기)를 포함한, 모든 리튬(Li) 기반 전기화학적 시스템과 호환될 수 있다. Li 배터리 속에 OS-기반 전해질 설계의 과정은 전지 설계에서 제한된 변화를 포함하고, 이 전해질은 기존의 제조 과정 및 장비와 함께 생산 가능에 결합될 수 있다.

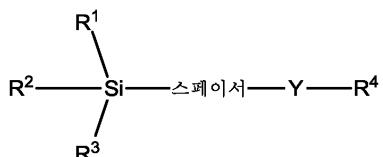
[0007] 본원에 기재된 OS 화합물은 기존의 Li-이온 배터리에서 카보네이트 기반 용매 시스템을 대체하는 액체 전해질 용매로 사용될 수 있다. OS-기반 용매는, Li-이온 배터리에서, 상승된 온도에서 더 긴 수명을 위한 증가된 열 안정성, 개선된 안전성을 위한 증가된 전해질 인화점, 고전압 캐소드 물질의 사용 및 더 높은 에너지 밀도의 달

성을 가능하도록 하기 위해 증가된 전압 안전성, EDV 및 그리드 저장 용도에 사용된 큰 규모의 Li 배터리에 대한 요건과 일관성을 위한 감소된 배터리 실패 비율, 및 현재 설계에서 채택의 편의성을 위해 Li-이온 배터리에 현재 사용되는 물질과의 호환 가능성을 포함하는, 성능 및 남용 내성(abuse tolerance)에서 상당한 개선을 제공한다. 전기적 이중-충 축전기(EDLC) 장치는 또한 OS-기반 전해질과 함께 기능성을 입증하였다. 본원에 기재된 OS 화합물은 산업적, 군사적, 및 소비자 제품 장치에서 특수한 용도의 필요를 충족시키기 위해 OS-기반 전해질 블렌드에서 사용될 수 있다.

[0008] 화합물 및 전해질 제제의 목적 및 장점은 후술되는 구체적인 설명 및 첨부되는 도면으로부터 더 충분히 나타날 것이다.

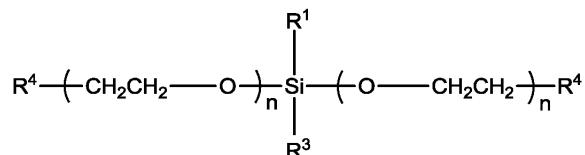
[0009] 본원에는 화학식 I 또는 화학식 II의 화합물이 개시된다:

[0010] <화학식 I>



[0011]

[0012] <화학식 II>

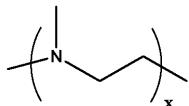


[0013]

[0014] 상기 식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬 및 할로겐으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고;

[0015] "스페이서Spacer)"는 없거나 또는 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌으로 이루어진 군에서 선택되고, 만약 "스페이서"가 없다면, Y 가 존재하고;

[0016] Y 는 없거나 또는 $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 및

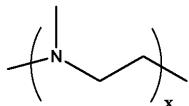


[0017]

[0018] 으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 각 아래첨자 "n"은 동일 또는 상이하고 1 내지 15의 정수이고, 및 아래첨자 "x"는 1 내지 15의 정수이고; 그리고

[0019] 각 R^4 는 동일 또는 상이하고 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 선택된다.

[0020] 또한 본원에서 상기 "스페이서"가 존재하고, Y 가 $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 인 화학식 I의 화합물이 구체적으로 개시된다. 덧붙여, 본원에서 "스페이서"가 존재하고 Y 가

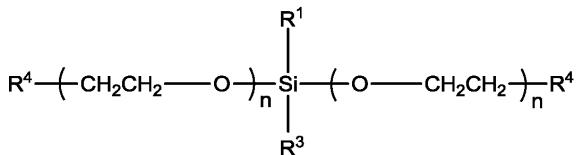


[0021]

[0022] 인 화합물이 구체적으로 개시된다. 덧붙여 본원에서 "스페이서"가 없고, Y 가 $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 인 화합물이 개시된다.

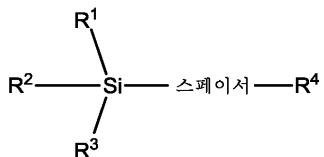
[0023] 또한 본원에서 화학식 II, III, IV, 및 V 중 어느 것에서 보여지는 구조를 갖는 화합물을 개시한다:

[0024] <화학식 II>



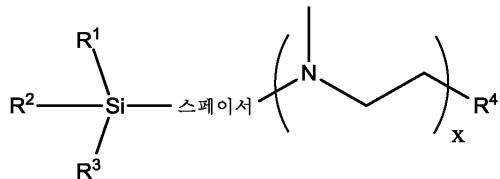
[0025]

[0026] <화학식 III>



[0027]

[0028] <화학식 IV>



[0029]

및

[0030]

<화학식 V>



[0032]

[0033] 상기 식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬 및 할로겐으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고; "스페이서"는 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌이고; 각 R^4 는 동일 또는 상이하고 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 선택되고; 각 아래첨자 "n"은 동일 또는 상이하고 1 내지 15의 정수이고; "x"는 1 내지 15의 정수이다. 또한 본원에 기재되었듯이, 염, 바람직하게는 리튬-함유 염과 함께 화학식 I, II, III, IV, V의 화합물의 하나 이상을 포함하는 전해질 조성물이 본원에 포함된다.

[0034] R^1 , R^2 , 및 R^3 는 선택적으로 C_1 내지 C_3 알킬, 클로로, 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택될 수 있고; 그리고 R^4 는 선택적으로 시아노가 될 수 있다.

[0035] 화합물이 화학식 II를 포함할 때, R^1 및 R^3 는 선택적으로 C_1 내지 C_3 알킬(또는 단순히 메틸), 클로로, 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 각 "n"은 선택적으로 및 독립적으로 1 내지 5의 정수이다. R^4 는 선택적으로 시아노일 수 있다.

[0036] 화합물이 화학식 III를 포함할 때, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 선택적으로 C_1 내지 C_3 알킬, 클로로, 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 화학식 II 화합물의 일부 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 하나는 할로겐이고;

화학식 II 화합물의 다른 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 두개는 할로겐이다. "스페이서"는 선택적으로 C_2 내지 C_4 선형 또는 분지형 알킬렌일 수 있다. R^4 는 선택적으로 시아노일 수 있다.

[0037] 화합물이 화학식 IV를 포함할 때, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 선택적으로 C_1 내지 C_3 알킬, 클로로, 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 화학식 II 화합물의 일부 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 하나는 할로겐이고; 화학식 II 화합물의 다른 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 두개는 할로겐이다. "스페이서"는 선택적으로 C_2 내지 C_4 선형 또는 분지형 알킬렌일 수 있다. R^4 는 선택적으로 시아노일 수 있다. 화학식 II 화합물의 특정 형태에서는, "x"는 선택적으로 1 내지 4일 수 있다.

[0038] 화합물이 화학식 V를 포함할 때, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 선택적으로 C_1 내지 C_3 알킬, 클로로, 및 플루오로로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 화학식 II 화합물의 일부 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 하나는 할로겐이고; 화학식 II 화합물의 다른 형태에서는 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 적어도 두개는 할로겐이다. "스페이서"는 선택적으로 C_2 내지 C_4 선형 또는 분지형 알킬렌일 수 있다. R^4 는 선택적으로 시아노일 수 있다. 화학식 II 화합물의 특정 형태에서는, "x"는 선택적으로 1 내지 4일 수 있다.

[0039] 화합물의 모든 형태에서는, "할로겐"이 플루오로, 클로로, 브로모, 및 아이오도를 포함한다. 플루오로 및 클로로는 바람직한 할로겐 치환기이다. 용어 "리튬-함유 염"은 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(CF_3SO_2)_3C$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, 리튬 알킬 플루오로포스페이트 및 리튬 비스(킬레이토)보레이트를 명백하게 포함하지만, 이로 제한되는 것이 아니다.

[0040] 또한 이전 단락에서 언급된 하나 또는 그 이상의 유기규소 화합물을 포함하는 전해질 조성물이 본원에 기재된다. 또한 본원에는 이런 전해질 조성물을 포함하는 전기화학적 장치가 기재된다. 본원에 기재된 화합물은 모든 종류의 전하-저장 장치(예를 들면, 전지, 배터리, 축전지, 등)용으로 전해질을 조제하는데 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1a는 전류 밀도(mA/cm^2) 대 전압(V vs. Li/Li^+)에서 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 또는 $LiTFSI$ 와 $F1S_3MN$ 의 산화 안정성에 대한 도면이다. 도 1b는 도 1a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 2a 및 도 2b는 전류 밀도(mA/cm^2) 대 전압(V vs. Li/Li^+)에서 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 또는 $LiTFSI$ 와 $F1S_3MN$ 의 환원 안정성을 측정하기 위한 똑같은 실행에 대한 도면이다.

도 3a는 전류 밀도(mA/cm^2) 대 전압(V vs. Li/Li^+)에서 1M $LiPF_6$ 와 $F1S_3MN$ 또는 $F1S_3M2$ 의 산화 안정성에 대한 도면이다. 도 3b는 도 3a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 4는 전류 밀도(mA/cm^2) 대 전압(V vs. Li/Li^+)에서 1M $LiPF_6$ 와 $F1S_3MN$ 또는 $F1S_3M2$ 의 환원 안정성에 대한 도면이다.

도 5a 및 5b는 $LiPF_6$ 와 $F1S_3MN$ 의 열 안정성에 대한 도면이다. 도 5a는 도 5b에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 6은 $LiPF_6$ 와 $F1S_3M2$ 의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 7은 $LiTFSI$ 와 $F1S_3MN$ 의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 8은 $LiBF_4$ 와 $F1S_3MN$ 의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 9는 순수한 F1S₃MN의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 10은 20 % EC 및 VC/LiBOB와 DF1S₃MN의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 11은 텔-리튬화된 NCA 캐소드로 가열된 카보네이트 대조 전해질과 비교한 F1S3MN 전해질의 개선된 안정성에 대한 도면이다.

도 12는 30 °C에서 다양한 충방전율(C-rates)에서 다양한 전해질 용매를 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다.

도 13은 시험 전지의 구성에 대한 도면이다.

도 14는 55 °C에서 다양한 충방전율에서 도 12에 나타난 같은 전해질 용매를 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다.

도 15는 EDLC 장치의 구성에 대한 도면이다.

도 16은 TEA-BF4와 DF1S2MN 전해질을 함유하는 EDLC 장치의 성능에 대한 도면이다.

도 17은 TBP-PF6와 다양한 전해질 용매를 함유하는 EDLC 장치의 성능에 대한 도면이다.

도 18은 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI와 1ND1N의 산화 안정성에 대한 도면이다.

도 19는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI와 1ND1N의 환원 안정성에 대한 도면이다.

도 20a 및 20b는 1ND1N 및 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI에 대해 0부터 6 V까지 및 6부터 0 V까지 사이클링 스캔의 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에 대한 도면이다. 도 20a는 제1 사이클에 대한 도면이다. 도 20b는 제2 사이클에 대한 도면이다.

도 21a는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆와 F1S₃MN 또는 1ND1N의 산화 안정성에 대한 도면이다. 도 21b는 도 21a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 22a는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiTFSI와 F1S₃MN 또는 1ND1N의 산화 안정성에 대한 도면이다. 도 22b는 도 22a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 23은 순수한 1ND1N의 열 안정성을 보여주는 질량 스펙트럼에 대한 도면이다.

도 24는 LiPF₆와 1ND1N의 열 안정성을 보여주는 질량 스펙트럼에 대한 도면이다.

도 25a는 24-30 m/z에서 도 24를 고려하여 기재된 질량 스펙트럼 프로파일의 클로즈업에 대한 도면이다. 도 25b는 49-55 m/z에서 도 24를 고려하여 기재된 질량 스펙트럼 프로파일의 클로즈업에 대한 도면이다.

도 26은 LiTFSI, 비닐렌 카보네이트(VC) 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB)와 1ND1N의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 27은 LiBF₄와 1ND1N의 열 안정성에 대한 도면이다.

도 28은 다양한 충방전율에서 다양한 전해질을 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다.

도 29는 제1 사이클과 제50 사이클을 비교한 다양한 다른 전해질 용매를 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다.

도 30a는 다양한 충방전율에서 1ND1N-LiPF₆-기반 전해질을 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다. 도 30b는 다양한 충방전율에서 1ND1N-LiTFSI-기반 전해질을 함유하는 전지의 방전 용량에 대한 도면이다.

도 31은 피크 지정된 1ND1N의 ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃에서)에 대한 도면이다.

도 32는 피크 지정된 $\text{F}_1\text{S}_3\text{Mn}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 에서)에 대한 도면이다.

도 33은 피크 지정된 $\text{DF1S}_2\text{Mn}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 에서)에 대한 도면이다.

도 34는 피크 지정된 $\text{DF1S}_3\text{Mn}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 에서)에 대한 도면이다.

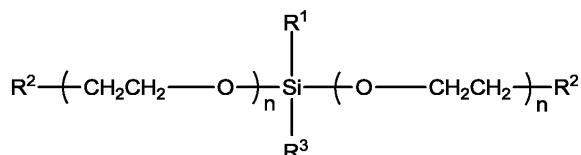
도 35는 피크 지정된 $\text{F1S}_3\text{cMn}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 에서)에 대한 도면이다.

도 36은 피크 지정된 $\text{1S}_3\text{Mn}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(CDCl_3 에서)에 대한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 설명을 통틀어, 더 쉽게 다양한 유기규소 화합물을 명명하기 위해 여러 축약 약칭이 사용될 것이다. 다음의 관례가 사용되었다:

[0043] $n\text{ND}_n\text{N}$ 화합물은 다음의 일반식을 갖는다:

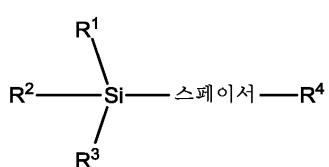


[0044]

[0045] 상기 식 중, R^1 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 알킬로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 각 R^2 는 동일 또는 상이하고 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 그리고 두 아래첨자 "n"은 동일 또는 상이하고 독립적으로 범위가 1에서 15까지 이른다. 이와 같이, 예를 들어, $1\text{ND}1\text{N}$ 은 상기 R^1 및 R^3 가 메틸(예를 들면, C_1) 및 두 아래첨자 "n"이 모두 1인 화합물이다.

[0046]

FnSi_nMN 화합물은 다음의 일반식을 갖는다:

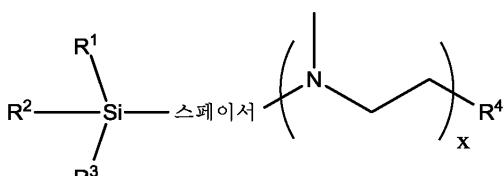


[0047]

[0048] 상기 식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 알킬(바람직하게는 메틸) 및 할로겐(바람직하게는 F)으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, "스페이서"는 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 2가 탄화수소(예를 들면, 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌)이고, 그리고 R^4 는 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 선택된다. SiMn 으로 명명된 화합물은 같은 구조를 가지고, 상기 R^1 , R^2 , 및 R^3 는 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 알킬(바람직하게는 메틸)로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다.

[0049]

본원에 기재된 관련된 화합물은 다음과 같은 구조를 갖는다:



[0050]

[0051]

및

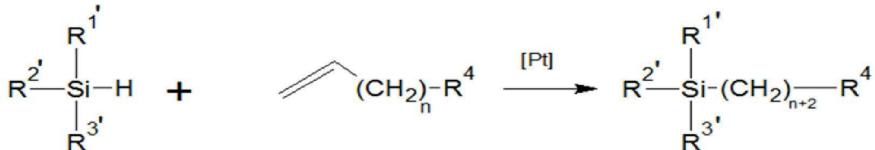


[0052]

[0053] 상기 식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 동일 또는 상이하고 C_1 내지 C_6 알킬(바람직하게는 메틸) 및 할로겐(바람직하게는 F)으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, "스페이서"는 C_1 내지 C_6 선형 또는 분지형 2가 탄화수소(예를 들면, 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알ки닐렌)이고, R^4 는 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN) 및 이소티오시아네이트(-NCS)로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 "x"는 1 내지 15의 정수, 바람직하게는 1 내지 4이다.

[0054]

본원에 기재된 화합물은 여러 다른 경로를 통해 만들어질 수 있다. 화합물을 제조하기 위해 사용될 수 있는 일반적인 접근은 다음과 같다:

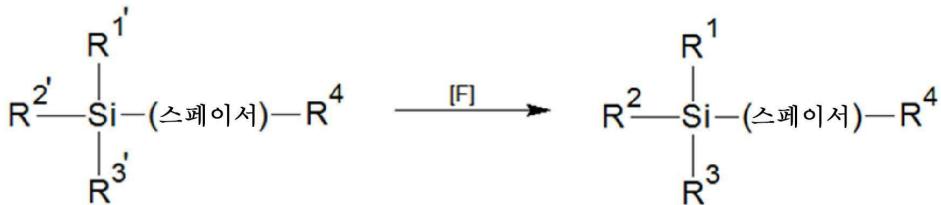


$\text{R}^1', \text{R}^2', \text{R}^3' =$ 알킬, 할로겐 (예를 들면, Cl)

[0055]

[0056] 다양한 R 기는 본원에서 정의된 것과 같고; "n"은 양의 정수이다.

[0057] 본원에 기재된 화합물은 또한 다음의 접근을 통해 만들어질 수 있다:

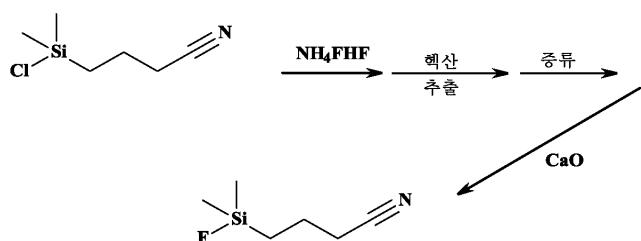


$\text{R}^1', \text{R}^2', \text{R}^3' =$ 알킬, 클로라이드

$\text{R}^1', \text{R}^2', \text{R}^3' =$ 알킬, 플루오라이드

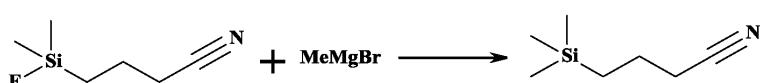
[0058]

[0059] 본원에 기재된 화합물은 또한 다음의 반응식을 포함한 여러 특정한 경로로 만들어진다:



[0060]

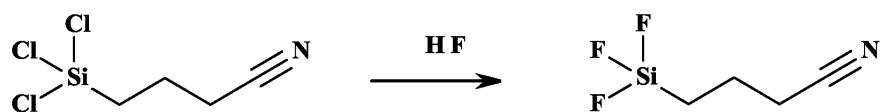
및



[0062]

[0063]

및



[0064]

[0065]

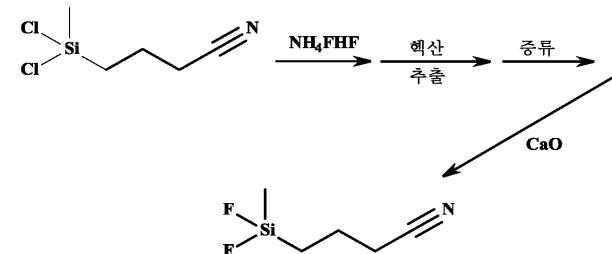
및



[0066]

[0067]

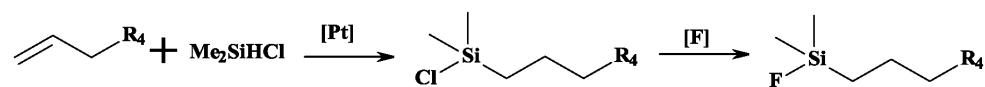
및



[0068]

[0069]

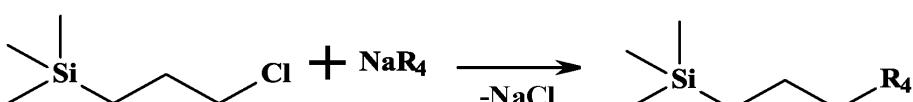
및



[0070]

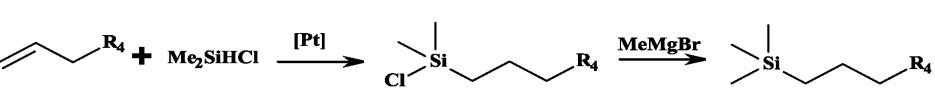
[0071]

및



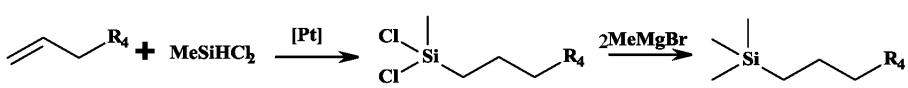
[0072]

[0073]

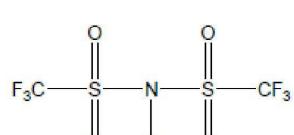
(R⁴는 위에서 정의된 대로) 및

[0074]

[0075]



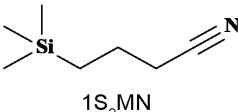
[0076] LiTFSI는 여러 국제 공급업자에 의해 공급되는 상업적 제품이다:

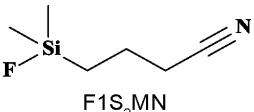


[0077]

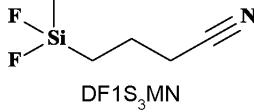
[0078]

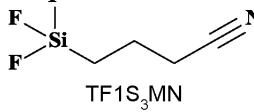
본원에 기재된 요소 및 방법 단계는 명백히 기재되었든 아니든 임의의 조합으로 사용될 수 있다.

- [0079] 본원에 사용되었듯 방법 단계의 모든 조합은 참조된 조합이 만들어진 맥락으로 분명히 또는 명백히 그 반대를 나타내지 않는다면, 임의의 순서로 실시될 수 있다.
- [0080] 본원에 사용되었듯이, 단수 형태 "한," "하나," 및 "그"는 내용에서 분명히 다르게 지시되지 않는다면, 복수의 지시 대상을 포함한다.
- [0081] 본원에 사용되었듯이 수치 범위는 분명히 명시되었든 아니든, 그 범위 내에 포함된 모든 숫자 및 숫자들의 하위 범위를 포함하기 위한 것이다. 더욱이, 이 수치 범위는 그 범위 내 임의의 숫자 또는 숫자들의 하위 범위에 관한 청구항에 대해 뒷받침을 제공하는 것이라고 해석되어야 한다. 예를 들어, 1 내지 10의 개시는 2 내지 8, 3 내지 7, 5 내지 6, 1 내지 9, 3.6 내지 4.6, 3.5 내지 9.9 등의 범위를 뒷받침하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0082] 본원에 인용된 모든 특허, 특히 공개, 및 상호-심사 공개(예를 들면, "참조문헌")는 각 개별의 참조문헌이 분명하게 및 개별적으로 참조문헌으로 포함되어 나타난 것과 같은 정도로 참조문헌으로 명백히 포함된다. 본원의 개시와 포함된 참조문헌이 충돌되는 경우, 본원의 개시가 우선한다.
- [0083] 본원에 기재된 화합물 및 조성물은 본원에서 설명되고 기재된 부분의 특정한 구성 및 배열에 국한되지 않고, 청구항의 범위 내에 있는 그것의 이런 수정된 형태를 포함한다고 여겨진다.
- [0084] 현재 개시된 화합물은, 시아노($R-C\equiv N$), 시아네이트($R-O-C\equiv N$), 이소시아네이트($R-N=C=O$), 티오시아네이트($R-S-C\equiv N$), 및/또는 이소티오시아네이트($R-N=C=S$)와 같은 탄소-질소 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 하나 이상의 말단 치환기의 형태로 공유된 구조적 특징을 가진 유기규소 화합물이다. 그 중에 바람직한 화합물에는 다음의 구조가 포함된다:
- 

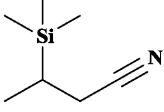


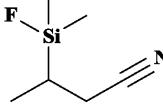
 $1S_3MN$ $F1S_3MN$
- $4-(\text{트리메틸실릴})부탄니트릴$
 $3-\text{시아노프로필트리메틸실란}$

 $4-(\text{플루오로디메틸실릴})부탄니트릴$
 $3-\text{시아노프로필디메틸플루오로실란}$
- [0085]
- 

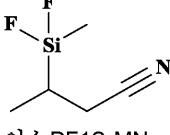


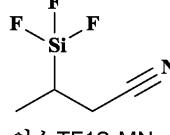
 $DF1S_3MN$ $TF1S_3MN$
- $4-(\text{디플루오로메틸실릴})부탄니트릴$
 $3-\text{시아노프로필메틸디플루오로실란}$

 $4-(\text{트리플루오로실릴})부탄니트릴$
 $3-\text{시아노프로필트리플루오로실란}$
- [0086]
- 



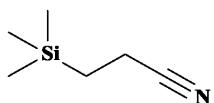
 $이소1S_3MN$ $이소F1S_3MN$
- $3-(\text{트리메틸실릴})부탄니트릴$

 $3-(\text{플루오로디메틸실릴})부탄니트릴$
- [0087]
- 

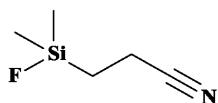


 $이소DF1S_3MN$ $이소TF1S_3MN$
- $3-(\text{디플루오로메틸실릴})부탄니트릴$

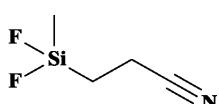
 $3-(\text{트리플루오로실릴})부탄니트릴$
- [0088]



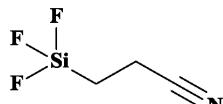
1S₂MN
3-(트리메틸실릴)프로판니트릴
2-시아노에틸트리메틸실란



F1S₂MN
3-(플루오로디메틸실릴)프로판니트릴
2-시아노에틸디메틸플루오로실란



DF1S₂MN
3-(디플루오로메틸실릴)프로판니트릴
2-시아노에틸메틸디플루오로실란



TF1S₂MN
3-(트리플루오로실릴)프로판니트릴
2-시아노에틸트리플루오로실란

[0089]

[0091] 위 구조는 모두 시아노 기 말단과 함께 그려진다. 이는 오직 간결성의 목적을 위한 것이다. 시아노 부분 대신에 말단 시아네이트, 이소시아네이트, 또는 티오시아네이트 부분을 가지는 유사 화합물은 분명히 발명의 범위 내에 있다. 마찬가지로, 할로겐화된 화합물은 플루오린화된 화합물로 위에서 그려진다. 플루오린 원자 대신에 다른 할로겐 치환기(염소, 브로민, 및/또는 아이오딘)를 갖는 유사한 화합물은 분명히 본 발명의 범위 내에 있다. 나열된 각 화합물을 위해, 두 선택 가능한 체계적인 명칭(systematic names)이 제공된다(각 이름 쌍의 첫 번째는 니트릴로서 기본적인 중심부를 명명하고; 두 번째는 실란으로서 기본적인 중심부를 명명한다). 덧붙여, 각 화합물은 DF = 디플루오로, TF = 트리플루오로의 약칭 명명법이 주어지고, "Sn"은 규소 원자와 말단 시아네이트, 이소시아네이트, 또는 티오시아네이트 부분 사이의 알킬렌 스페이서를 명명하고 "n"은 스페이서 내 탄소 원자의 수를 나타낸다. 선택된 유기규소(OS) 화합물의 물성은 표 1에 나타난다.

[0092]

표 1에 나타나듯이, 감소된 점도, 더 높은 전도율, 및 첨가된 플루오린 및 감소된 스페이서 길이와 함께 더 낮은 인화점. DF1S₂MN는 가장 낮은 점도 및 가장 높은 전도율을 갖는다.

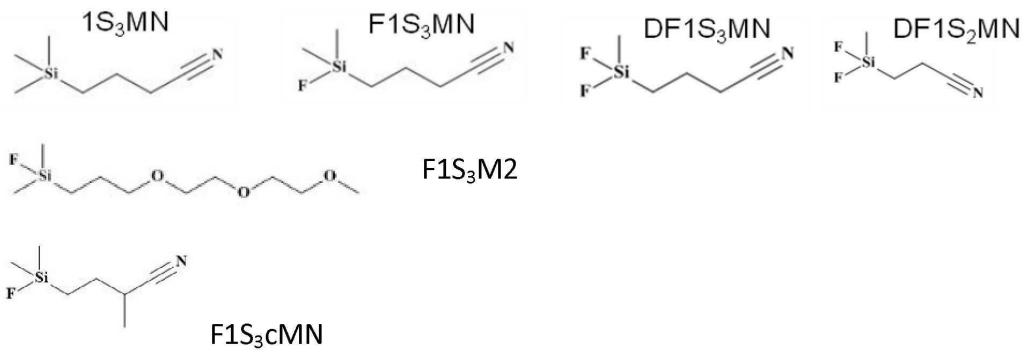
<표 1>

[0094]

물성(20 % EC, 첨가제, 1M LiPF₆)

용매	순수 용매의 성질				1M LiPF ₆ 가 있는 전해질의 성질				
	분자량 (g/mol)	인화점 (°C)	유전율 (순수)	끓는점 (°C)	공-용매	30 °C 전도율 (mS/cm)	30 °C 점도 (cP)	인화점 (°C)	
1S₃MN	141	72	12.6	200	EC와 호환되지 않음				
F1S₃MN	145	82	16.8	249	20% EC	3.5	9.1	82	
F1S₃cMN	159	80	16.6	n/a	20% EC	2.6	10.6	n/a	
DF1S₃MN	149	78	18.2	202	20% EC	4.8	8.2	78	
DF1S₂MN	135	64	19.5	182	20% EC	5.8	6.9	64	
F1S₃M2	238	112	7.2	233	20% EC	3.0	14.0	112	

[0095]



[0096]

[0097] 순수한 1ND2, 1ND1, 1ND1N 및 F1S₃MN의 물성은, 이 용매를 함유한 전해질 용액과 마찬가지로, 표 2에 나타난다:

[0098]

<표 2>

[0099]

용매 및 전해질의 물성

용매	순수 용매의 성질				1M 염이 있는 전해질의 성질			
	상온 점도 (cP)	인화점 (°C)	유전율 (순수)	끓는점 (°C)	배치 (batch), 공-용매, 염	30 °C 전도율 (mS/cm)	30 °C 점도 (cP)	인화점 (°C)
1ND1N	8.3	168	30	n/a	ZP791 20% EC LiPF ₆	1.9	33	80
					ZP779 ZP780 LiPF ₆	1.3	29	72
					ZT778 LiTFSI	1.1	37	166
1ND1	n/a	85	8.1	n/a	CP630 20% EC LiPF ₆	4.5	5.1	52
1ND2	3.5	138	6.4	288	CP597 20% EC LiPF ₆	3.9	12.5	130
F1S ₃ MN	2.0	82	16.8	249	ZP826 20% EC LiPF ₆	3.5	9.1	82
					ZP825 LiPF ₆	2.7	8.3	58

[0100]

[0101] 본원에 개시된 유기규소 화합물에 더하여, 본 전해질 조성물은 종래의 비-규소 공-용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 전해질 조성물은 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 또는 에틸메틸 카보네이트(EMC)와 같은 카보네이트 및 니트릴을 포함할 수 있다. 본 전해질 조성물은 약 1 wt% 내지 약 40 wt%를 포함하지만 이로 제한되지는 않는, 광범위한 농도의 비-규소 공-용매를 포함할 수 있다. 적합한 공-용매 농도의 예는 약 1 wt%, 약 5 wt%, 약 10 wt%, 약 15 wt%, 약 20 wt%, 약 25 wt%, 약 30 wt%, 약 40 wt% 또는 임의의 전술한 양 중간 및 이를 포함하는 범위를 포함한다.

[0102]

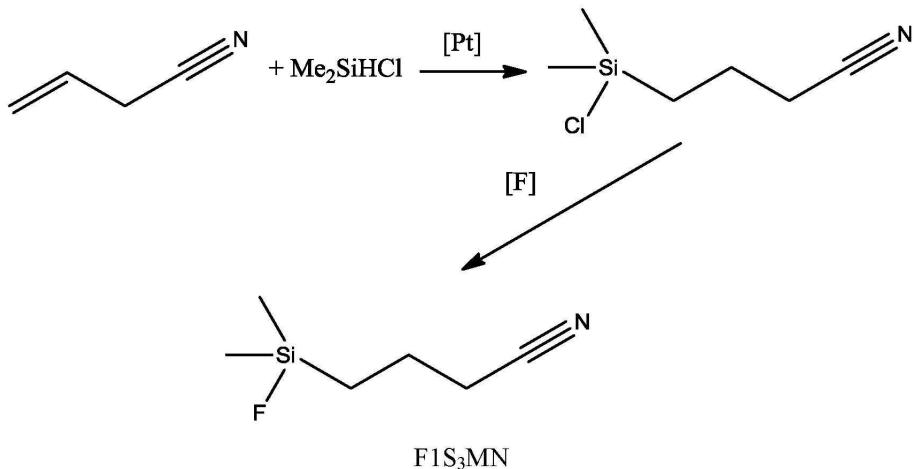
<실시 예>

[0103]

F1S₃MN 합성:

[0104] 반응식 1은 FIS_3MN 에 대한 합성 반응식을 그린 것이다. [F]는 HF, NH_4FHF 와 같은 플루오린화제(fluorinating agent), 또는 다른 플루오린화제를 나타낸다. NH_4FHF 는 바람직하게는 실험실 규모 합성을 위한 플루오린화제로서 사용된다. 만약 HF가 사용된다면, 유일한 부산물은 HCl 이다. 합성된 FIS_3MN 화합물은 헥산과 함께 고체 염으로부터 씻겨지고, 중류되고, CaO 로 건조되고, 그리고 다시 중류된다.

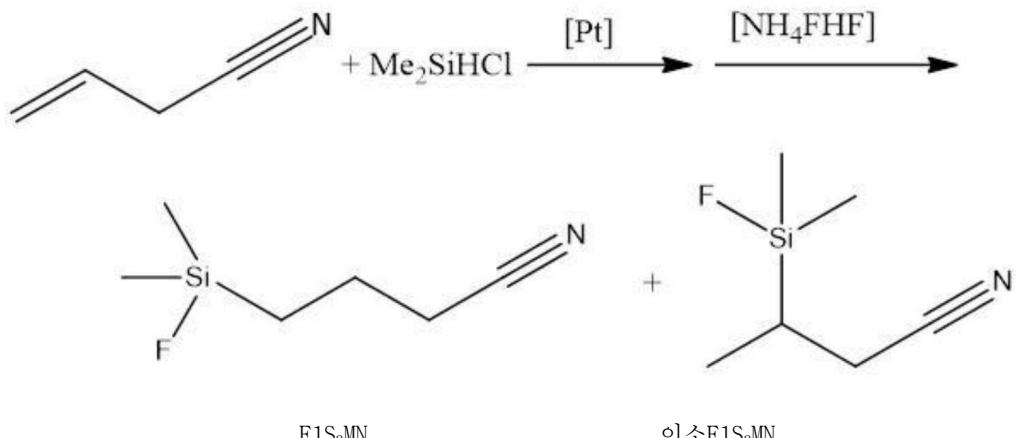
[0105] <반응식 1>



[0106]

[0107] 반응식 2는 NH₄FHF를 플루오린화제로서 사용한 F1S₃MN에 대한 합성 반응식을 그린 것이다. 카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst)(백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체 용액, 미주리주 세인트 루이스 소재 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 촉매번호 제479519)를 이용하면, 이차 탄소에 약 3 % 치환이 일어나고, 이소F1S₃MN가 발생한다. 이소F1S₃MN는 F1S₃MN보다 더 낮은 끓는점을 가지고, 그것의 대부분은 분별 중류로 분리될 수 있다.

[0108]



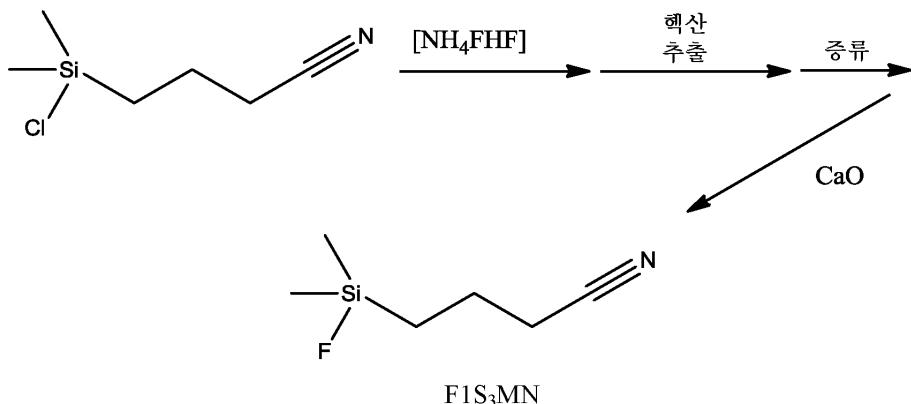
[0109]

[0110]

[0111] 반응식 3은 $\text{Cl}_1\text{S}_3\text{MN}$ 중간체를 이용한 $\text{F}_1\text{S}_3\text{MN}$ 에 대한 대체 가능한, 더 짧은 합성 반응식을 그린 것이다. $\text{Cl}_1\text{S}_3\text{MN}$ 중간체는 젤리스트, 잉크.(Gelest, Inc.) (제품 코드 SIC2452.0, 펜실베니아주 모리즈빌 이스트 스틸 로드 11에 의해 얻어질 수 있다. $\text{Cl}_1\text{S}_3\text{MN}$ 중간체의 이용은 환성 촐 소용 시간을 줄인다.

[0112]

<반응식 3>



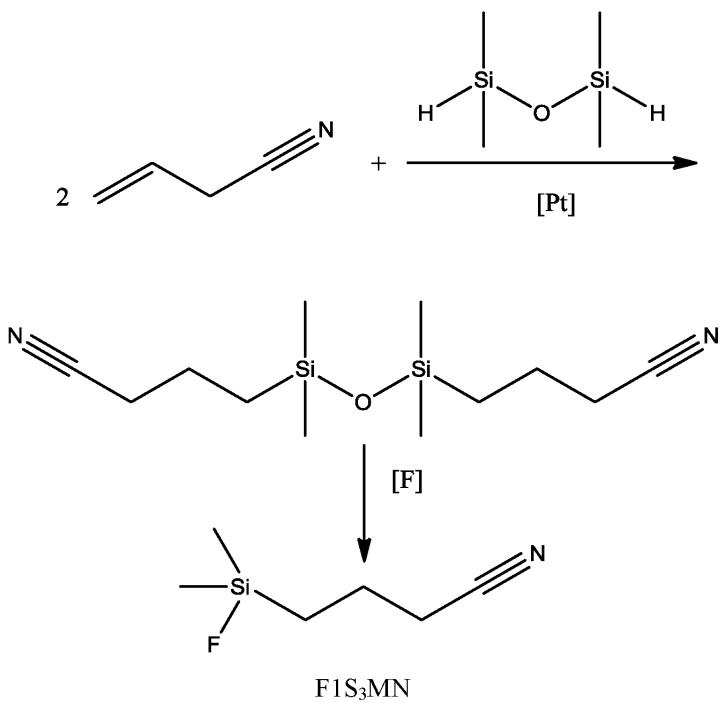
[0113]

[0114]

반응식 4는 F1S₃MN에 대한 또 다른 합성 반응식을 그린 것이다. 반응식 1과 마찬가지로, [F]는 HF, NH₄FHF와 같은 플루오린화제, 또는 다른 플루오린화제를 나타낸다. 이 합성 반응식에서 플루오린화제로서 HF의 사용은 고체 부산물을 만들지 않고, 따라서 헥산 추출 및 고체의 여과는 필요하지 않다. 유일한 부산물은 HCl이다.

[0115]

<반응식 4>



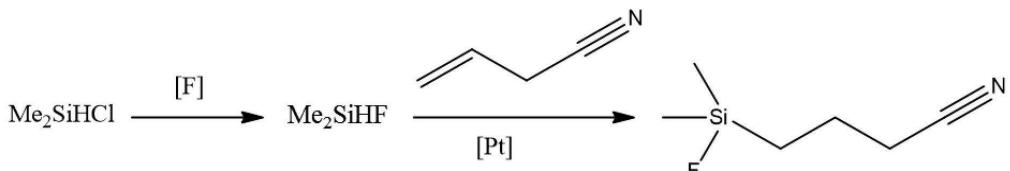
[0116]

[0117]

반응식 5는 F1S₃MN에 대한 또 다른 합성 반응식을 그린 것이다. 반응식 1과 마찬가지로, [F]는 HF, NH₄FHF와 같은 플루오린화제, 또는 다른 플루오린화제를 나타낸다.

[0118]

<반응식 5>



[0119]

F1S₃MN의 합성:

- [0121] 바람직한 경로에서는, 알릴 시아나이드는 적은 양의 카르스테트 촉매와 함께 약 100 °C로 가열된다. 디메틸클로로실란은 적가되었고 4시간 환류되었다. 상온으로 냉각한 후, 혼합물을 상온에서 1 몰 당량의 불화수소 암모늄(ammonium hydrogen fluoride)을 이용해 플루오린화되었다. 차가운 헥산이 혼합물에 첨가되었고, 고체가 되어 제거되었고, 용매는 증발되었다. 산화 칼슘은 조 생성물에 첨가되었고 원하는 생성물, F1S₃MN을 얻기 위해 0.4 토르에서 45–55 °C 사이 진공 하에 증류되었다.
- [0122] **유기규소 물질의 전기화학적 안정성의 측정:**
- [0123] 계산 화학 방법은 다양한 유기규소 분자의 전기화학적 성질을 측정하기 위해 사용되었다. 우리는 밀도 함수 이론(DFT) 분자 오비탈 계산을 위해 아이오와 주립 대학교(Iowa State University)의 고든(Gordon) 연구 그룹에서 개발된 GAMESS 프로그램을 이용했다. 화합물의 환원 및 산화 전위와 연관된, HOMO(최고준위 점유 분자궤도) 및 LUMO(최저준위 비점유 분자궤도) 에너지 레벨은 B3LYP/DZV 레벨에서 계산되었다.
- [0124] 유기규소 용매를 함유하는 전해질의 산화 안정성은 3-전극 전지에서 선형 스윕(sweep) 전위법(LSV) 또는 순환 전위법(CV)을 이용하여 결정된다. 백금 마이크로전극은 상대 및 기준 전극 둘 다로서의 리튬 금속과 함께 작동 전극으로서 사용되었다. 시스템의 전위는 10 mV/s의 스캔 속도에서 개방 회로 전압(OCV)부터 6 또는 8 V(vs. Li/Li⁺)까지 증가된다. 그 결과의 전류 밀도(mA/cm²)는 산화 반응을 나타내는 더 높은 전류와 함께 각 전위에서 기록되었다(예를 들면, 더 낮은 산화 안정성). 선형 훑음 전위법을 위해, 8 V는 더 넓은 전압 범위를 가로질러 물질의 기본적인 산화 안정성을 평가하기 위해 최종 전위로서 사용되었다. 순환 전위법을 위해, 6 V는 기존 배터리 용도에 더 연관된 전위 하에 다중 스캔을 가로질러 물질을 평가하기 위해 사용되었다. 다중 스캔은 순환 전위법 실험에서 임의의 관찰된 반응의 가역성/비가역성을 밝히기 위해 실행되었다.
- [0125] 유기규소 용매를 함유하는 전해질의 환원 안정성은 3-전극 전지에서 선형 스윕 전위법(LSV)을 이용하여 밝혀졌다. 유리상 탄소 전극(glassy carbon electrode)은 상대 및 기준 전극 둘 다로서의 리튬 금속과 함께 작동 전극으로서 사용되었다. 시스템의 전위는 10 mV/s의 스캔 속도에서 개방 회로 전압(OCV, 일반적으로 3 V)으로부터 0.1 V(vs. Li/Li⁺)까지 감소되었다. 그 결과의 전류 밀도(mA/cm²)는 환원 반응을 가리키는 더 큰 전류와 함께 각 전위에서 기록되었다(예를 들면, 더 낮은 환원 안정성). 두 스캔은 환원 과정이 가역적인지 또는 비가역적인지 평가하기 위해 실행되었다(예를 들면, 부동화).
- [0126] **F1S₃MN의 전기화학적 안정성:**
- [0127] F1S₃MN 및 F1S₃M2에 대한 분자 오비탈 도식은, 보여지지 않지만, 최고준위 점유 분자궤도(HOMO) 및 최저준위 비점유 분자궤도(LUMO)의 에너지 차이가 F1S₃M2에 대한 것(8.20 eV)보다 F1S₃MN에 대한 것(9.07 eV)이 더 크다는 것을 드러낸다. F1S₃MN는 또한 F1S₃M2(-6.84 eV)보다 더 높은 산화 페텐셜(-8.75 eV)을 갖는다.
- [0128] 도 1a 및 1b는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 LiPF₆, LiBF₄, 또는 LiTFSI와 F1S₃MN의 산화 안정성을 도시한다. 산화 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실험되었다. 도 1b는 도 1a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도시이다. F1S₃MN-LiPF₆ 전해질은, F1S₃MN-LiBF₄ 및 F1S₃MN-LiTFSI 각각에 대해 6.8 V 및 6.2 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도와 비교해서, 7.3 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도를 갖는, 최적의 산화 안정성을 보여준다.
- [0129] 도 2a 및 2b는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 LiPF₆, LiBF₄, 또는 LiTFSI와 F1S₃MN의 환원 안정성을 도시한다. 환원 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실험되었다. 도 2a 및 2b는 두 개의 별도의 스캔이다. F1S₃MN-LiPF₆ 전해질은 최적의 환원 안정성을 보여준다.
- [0130] 도 3a 및 3b는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆와 F1S₃MN 또는 F1S₃M2의 산화 안정성을 도시한다. 산화 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실험되었다. 도 3b는 도 3a에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도시이다. F1S₃MN는 F1S₃M2에 대하여

여 개선된 산화 안정성을 보여준다.

[0131] 도 4는 전류 밀도(mA/cm^2) 대 전압(V vs. Li/Li^+)에서 별도의 두 스캔으로 LiPF_6 와 카보네이트 대조 전해질과 비교해서 1M LiPF_6 와 F1S₃MN 또는 F1S₃M2의 환원 안정성을 도시한다. 환원 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li^+ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실험되었다. F1S₃MN는 F1S₃M2와 비교해서 환원에 더 적은 저항을 보여준다.

[0132] 순수한 용매 & 조제된 전해질의 열 안정성의 측정:

[0133] 순수한 유기규소 용매 및 전해질 조성물 모두의 열 안정성은, 대략 0.75 mL의 액체 샘플이 아르곤 퍼지(argon purge) 하에 봉인된 전지 내에서 가열됨을 통해 측정된다. 아르곤 퍼지는 임의의 기체상 불순물 및/또는 분해 생성물이 전자 충격 질량 분석법(EI-MS)을 이용한 매우 낮은 단계에서 측정될 수 있는 대기 샘플링(atmospheric sampling) 질량 분석기에 수송된다. 샘플은 배터리 용도와 관련된 예열 온도 단계에서 1 시간 있게 된다(30, 55, 70, 100, 125, 150, 175, 및 200°C). 기체상 분해 생성물은 EI-MS 내지 NIST 기준에서 얻은 단편화 패턴을 비교함으로써 식별된다. 가열 실험(및 모든 기체상 생성물의 검출/축적) 이후, 남아있는 액체 샘플은 분해 정도의 정량적인 분석을 위해 NMR 분광학으로 분석된다. 다중 핵은 유기규소 용매, 임의의 카보네이트 공-용매, 모든 첨가제, 및 리튬 염(만약 있다면)을 포함하는 시스템의 모든 성분을 완전히 분석하기 위해 실험된다.

[0134] F1S₃MN의 열 안정성:

[0135] 도 5a 및 5b는 LiPF_6 와 F1S₃MN의 열 안정성을 도시한다. F1S₃MN-LiPF₆ 전해질(배치 ZP815-01)은 30 °C 내지 175 °C 온도 범위에 노출되었고 기체 및 액체 분해 생성물은, 각각 전자 충격 질량 분석법(EI-MS) 및 핵 자기 공명 분광법(NMR)으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. F1S₃MN는 175 °C까지 두드러진 기체 및/또는 액체상 분해를 보이지 않는다. Me_2SiF_2 는 100-125 °C의 온도에서 81 m/z에서 나타나고, MeSiF_3 는 150-175 °C의 온도에서 85 m/z에서 나타난다. 그러나, 81 m/z 및 85 m/z 피크는 100-175 °C에서 일관되지 않게 나타난다. 게다가, ¹H NMR 분석은 175 °C로 가열 후 분해를 보이지 않는다. 따라서, F1S₃MN는 175 °C까지 일관된 분해를 보이지 않는다. 도 5a는 도 5b에 나타난 같은 자료의 클로즈업에 대한 도시이다.

[0136] 도 6은 LiPF_6 와 F1S₃M2의 열 안정성을 도시한다. F1S₃M2-LiPF₆ 전해질은 30 °C 내지 150 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. F1S₃M2는 ≥ 125 °C 온도에서 분해를 보여준다. 분해 생성물은 Me_2SiF_2 및 1,4-디옥산을 포함한다. ¹H NMR 분석은 150 °C에서 대략 6 % 분해를 보여준다. 도 5a 및 도 5b에 관하여 논의된 것들과 결합한 이 결과들은 F1S₃MN이 F1S₃M2보다 더 열적으로 안정하다는 것을 보여준다.

[0137] 도 7은 LiTFSI와 F1S₃MN의 열 안정성을 도시한다. F1S₃MN-LiTFSI 전해질은 30 °C 내지 185 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 기체상 피크는 ≥ 150 °C 온도에서 관찰되었다. 117 및 102에서의 피크는 F1S₃MN-LiBF₄ 전해질 및 순수한 용매에 대해 관찰된 패턴에 일치한다(도 8 및 9 참조).

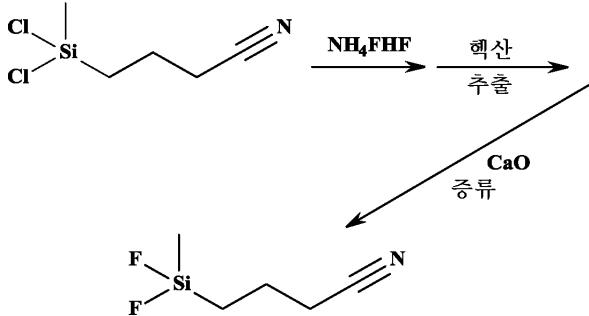
[0138] 도 8은 LiBF₄와 F1S₃MN의 열 안정성을 도시한다. F1S₃MN-LiBF₄ 전해질은 30 °C 내지 200 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 기체상 피크는 ≥ 175 °C 온도에서 관찰되었다. 117 및 102에서의 피크는 순수한 용매 및 F1S₃MN-LiTFSI 전해질에 대해 관찰된 패턴에 일치한다(도 7 및 9 참조). ¹H NMR 분석은 플루오린화된 분해 생성물을 보이지 않았고 < 0.5 %의 비-플루오린화된 가수분해 생성물을 보였다.

[0139] 도 9는 순수한 F1S₃MN의 열 안정성을 도시한다. F1S₃MN 전해질은 30 °C 내지 195 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 기체상 피크는 ≥ 150 °C 온도에서 관찰되었다. 150 °C에서, Me_2SiF_2 가 관측되었지만(96/81 m/z), 다른 피크는 이 생

성물과 연관되지 않았다. ^1H NMR 분석은 플루오린화된 분해 생성물을 보이지 않았고 < 0.5 %의 가수분해를 보였다.

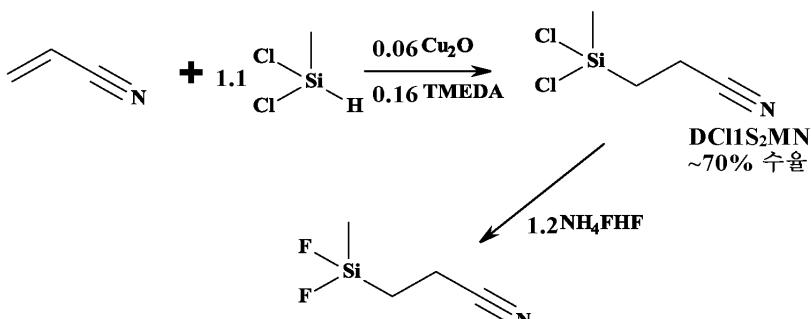
[0140] 위 자료는 $\text{F}_1\text{S}_3\text{MN}$ 가 LiPF_6 와 함께할 때 가장 열적으로 안정한 OS 용매임을 보여준다.

[0141] $\text{DF1S}_3\text{MN}$ 의 합성:



[0142] 상업적인 3-시아노프로필디클로로메틸실란(CAS 등록번호 제1190-16-5; 미국 미주리주 세인트루이스 소재 시그마 알드리치)은 상온에서 암모늄 바이플루오라이드로 플루오린화되었다. 차가운 헥산이 그 후 혼합물에 첨가되었다. 고체는 여과되어 제거되었고 용매는 증발되었다. 산화 칼슘은 조 생성물에 첨가되었다. 용매는 매우 높은 순도(~99.8 %) 및 대략 90 %의 수율로 원하는 생성물을 얻기 위해 0.4 토르에서 35-45 °C 사이 진공 하에 증류되었다.

[0143] $\text{DF1S}_3\text{MN}$ 의 합성:



[0144] 아크릴로니트릴은 플라스크에서 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -테트라메틸에틸렌디아민 및 산화 구리(I)와 혼합되고 60 °C로 가열된다. 디클로로메틸실란은 그 후 적가되었고 하룻밤 환류되었다. 상온으로 냉각한 후, 혼합물은 디클로로 중간체($\text{DC11S}_2\text{MN}$)를 얻기 위해 진공(43 °C, 0.2 토르) 하에서 증류되었다. 중간체는 상온에서 1.2 몰 당량의 플루오린화 수소 암모늄 또는 130 °C에서 1.2 몰 당량의 플루오린화수소 나트륨(sodium hydrogen fluoride)을 이용해 플루오린화되었다. 디클로로메탄이 그 후 첨가되었고, 고체는 여과되어 제거되었다. 용매는 증발되었고 조 생성물은 진공 하에 증류되었다. 트리에틸아민 및 분자체(molecular sieves)가 생성물에 첨가되었고 극도로 높은 순도(>99 %)에서 대략 75 % 수율로 원하는 생성물을 얻기 위해 0.1 토르에서 25-33 °C 사이 진공 하에 증류되었다.

[0145] $\text{DF1S}_3\text{MN}$ 의 열 안정성:

[0146] 도 10은 LiPF_6 와 $\text{DF1S}_3\text{MN}$ 의 열 안정성을 도시한다. $\text{DF1S}_3\text{MN}-\text{LiPF}_6$ 전해질(ZP990-01)은 30 °C 내지 150 °C 온도 범위에 노출되었고 기체 및 액체 분해 생성물은, 각각 전자 충격 질량 분석법(EI-MS) 및 핵 자기 공명 분광법(NMR)으로 분석되었다. $\text{DF1S}_3\text{MN}$ 는 150 °C까지 두드러진 기체 및/또는 액체상 분해를 보이지 않는다.

[0147] 열 남용 내성에 대한 시차 주사 열량측정법(DSC) 평가:

[0148] DSC 측정은 전체 전지 구성에서 안전성 장점으로 여겨질 수 있는 잠재적인 열 남용 내성 영향을 평가하기 위해

탈-리튬화된 캐소드 물질의 존재 하에서 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 및 카보네이트 기반 전해질과 함께 수행된다. 더 높은 시작 온도, 더 낮은 총 열 출력 및 더 낮은 피크 열 출력은 모두 전체 구성 전지에서 개선된 열 남용 거동을 암시하는 효과이다.

[0151] 도 11은 LiPF_6 및 다양한 카보네이트 공-용매와 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 의 열 안정성을 도시하고 이는 LiPF_6 와 카보네이트 대조 전해질과 비교된다. 각 전해질을 함유하는 전지는 4.25 V로 충전되었고 그 후 분해되었다. 산화 알루미늄 코발트 니켈 리튬(NCA) 캐소드는 디에틸렌 카보네이트로 행구어지고 건조되도록 하였다. 5 mg의 활성 물질 및 2 mg의 새로운 전해질을 함유하는 각 샘플은 스테인리스 강(steel) DSC 팬 속으로 기밀하게 밀봉되었다. 2 °C/분의 속도에서 DSC 스캔은 카보네이트 대조 전해질이 임의의 유기규소 전해질 블렌드보다 훨씬 더 낮은 시작 온도에서 반응하는 것을 보여준다. 덧붙여, 유기규소가 EMC를 대신하는 전해질은 대조 전해질보다 훨씬 더 낮은 피크 열 출력을 가진다.

전해질의 제조:

[0153] 전해질의 블렌딩은 무수(< 5 ppm) 및 무산소(< 20 ppm) 아르곤 글러브 박스 내부에서 완성된다. 용매, 염, 및 을 포함하는 모든 전해질 성분은 블렌딩 전에 적절하게 건조되었고 글러브 박스에 저장되었다. 용매 수분은 수분 정도가 < 20 ppm에서 유지되도록 하기 위해 칼 피셔 측정(Karl Fischer measurement)을 통해 정기적으로 관찰된다. 일반적으로, 용매를 먼저 구분된 바이알로 무게를 달고 균질할 때까지 섞어준다. 용매의 70 %는 측용 플라스크(volumetric flask)에 첨가된다. 리튬(또는 다른) 염은 천천히 첨가되고 마그네틱 교반 막대(magnetic stir bar)로 완전히 용해될 때까지 저어준다. 임의의 다른 첨가제(예를 들면, VC, LiBOB)는 그 후 천천히 첨가되고 용액이 균질화 될 때까지 저어준다. 교반 막대는 제거되고 남은 용매의 일부분이 측용 표선까지 채우도록 첨가된다. 교반 막대는 다시 측용 플라스크에 넣고 전해질이 균질화 될 때까지 저어준다. 블렌딩이 완성된 이후 전해질은 건조된 바이알 또는 대체의 저장용 용기에 나뉘어 진다.

리튬 이온 전지에서 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 의 성능:

[0155] 도 12는 다양한 전해질 용매를 함유하는 전지의 30 °C에서 방전 용량을 도시한다. 세 가지 다른 전해질 용매는, 그래파이트 애노드, 산화 알루미늄 코발트 니켈 리튬(NCA) 캐소드, 및 셀가드(Celgard), LLC(노스캐롤라이나주 샬럿(Charlotte, NC))의 "2500"-유형 세퍼레이터를 함유하는 2032-크기 코인 전지(coin cell) 조립체(도 13과 같은 조립체 스택)의 다른 충방전율에서 일련의 사이클을 거쳐 리튬 이온 전지에서 실험되었다. 세 가지 전해질 용매는 (1) 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)가 1:1의 부피로 포함되는 대조물 EPA6 카보네이트 전해질(삼각형); (2) 79 % $\text{F1S}_3\text{MN}$, 20 % EC, 1 M LiPF_6 , 및 고체 전해질 간기(SEI)-형성 첨가제를 포함하는 $\text{F1S}_3\text{MN}$ -기반 전해질(네모); 및 (3) 79 % $\text{F1S}_3\text{M2}$, 20 % EC, 1 M LiPF_6 , 및 SEI-형성 첨가제를 포함하는 $\text{F1S}_3\text{M2}$ -기반 전해질(원)이다. 도 12에서 보여지듯이, $\text{F1S}_3\text{MN}$ -기반 전해질은 4C 충방전율에서 EPA6 와 동등하다.

[0156] 도 14는 도 12에서 보여지고, 개시된 것과 같은 전해질을 함유하는 전지의 55 °C에서 방전 용량을 도시한다. 전지는 같은 방식으로 조립되고 C/2 충방전율에서 순환된다. 도 14에 보여지듯이, $\text{F1S}_3\text{MN}$ -기반 용매는 카보네이트 대조물 및 $\text{F1S}_3\text{M2}$ -기반 전해질 둘 다와 비교해서 55 °C에서 개선된 사이클링 안정성을 갖는다.

전기 이중-총 축전기 전지에서 $\text{F1S}_3\text{MN}$ 및 $\text{DF1S}_2\text{MN}$ 의 성능:

[0158] 대칭적인 전기 이중 총 축전기(EDLC)는 도 15에 도시되었듯 CR2032 코인 전지로 조립되었다. 유리 섬유 세퍼레이터(glass fiber separator)(AP40, 머크 밀리포아(Merck Millipore))는 세퍼레이터에 첨가된 100 μL 전해질과 함께 두 조각의 AC 섬유포 전극(cloth electrode) 사이에 샌드위치 되었다. 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEA-BF₄), 알파 에이사(Alfa Aesar), 99 % 및 테트라부틸포스포늄 헥사플루오로포스페이트(TBP-PF₆), 시그마 알드리치, ≥99.0 %)가 염으로 사용되었다. $\text{F1S}_3\text{MN}$ (99.4 %) 및 $\text{DF1S}_2\text{MN}$ (99.8 %)의 유기규소 용매는 실라트로닉스(Silatronix)에 의해 만들어진다. 아세토니트릴(AN, 시그마 알드리치, 무수, 99.8 %)은 공-용매로 사용되었다.

[0159] 칼론(Calgon) 탄소에서의 콜플렉스(Zorflex) FM10 100 % 활성탄(AC) 섬유포가 두 전극으로 사용되었다. FM10은 표면적 1000–2000 m^2/g , 두께 0.5 mm, 및 표면밀도 120 g/ m^2 를 가진다. AC 섬유포는 15 mm 직경 디스크로 편치되었으며, 임의의 바인더 또는 전도성 첨가제 없이 전극으로 직접 사용된다.

[0160] EDLC 전지의 성능은 바이올로직 BMP300 퍼텐시오스탯(Biologic BMP300 potentiostat)을 이용하여 순환 전위법(CV)에 의해 실험되었다. 오븐 내에서 ± 0.1 °C 편차 내에서 온도가 조절된다. EDLC 전지의 순환 전위법(CV) 반응은 10 mV/s의 스캔속도에서 0 내지 3 V에서 실행된다. 정규화된 비축전용량(specific capacitance), C는 다음의 식에 따라 유도되었다[1,2]:

$$C = \frac{i}{mv}$$

[0161] 여기서 i 는 전류, v 는 스캔 속도, m 은 전극 한 개의 질량이다.

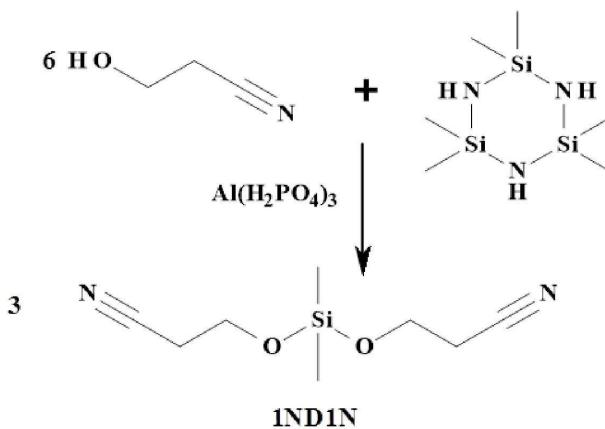
[0163] 도 16은 TEA-BF₄ 염을 함유한 OS 전해질이 있는 EDLC 전지의 순환 전위도(cyclic voltammogram)를 보여준다. 전해질 ZX1193는 70 부피 퍼센트 DF1S₂MN 및 30 부피 퍼센트 아세토니트릴에 용해된 1.0 M TEA-BF₄를 포함한다. 전해질 ZX1190는 DF1S₂MN 및 아세토니트릴이 부피 기준 60 : 40으로 블렌딩된 용매에 용해된 0.8 M TEA-BF₄를 포함한다. 두 전해질 제제가 있는 EDLC 전지는 전지의 비-산화환원 또는 유도전류(faradic) 성질을 나타내는, 0 가로축에 규칙적이고 대칭적인 특징을 보여준다.

[0164] 도 17은 TBP-PF₆ 염을 함유하는 ZX1170 전해질 및 ZX1184 전해질이 있는 EDLC 전지의 순환 전위도를 보여준다. ZX1170 전해질은 F1S₂MN에 용해된 1.2 M TBP-PF₆을 갖고, ZX1184 전해질은 DF1S₂MN에 용해된 1.2 M TBP-PF₆을 갖는다. 비-산화환원 또는 유도전류 성질은 또한 두 전해질 ZX1170 및 ZX1184 제제가 있는 EDLC전지에서 관찰될 수 있다.

1ND1N 합성:

[0166] 반응식 6은 1ND1N의 합성 반응식을 도시한다. 1ND1N은 나트륨(Na), 산화 칼슘(CaO), 또는 수소화칼슘(CaH₂)으로 화학적으로 건조될 수 없다.

[0167] <반응식 6>



[0168]

1ND1N의 전기화학적 안정성:

[0169] 1ND1N 및 1ND1의 분자 오비탈 도식은, 보여지지 않지만, 최고준위 점유 분자궤도(HOMO) 및 최저준위 비점유 분자궤도(LUMO) 사이의 에너지 차이가 1ND1N에 대해 7.88 eV(LUMO = 0.21 eV; HOMO = -7.88 eV)이고 1ND1에 대해 8.36 eV(LUMO = 1.63 eV; HOMO = -6.73 eV)임을 드러낸다. 1ND1N은 큰 산화 안정성을 갖지만 1ND1보다 낮은 환원 저항을 갖는다.

[0171]

도 18은 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI와 1ND1N의 산화 안정성을 도시한다. 산화 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실험되었다.

[0172]

도 19는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI와 1ND1N의 환원 안정성을 도시한다. 환원 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에

서 실험되었다. 각 전해질에 대해 두개의 별도의 스캔이 보여진다.

[0173] 도 20a 및 20b는 1ND1N 및 1M LiPF₆ 또는 1M LiTFSI에 대해 0부터 6 V까지 및 6부터 0 V까지 사이클링 스캔의 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)을 도시한다. 도 20a는 제1 사이클을 도시한다. 도 20b는 제2 사이클을 도시한다.

[0174] 도 21a 및 21b는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiPF₆와 F1S₃MN 또는 1ND1N의 산화 안정성을 도시한다. 산화 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실현되었다. 도 21b는 도 21a에 나타난 같은 자료의 클로즈업을 도시한다. F1S₃MN-LiPF₆ 전해질은 7.3 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도를 갖고, 1ND1N-LiPF₆ 전해질은 7.2 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도를 갖는다.

[0175] 도 22a 및 22b는 전류 밀도(mA/cm²) 대 전압(V vs. Li/Li⁺)에서 1M LiTFSI와 F1S₃MN 또는 1ND1N의 산화 안정성에 대한 도면이다. 산화 안정성은 백금 작동 전극, Li 상대 전극, Li/Li⁺ 기준 전극, 및 스윕 속도 10 mV/s와 함께 상온에서 실현되었다. 도 22b는 도 22a에 나타난 같은 자료의 클로즈업을 도시한다. F1S₃MN-LiTFSI 전해질은 6.2 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도를 갖고, 1ND1N-LiTFSI 전해질은 6.5 V에서 1 mA/cm²의 전류 밀도를 갖는다.

1ND1N의 열 안정성:

[0176] 도 23은 순수한 1ND1N의 열 안정성을 도시한다. 1ND1N는 30 °C 내지 189 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 1ND1N는 189 °C까지 액체 또는 기체상 분해 생성물을 보이지 않았다. ¹H NMR은 ~5 % 분해를 보였다.

[0177] 도 24는 LiPF₆와 1ND1N의 열 안정성을 도시한다. 1ND1N-LiPF₆ 전해질은 30 °C 내지 150 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 1ND1N는 ≥ 70 °C에서 기체상 분해를 보이지만, 격렬한 반응은 150 °C까지 관찰되지 않는다. Me₂SiF₂ (81 m/z)(96 g/mol) 및 52/53 m/z에서의 피크는 아세토니트릴(53 g/mol)이 온도 125-150 °C에서 나타난 것으로 추정된다. 150 °C에서 1,4-디옥산 기체는 관찰되지 않는다. ¹H NMR 분석은 50.6 % 1ND1N이 125 °C에서 남아있으며 58 %가 150 °C에서 남아있다고 보여준다. 125 °C에서, 39.7 % 플루오린화 생성물 F1NM1N (vs. 가열되지 않은 샘플에서 2.3 %), 1.6 % Me₂SiF₂ (vs. 가열되지 않은 샘플에서 0 %), 및 2.95 % 가수분해(vs. 가열되지 않은 샘플에서 5.5 %)의 존재가 관찰되었다. 150 °C에서, 41 % 플루오린화 생성물 F1NM1N (vs. 가열되지 않은 샘플에서 2.3 %), 1.7 % Me₂SiF₂ (vs. 가열되지 않은 샘플에서 0 %), 및 5.0 % 가수분해(vs. 가열되지 않은 샘플에서 5.5 %)의 존재가 관찰되었다.

[0178] 1ND1N-LiPF₆을 125-150 °C로 가열시 52/53 m/z에서 관찰된 피크를 확인하기 위해, 가열된 1ND1N-LiPF₆에 대한 질량 스펙트럼 프로파일은 2-프로펜니트릴 및 시안화수소에 대한 미국 표준 기술 연구소(National Institute of Standards and Technology)(NIST) 기준의 질량 스펙트럼 프로파일과 비교된다. 도 25a는 24-30 m/z에서 도 24를 고려하여 기재된 것처럼 질량 스펙트럼 프로파일의 클로즈업을 도시한다. 도 25b는 49-55 m/z에서 도 24를 고려하여 기재된 것처럼 질량 스펙트럼 프로파일의 클로즈업을 도시한다. 도 25a 및 25b에서 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 도 25b에서 51, 52, 및 53 m/z에서의 피크는 아크릴로니트릴이 존재할 것으로 보여진다. HCN의 존재는 NIST 스펙트럼에서 26 및 27 m/z에서의 피크의 존재로 인해 명확하게 긍정 또는 부정될 수 없다. 도 25a의 스펙트럼은 아크릴로니트릴의 존재를 뒷받침하는 것인, 27 m/z와 비교하여 26 m/z에서 더 강한 피크 강도를 보인다. 하지만, 27 m/z에서의 피크의 크기는 아크릴로니트릴 단독에 대해 기대된 것보다 더 크다.

[0179] 도 26은 LiTFSI, 비닐렌 카보네이트(VC) 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB)와 1ND1N의 열 안정성을 도시한다. 1ND1N-LiTFSI-VC-LiBOB는 30 °C 내지 185 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 1ND1N-LiTFSI-VC-LiBOB는 185 °C까지 기체상 분해 생성물을 보이지 않는다. ¹H NMR은 가수분해에서, NMR 분석이 실행되기 전 자체 때문에 보이는 3 %(가열되지 않은 샘플에서)에서 18.7 %(가열 후)로 증가를

보였다.

[0181] 도 27은 LiBF₄와 1ND1N의 열 안정성을 도시한다. 1ND1N-LiBF₄는 30 °C 내지 125 °C 온도 범위에 노출되었고 분해 생성물에 대해 질량 분석법으로 분석되었다. 가장 두드러지는 피크가 나타난 온도가 표시되었다. 기체상 생성물은 ≥ 30 °C에서 발생하였다. 예상대로, Me₂SiF₂(81 m/z)(96 g/mol)가 관찰되었다. 아크릴로니트릴은 관찰되지 않았다. ¹H NMR은 3.7 % 가수분해 및 34.2 % 플루오린화 생성물을 보여준다(3 세트의 피크). ¹⁹F NMR는 시스템에서 모든 F가 Si와 결합되었음을 보여준다. BF₄는 남지 않는다. 완전히 1ND1N을 분해시키기에 불충분한 F가 있었다(~5 M 1ND1N 대 4 M F).

[0182] 가열된 1ND1N-LiBF₄ 샘플에서 질량 분석법으로 아크릴로니트릴이 관찰되지 않은 반면에, 그것은 가열되지 않은 대조물에서 관찰되었다(70 ppm). 이는 상온에서 1ND1N이 LiBF₄가 있을 때 안정하지 못하다는 것을 나타낸다. NMR 분석은 다음의 표와 같이, 가열이 분해를 증가시키는 것에 거의 역할을 하지 않음을 보여준다:

¹ H (MeSi 피크)	
가수분해	플루오린화
가열 전	3%
가열 후	4%

[0183]

전지에서 1ND1N의 성능:

[0184] 도 28은 다양한 충방전율에서 다양한 전해질을 함유하는 전지의 방전 용량을 도시한다. 전해질 용매는 (1) 1ND1N; (2) 20 % 에틸렌 카보네이트(EC) 공-용매와 1ND1N(1ND1N_EC); 및 (3) 20 % EC 공-용매와 1ND2(1ND2_E C)이었다. 모든 제제는 또한 SEI-형성 첨가제 및 1 M LiPF₆ 염을 함유한다. 도 28에서 보이듯이, 20 % EC 공-용매는 1ND1N의 성능을 개선시켰다. 20 % EC 공-용매와 함께, 모든 충방전율에서 1ND1N은 1ND2와 비교해서 감소된 성능을 보여준다.

[0185] 도 29는 다양한 다른 전해질 용매를 함유하는 전지의 방전 용량을 도시한다. 전해질 용매는 (1) 20 % EC 공-용매, 1 M LiPF₆ 및 SEI-형성 첨가제와 1ND1N(도 29에서 1ND1N_EC로 보여진, 1ND1N-EC-LiPF₆); (2) 20 % EC, 1 M LiTFSI 및 SEI-형성 첨가제 공-용매와 1ND1N(도 29에서 1ND1N_T로 보여진, 1ND1N-EC-LiTFSI); 및 (3) 20 % EC 공-용매, 1 M LiPF₆ 및 SEI-형성 첨가제와 1ND2(도 29에서 CP597-07로 보여진, 1ND2-EC-LiPF₆)이었다. 1ND1N-EC-LiPF₆ 결합 및 1ND1N-EC-LiTFSI 결합은 1ND2-EC-LiPF₆ 결합과 견줄만한 성능을 보여준다.

[0186] 도 30a 및 30b는 각각 다양한 충방전율에서, 1ND1N-LiPF₆-기반 전해질 또는 1ND1N-LiTFSI-기반 전해질을 포함하는 전지의 방전 용량을 도시한다. 각 실험에서, 소프트 아메리카(Soft America)(메릴랜드주 코키스빌) NCA 캐소드, 그래파이트 애노드, 및 셀가드, LLC(노스캐롤라이나주 샬럿)의 2500 세퍼레이터와 함께 CR2032 코인 전지가 사용되었다. 전지는 4.1 V로 C/5, C/2, 1C 또는 2C 충방전율에서 일정-전류/일정-전압(CCCV) 순서로 충전되었다. 전지는 각 사이클에서 그들이 충전되는 같은 충방전율에서 일정 전류와 함께 3.0 V로 방전되었다. 도 30a에서 1ND1N-LiPF₆-기반 전해질 용액은 1 M LiPF₆ 및 1ND1N(배치 ZP780-01)을 포함하고, 충전/방전은 30 °C 또는 55 °C에서 실행된다. 도 30b에서 1ND1N-LiTFSI-기반 전해질 용액은 1 M LiTFSI 및 1ND1N, 배치(ZT781-01)를 포함하고, 충전/방전은 30 °C, 55 °C, 또는 70 °C에서 실행된다. 도 30a 및 30b에서 보이듯이, 1ND1N-LiTFSI-기반 전해질은 1ND1N-LiPF₆-기반 전해질보다 더 좋은 용량비를 보여준다.

OS 용매 및 전해질 용액의 물성:

[0187] 위 표 1은 순수한 용매 및 조제된 전해질 용액으로서 선택된 유기규소(OS) 화합물(1S₃MN, F1S₃MN, F1S₃cMN, DF1S₃MN, DF1S₂MN, 및 F1S₃M2)의 물성을 보여준다. 위 표 2는 순수한 1ND1N, 1ND1, 1ND2, 및 F1S₃MN 및 그들을 포함하는 다양한 전해질 조성물의 물성을 보여준다. 두 표에서, 전도율은 mS/cm의 단위를 갖고, 절도는 cP의 단위를 갖고, 인화점은 섭씨 온도이다.

[0188] 1ND1N, 1ND1N, DF1S₂MN, DF1S₃MN, F1S₃cMN, 및 1S₃MN에 대해 CDCl₃에서 쪽은 양성자(¹H) NMR 스펙트럼은, 각각 도 31-36에 나타난다. 플루오린 원자를 함유하는 선택된 화합물에 대해서는, CDCl₃ 및 DMSO-d₆에서 ¹⁹F-NMR 테

이터가 수집된다. 결과는 아래 표로 작성된다:

[0191] CDC1₃에서 ¹⁹F-NMR

[0192] F1S₃MN -162.3 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=280Hz

[0193] o) 소F1S₃MN -166.6 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=284Hz

[0194] DF1S₃MN -135.3 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=296Hz

[0195] TF1S₃MN -136.8 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=280Hz

[0196] DF1S₂MN -135.2 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=296Hz

[0197] DMSO-d₆에서 ¹⁹F-NMR

[0198] F1S₃MN -159.2 ppm, ¹J(¹⁹F, ²⁹Si)=279Hz

[0199] 결론:

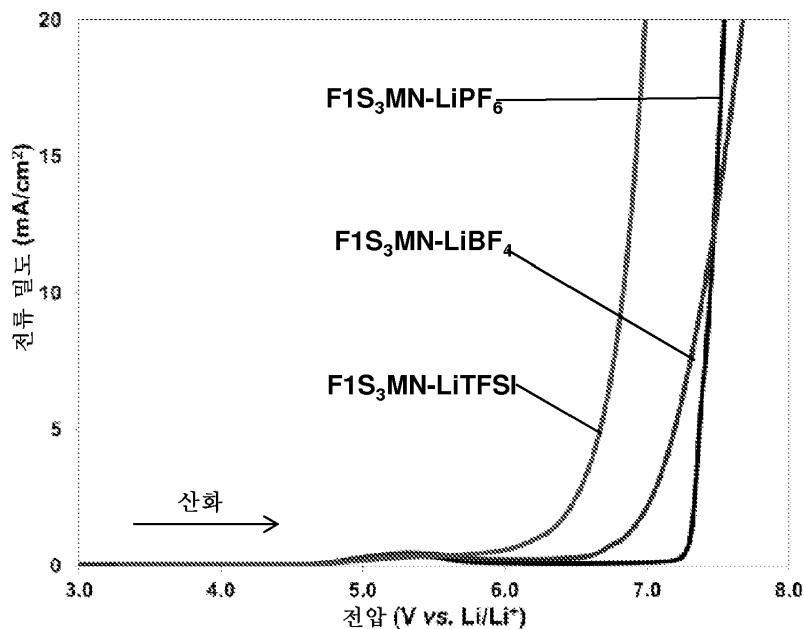
[0200] F1S₃MN 및 1ND1N는 둘 다 Li-이온 배터리에서 전해질 용매로서 사용되기에 적합하다. F1S₃MN 및 DF1S₂MN는 EDLC 장치에서 전해질 용매로서의 기능을 보여준다.

[0201] F1S₃MN는 모든 실험된 염과 함께 매우 높은 열 안정성을 보여준다(¹H NMR로 측정시). F1S₃MN는, 분해는 관찰되지 않는, LiPF₆와 임의의 OS의 가장 높은 열 안정성(175 °C)를 보여준다. F1S₃MN는, LiBF₄와 함께, 및 LiTFSI와 함께, 순수 용매로서 기체상 생성물을 생산한다. 이 기체상 생성물은 낮은 수준의 F1S₃MN 증발에 기인한 것일 수 있다. F1S₃MN은 F1S₃M2에 비해 증가된 전압 안정성(넓은 창과 함께 더 높은 산화 전위)을 보여준다. F1S₃MN은 4C의 충방전율까지 EPA6와 동등한 성능을 제공한다. LiBOB는 공-용매 없이, F1S₃MN에서 제한된 용해도(< 0.03 M)를 갖지만, LiBOB 용해도는 공용매(예를 들면, 20 % EC)의 사용으로 개선된다(> 0.1 M). F1S₃MN의 분해 생성물은 모두 기체인 Me₂SiF₂ 및 MeSiF₃이다.

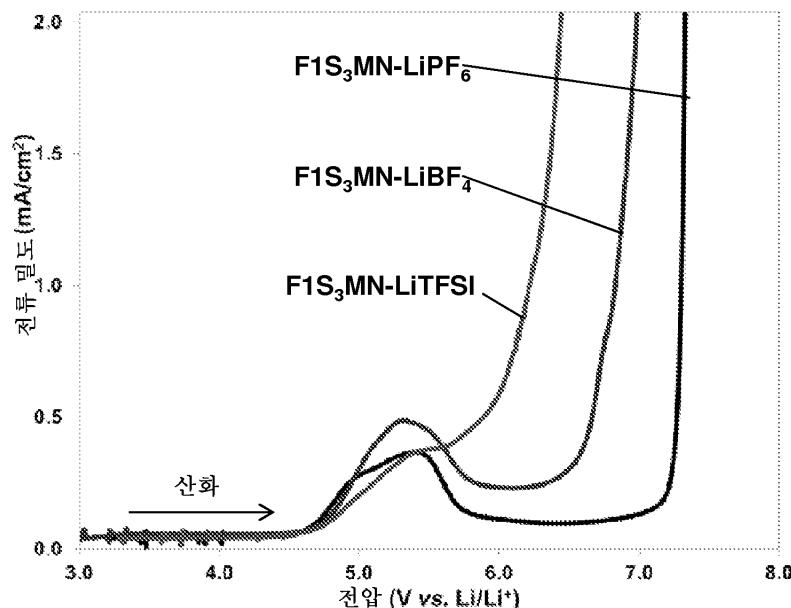
[0202] 1ND1N은 185-190 °C까지 순수한 용매로서 또는 LiTFSI 전해질과 함께 결합하여 기체상 분해를 보이지 않는다. 1ND1N의 LiTFSI 전해질과의 결합은 70 °C 이상까지 조짐을 보인다. LiPF₆와 1ND1N은 LiPF₆와 1ND1 또는 1ND2보다 더 열적으로 안정하다. 이는 125 °C 초과에서 아크릴로니트릴 형성한다. 다른 비-스페이서 화합물과 같이, 1ND1N은 LiBF₄와 상온에서 반응한다. 그러나, 1ND1N을 완전히 분해시키기에는 불충분한 F가 있고, 이는 아크릴로니트릴을 형성하지 않는다. 1ND1N의 충방전율 성능은 1ND2보다 약간 낮다.

도면

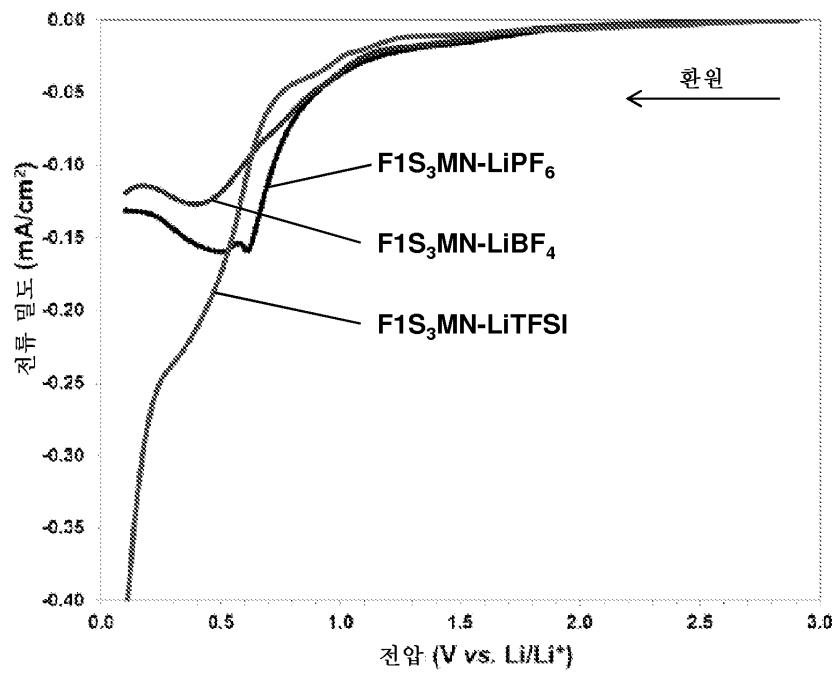
도면 1a



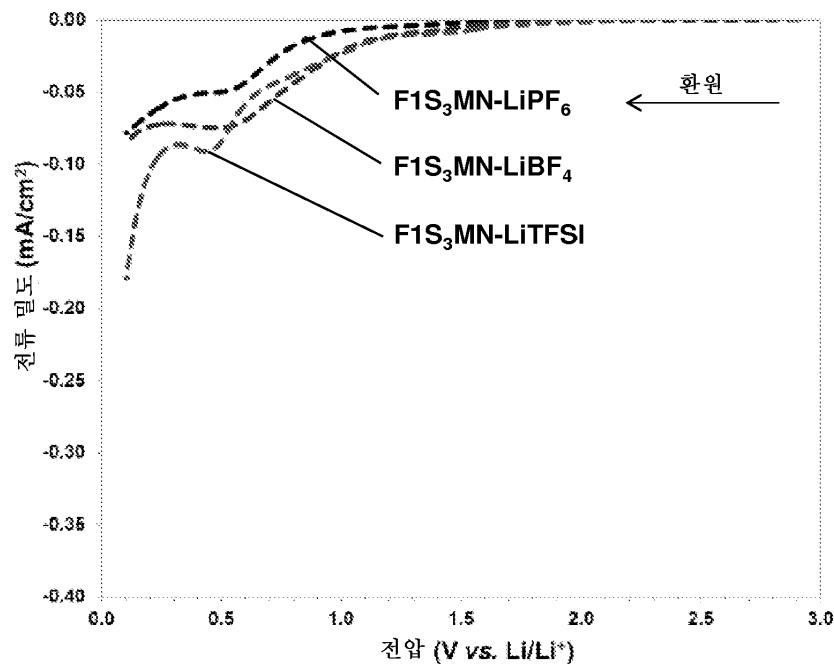
도면 1b



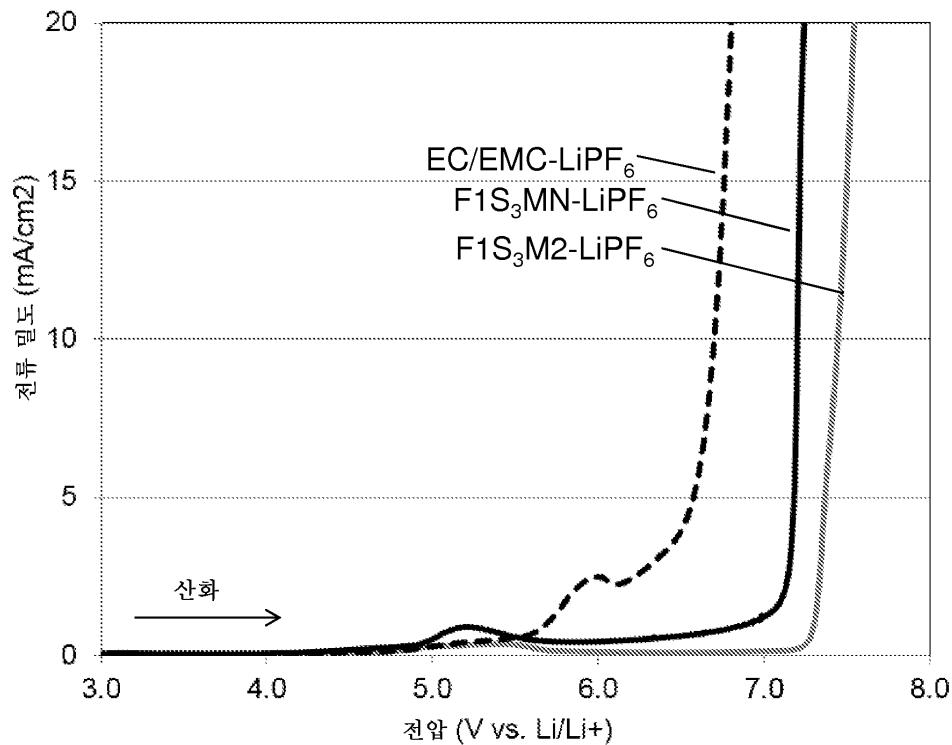
도면2a



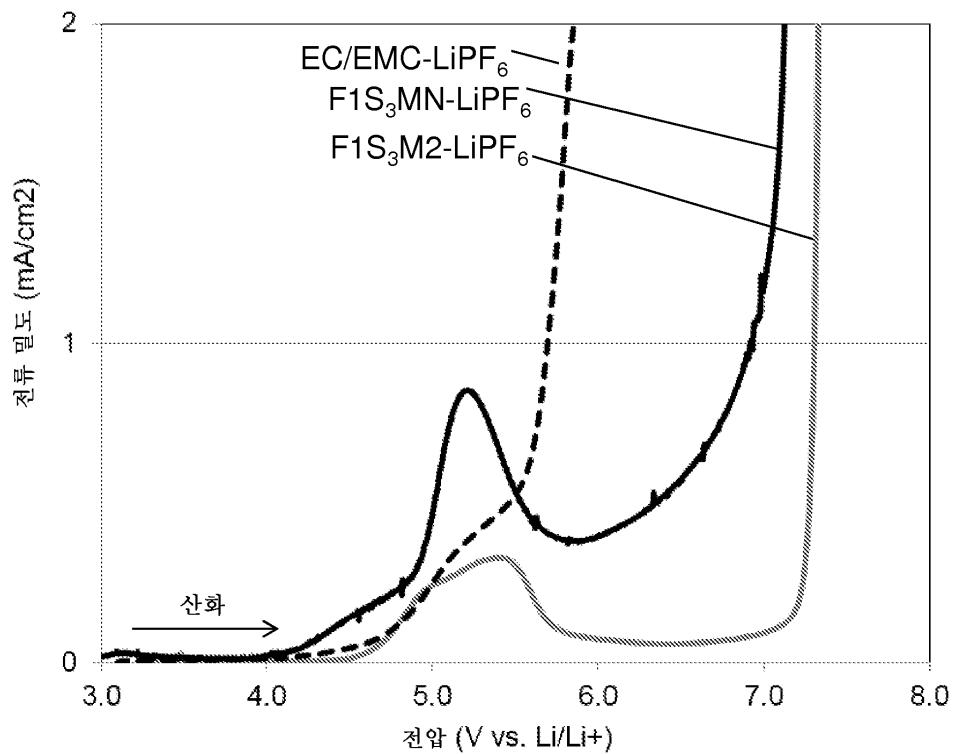
도면2b



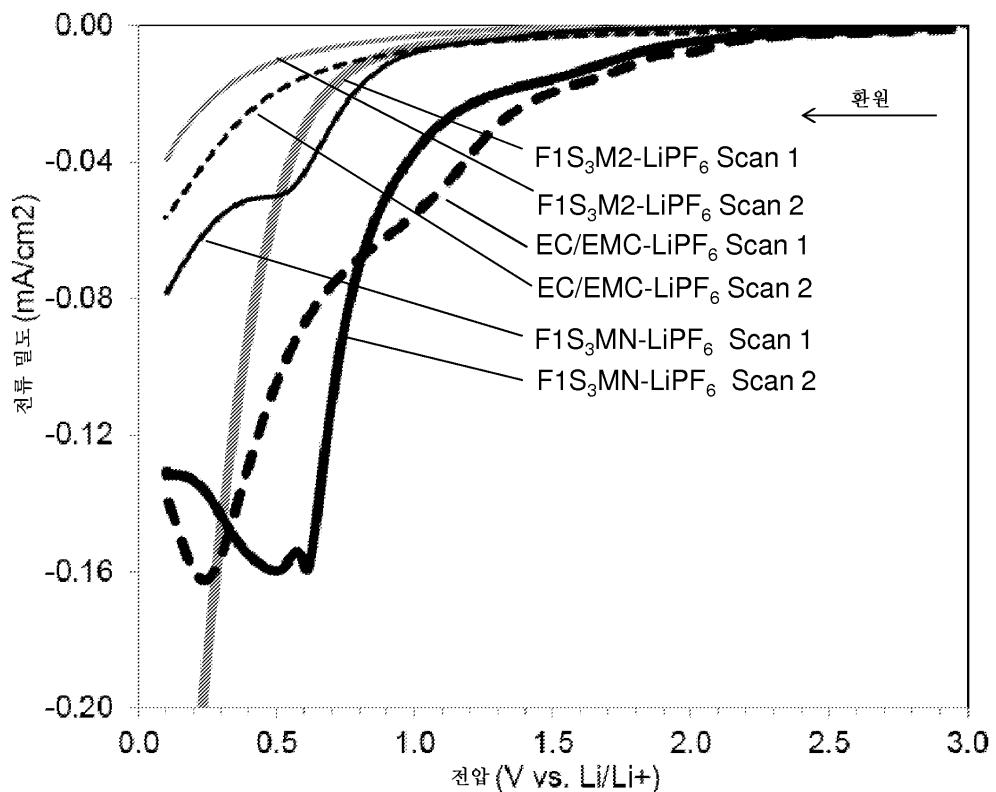
도면3a



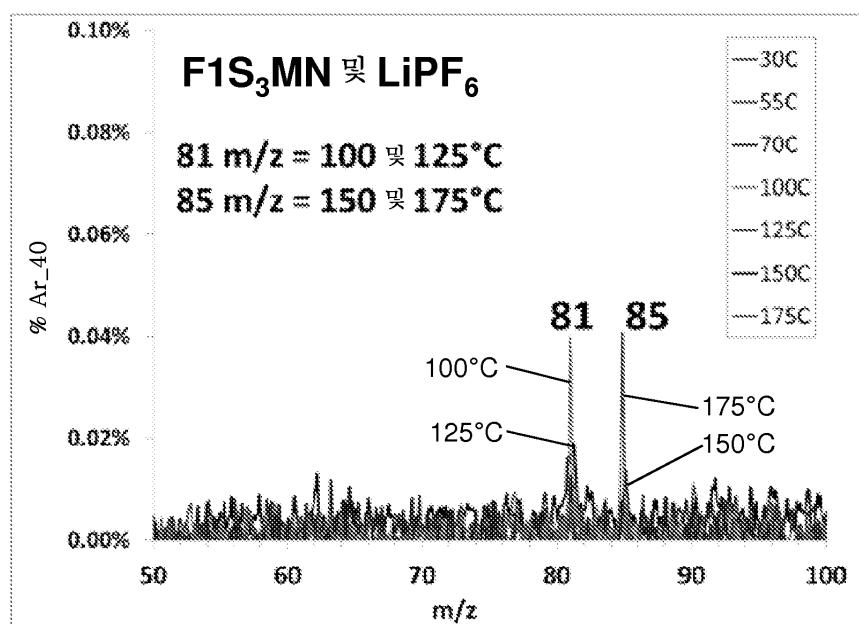
도면3b



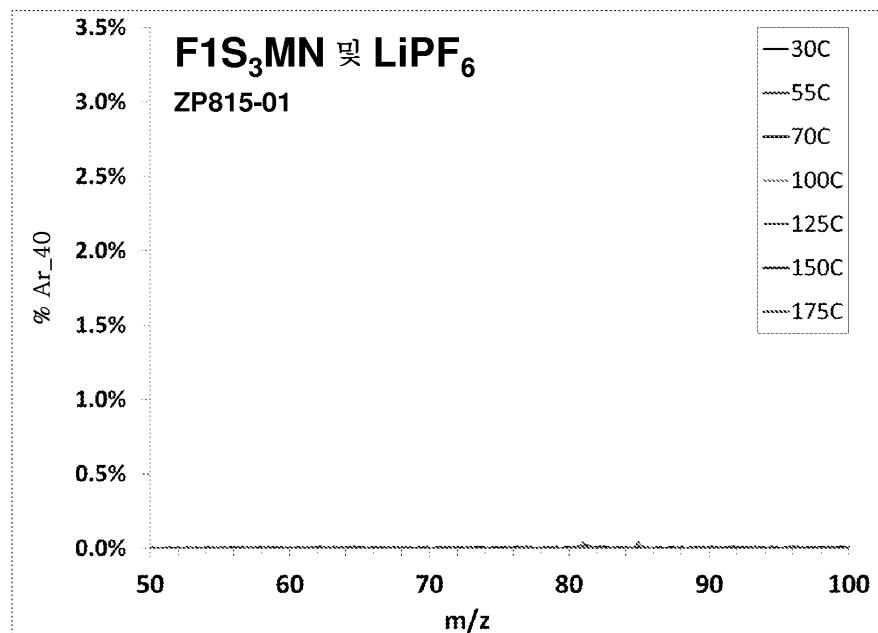
도면4



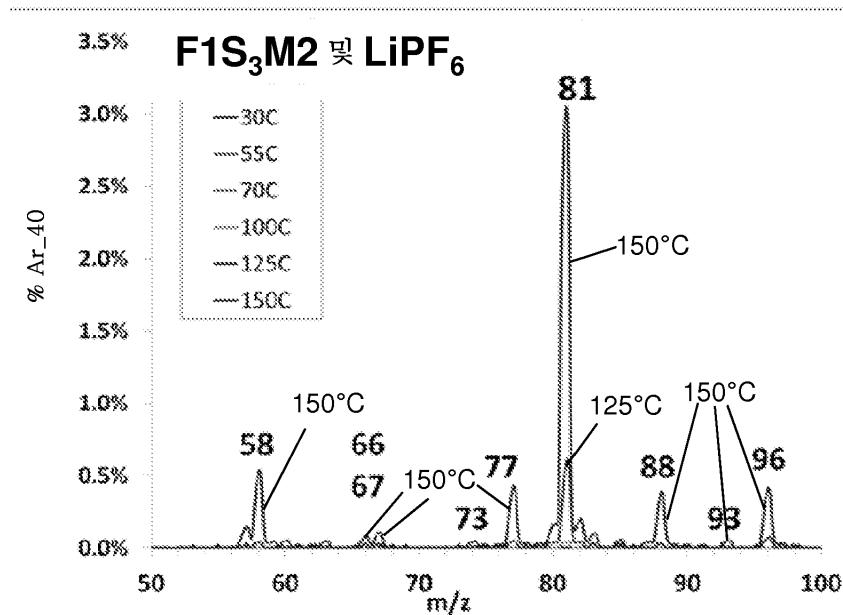
도면5a



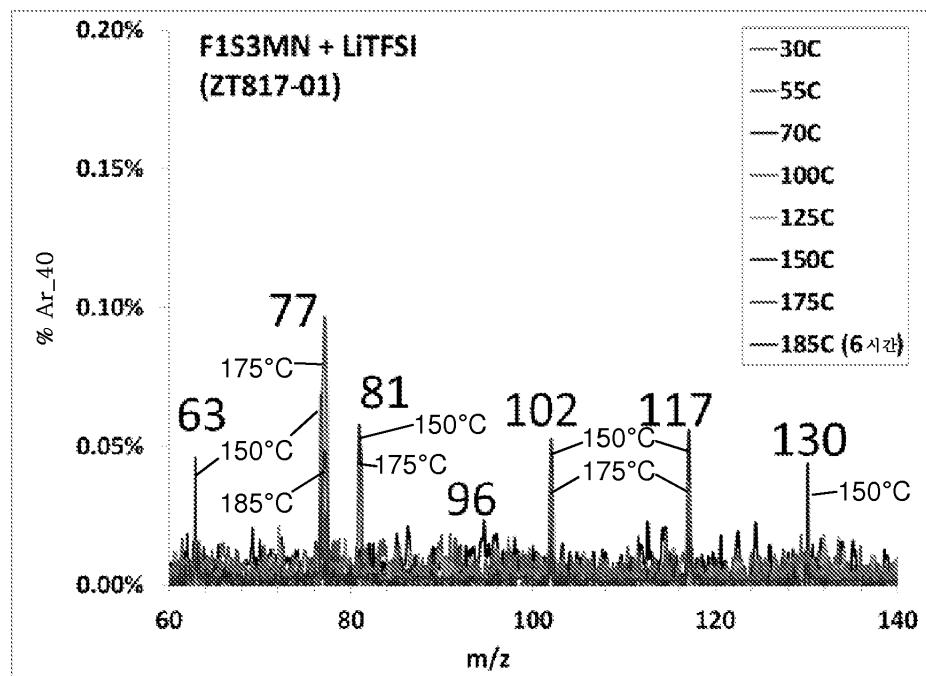
도면5b



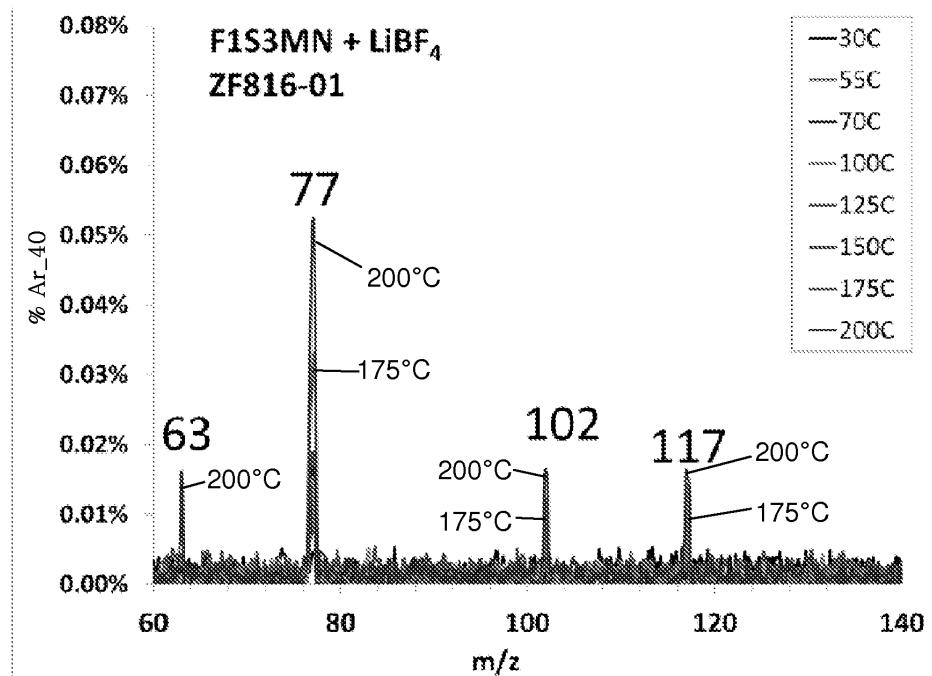
도면6



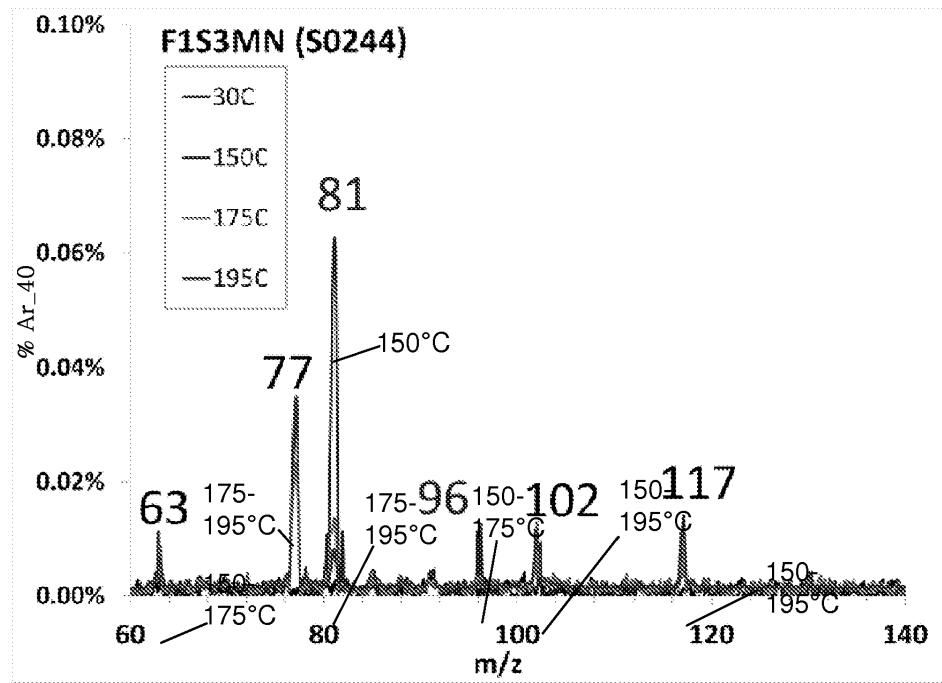
도면7



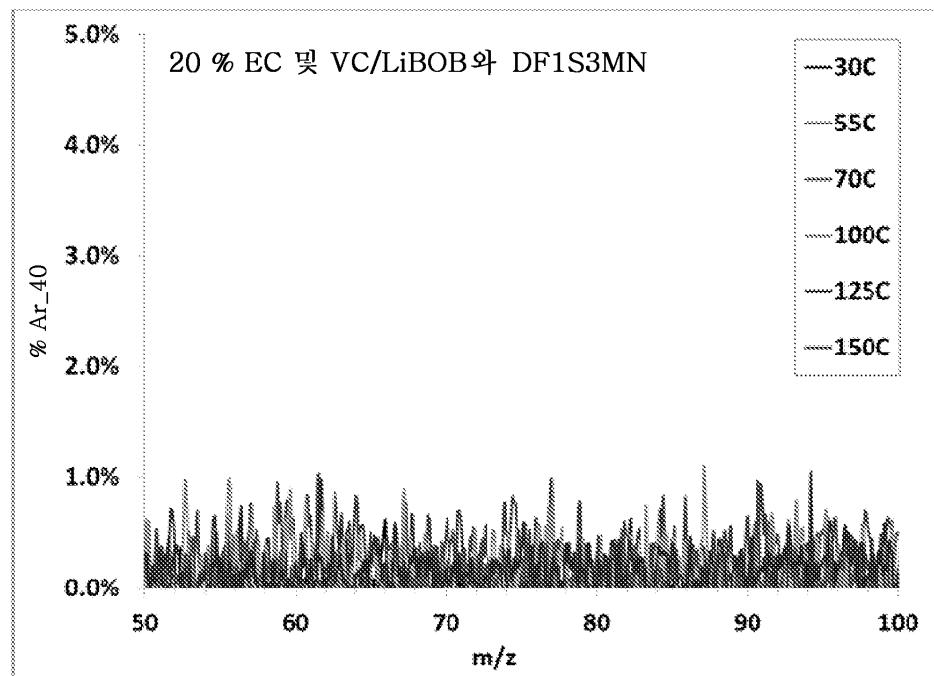
도면8



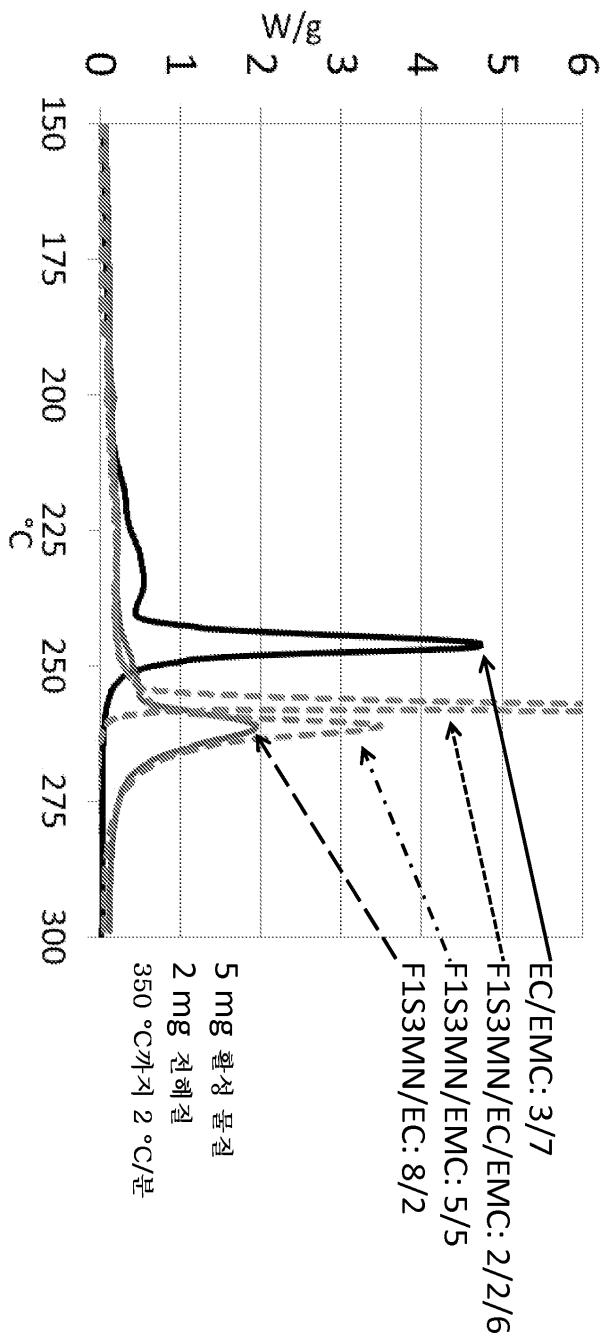
도면9



도면10

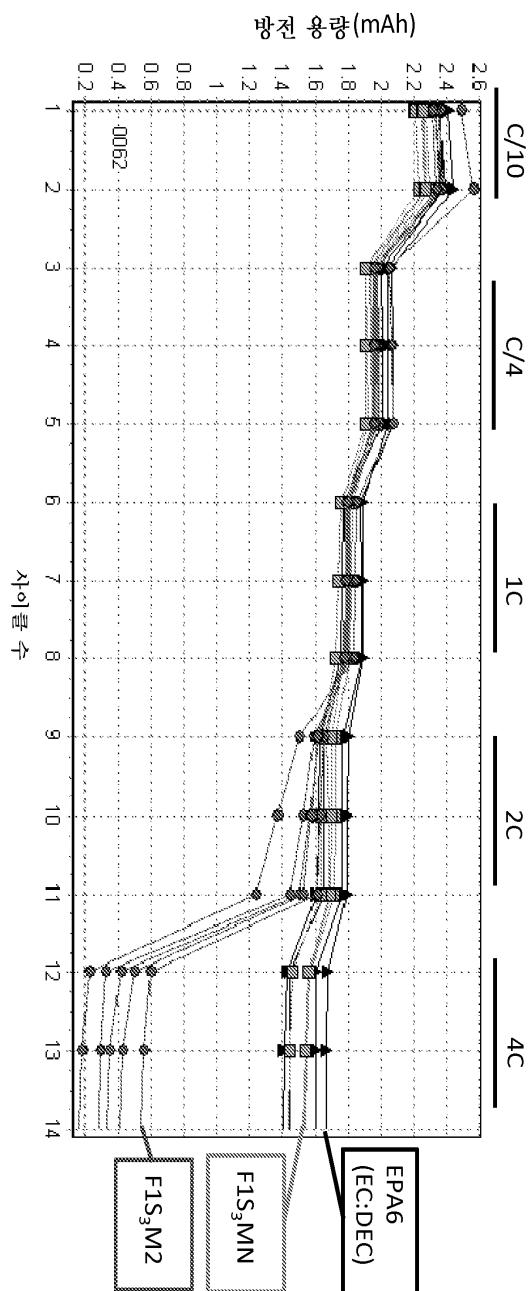


도면11

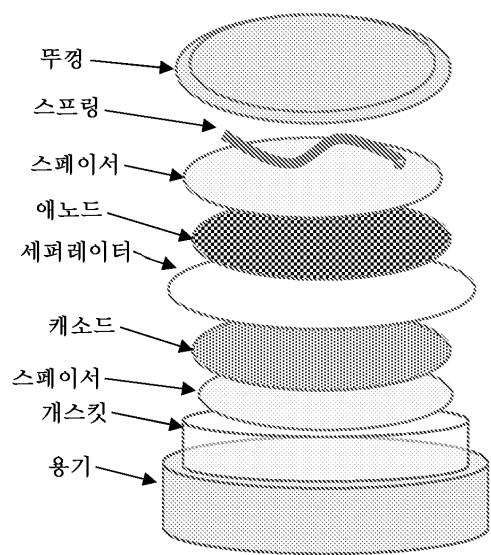


틸-리튬화원 NCA 캐소드 물질, 1 M LiPF₆이 있는 용액 부피 %

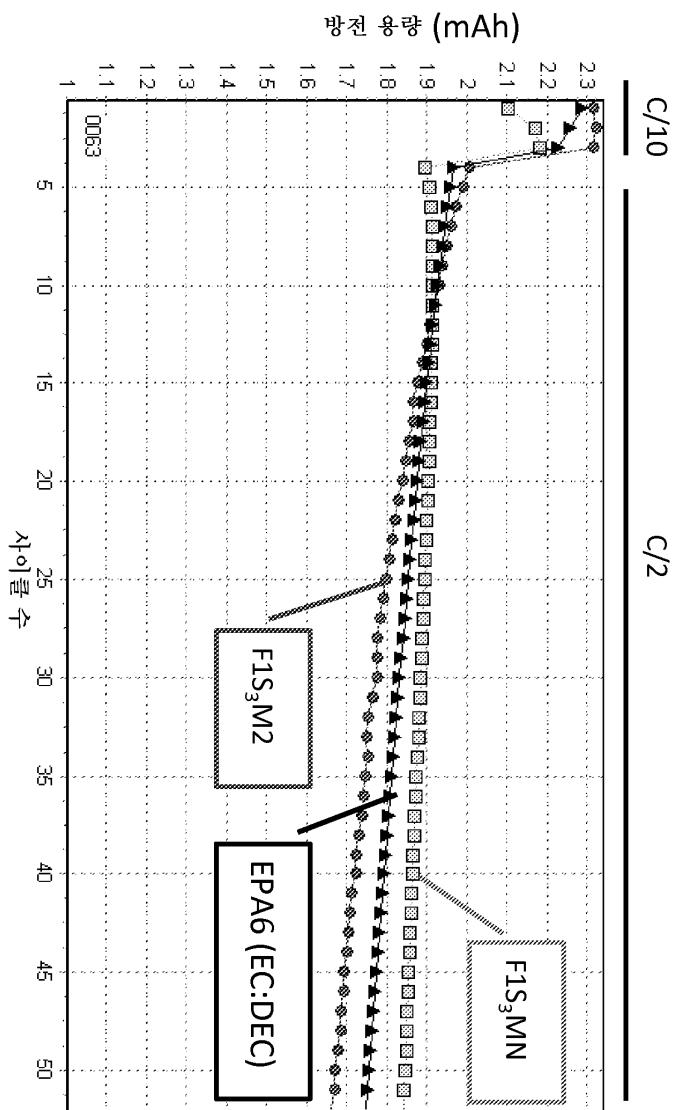
도면12



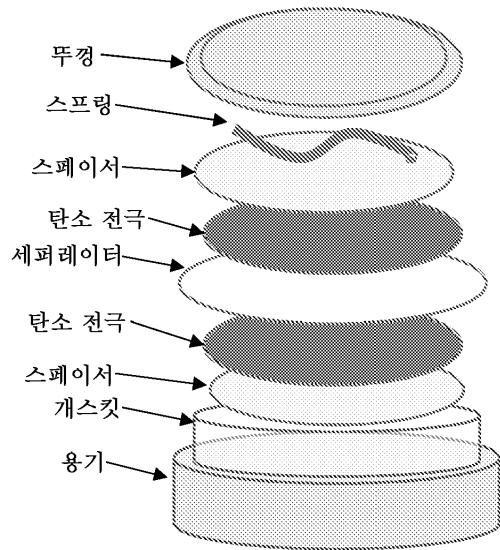
도면13



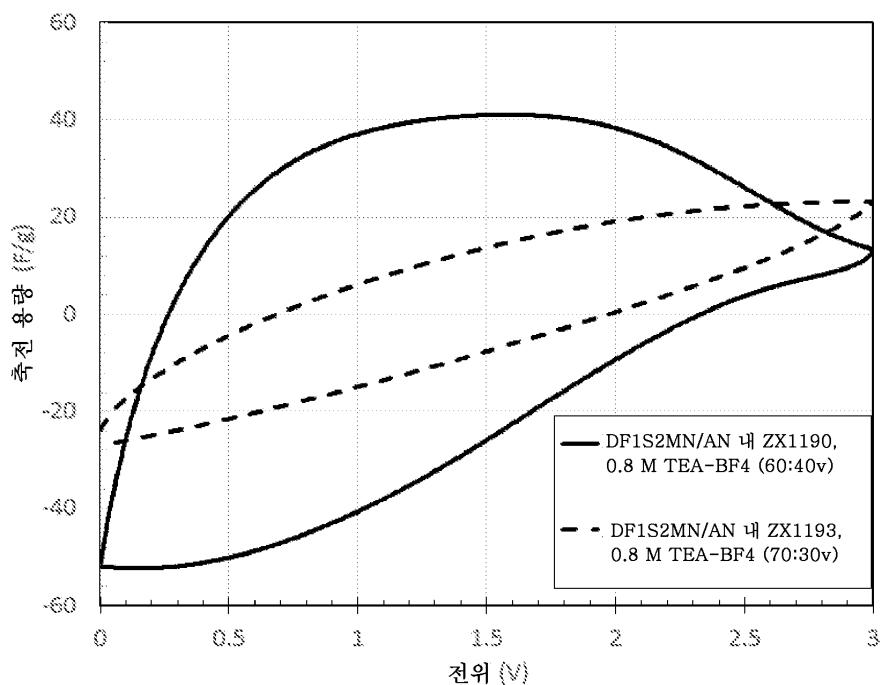
도면14



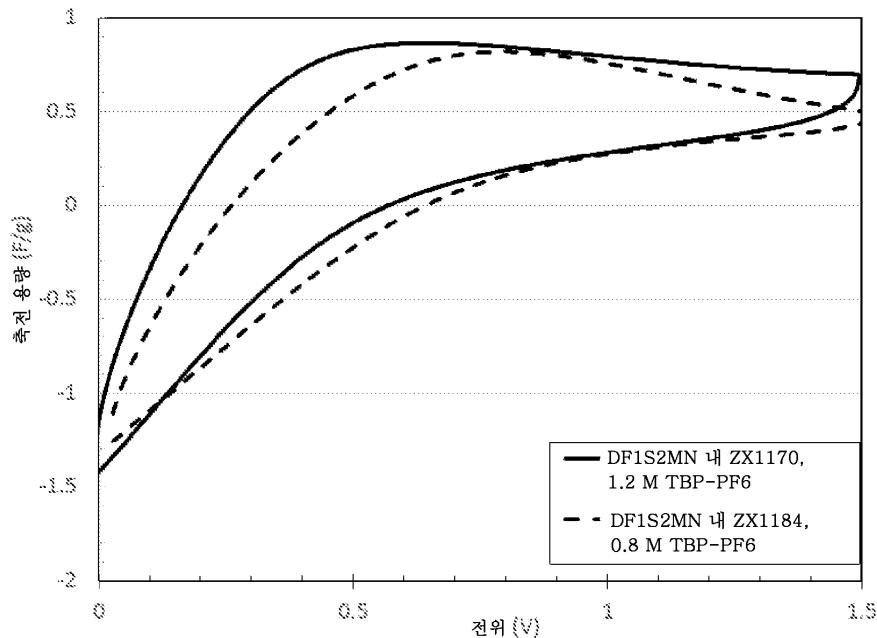
도면15



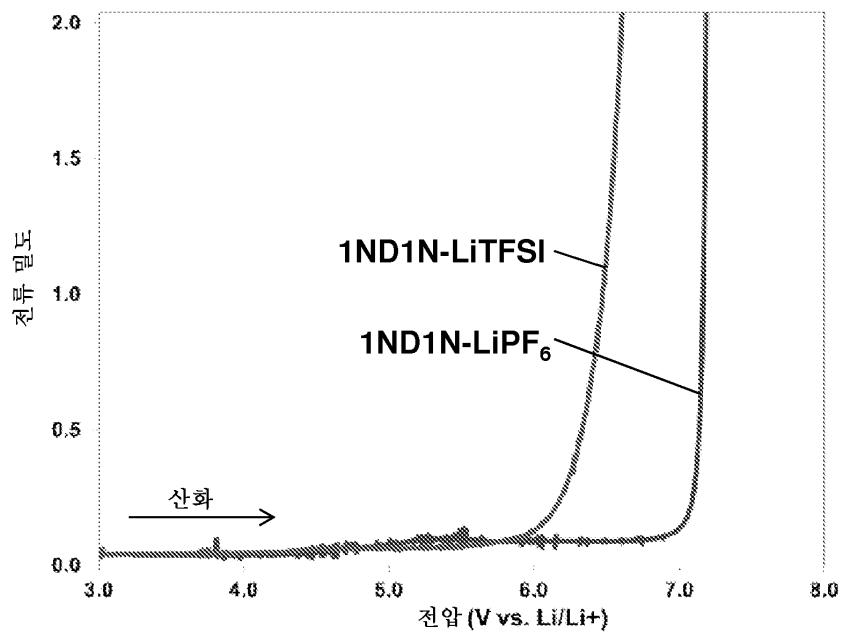
도면16



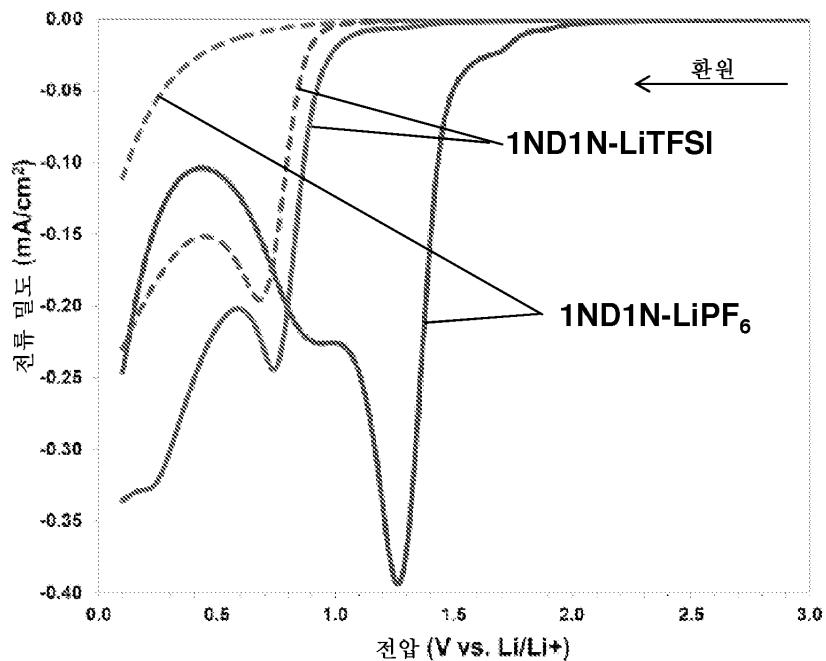
도면17



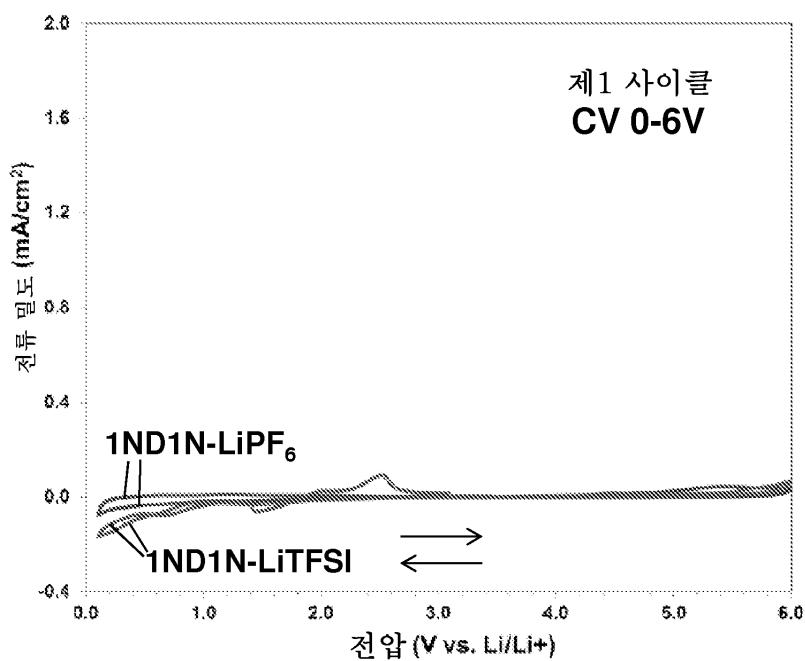
도면18



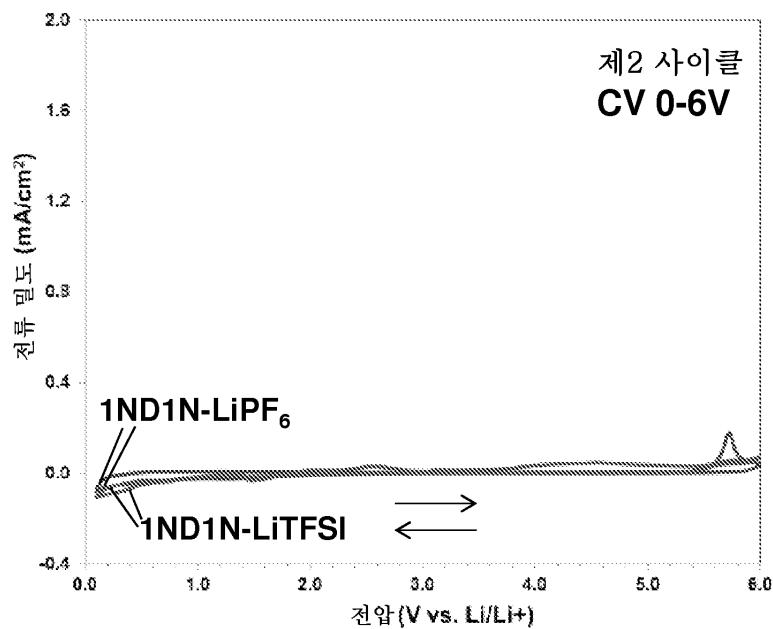
도면19



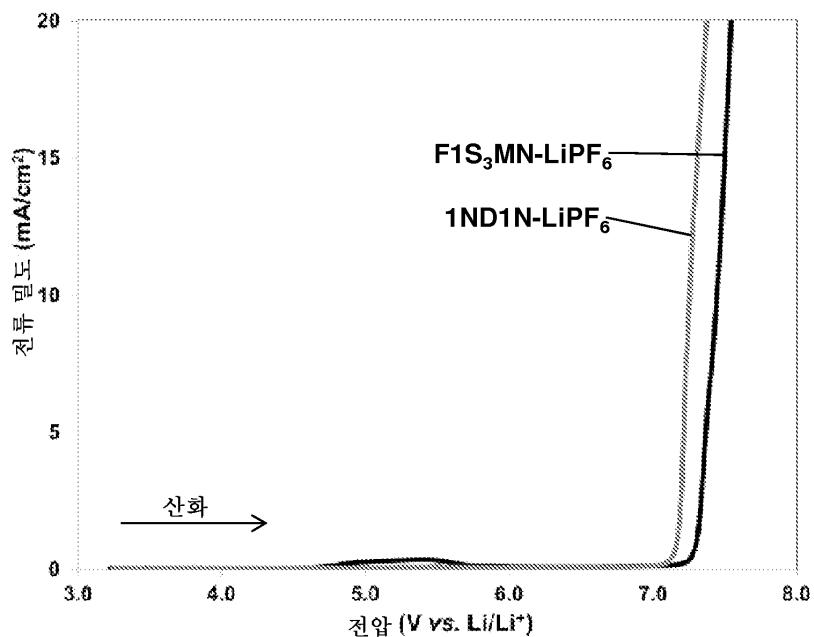
도면20a



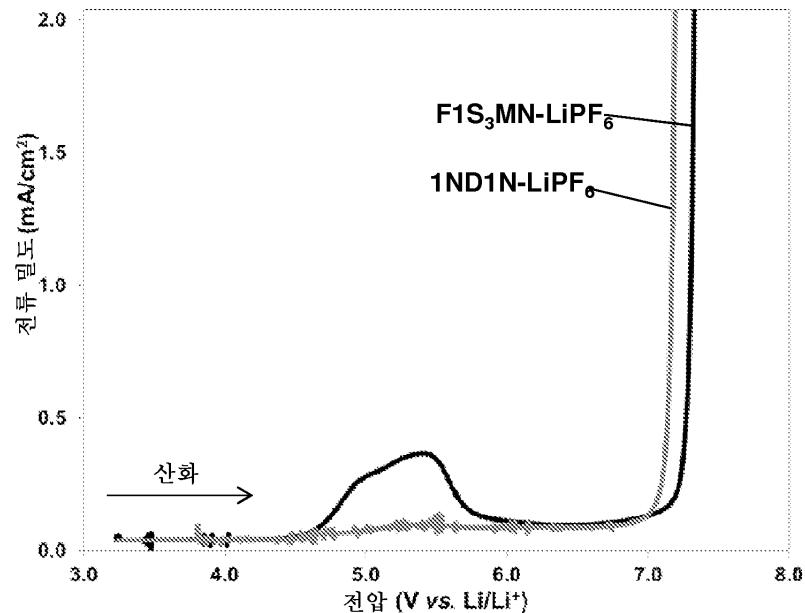
도면20b



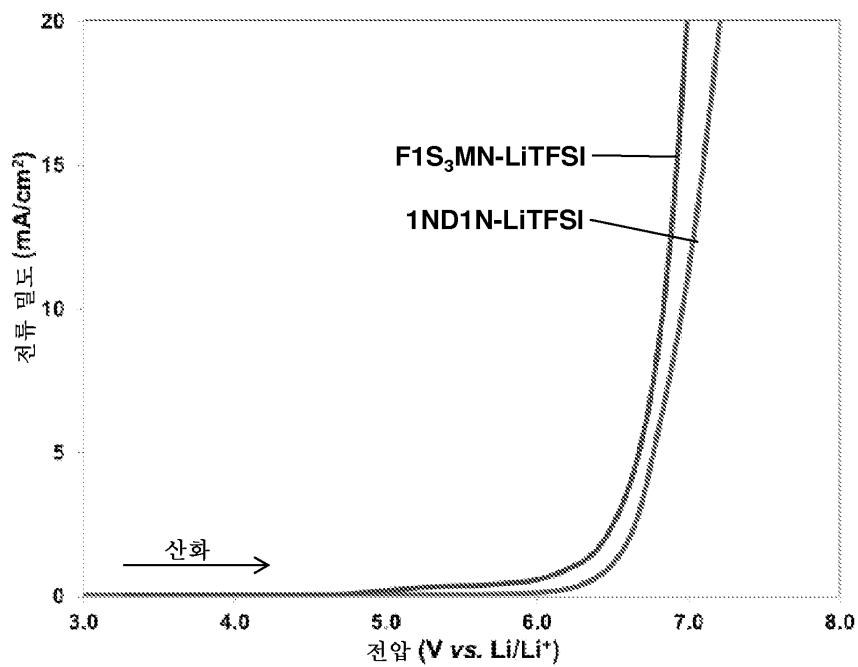
도면21a



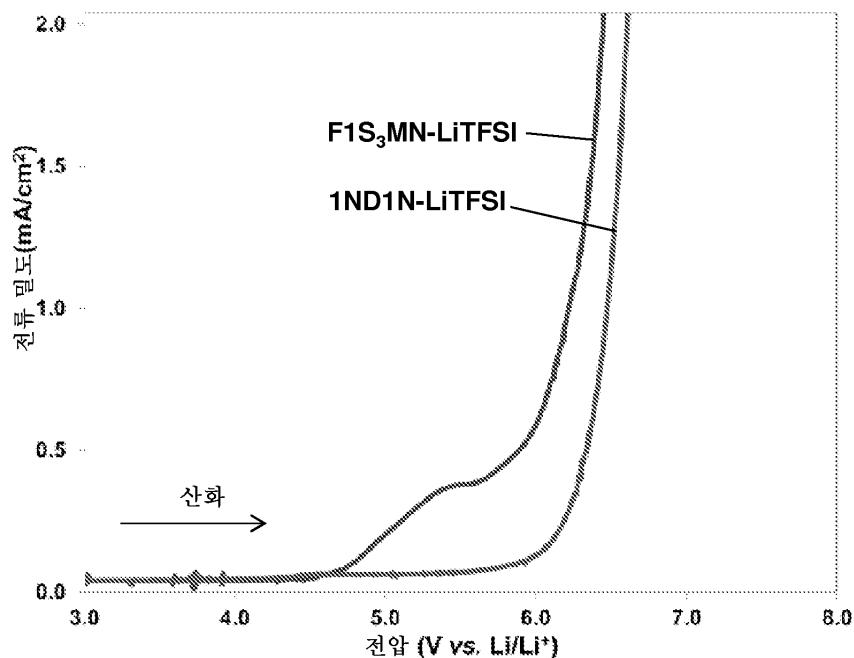
도면21b



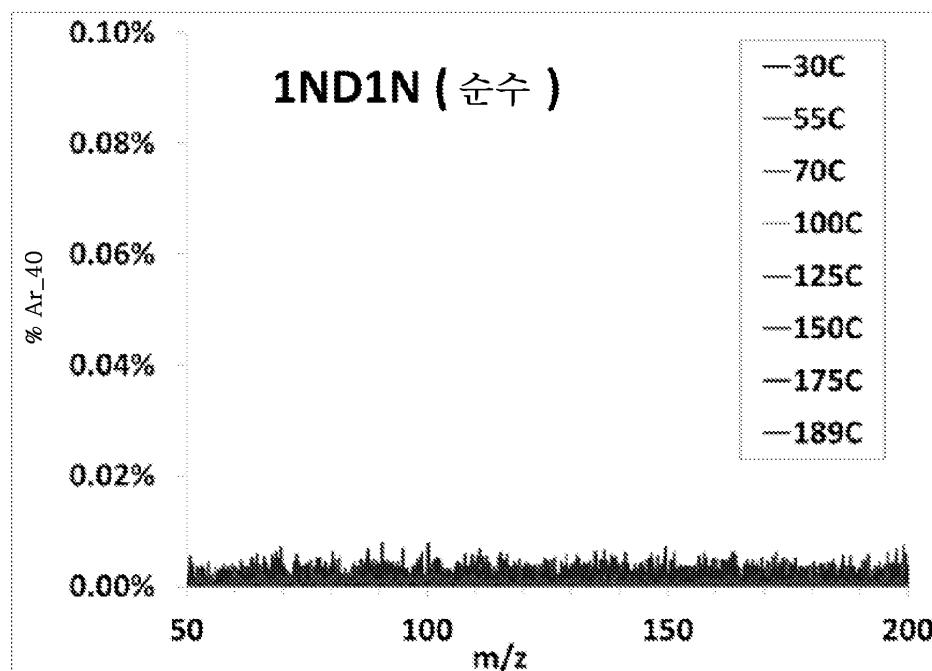
도면22a



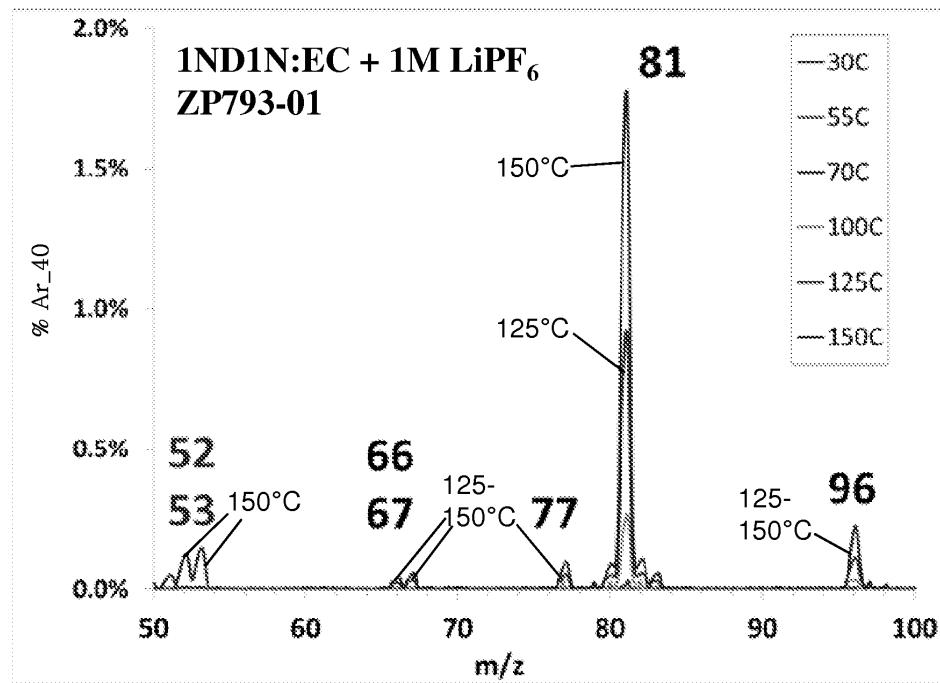
도면22b



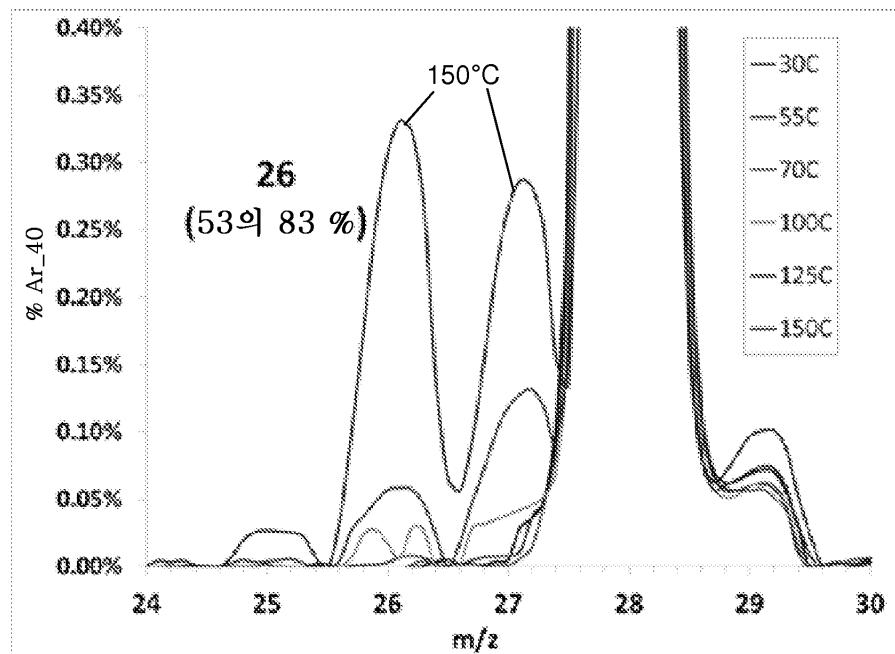
도면23



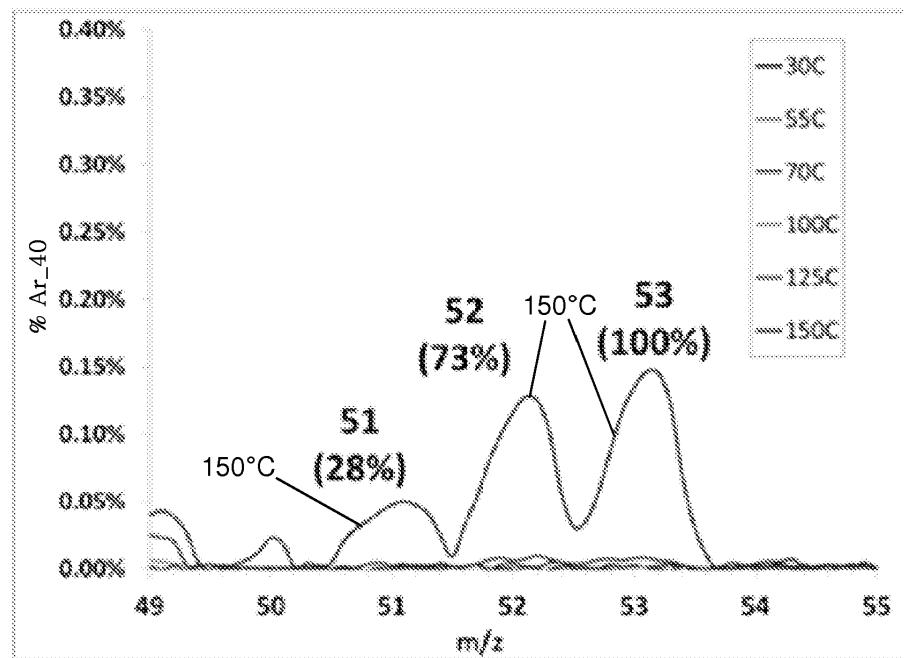
도면24



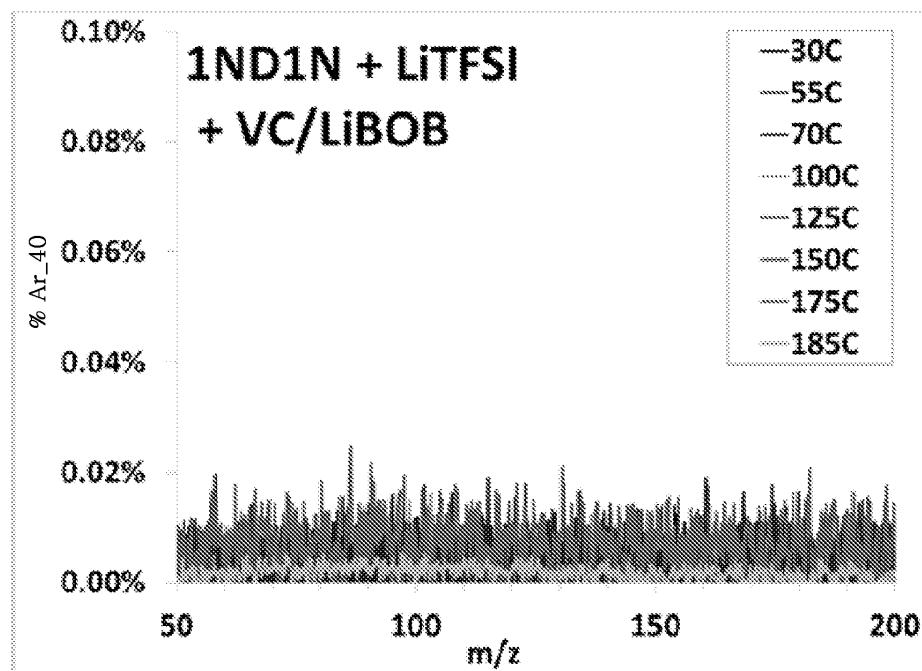
도면25a



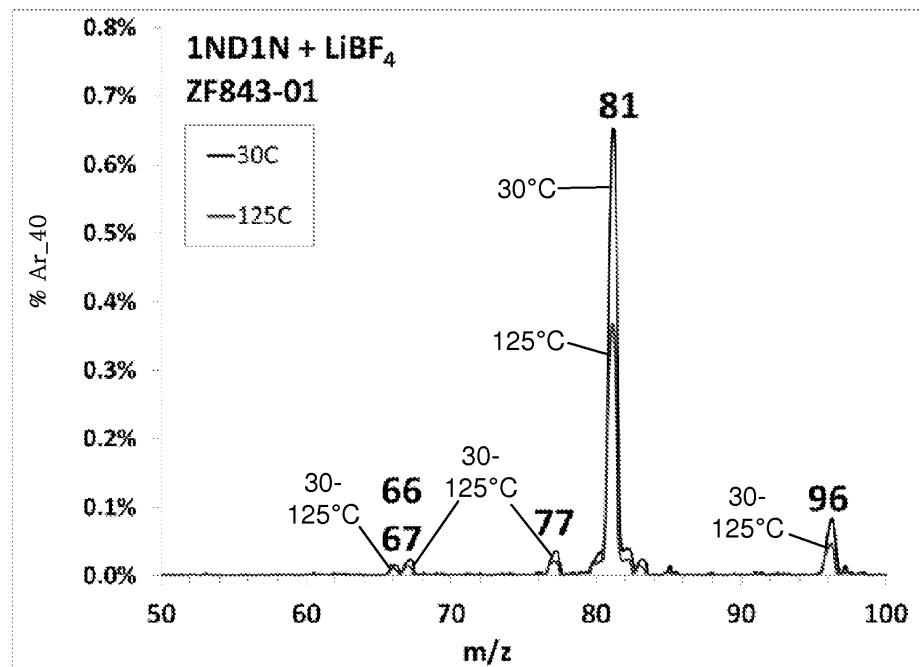
도면25b



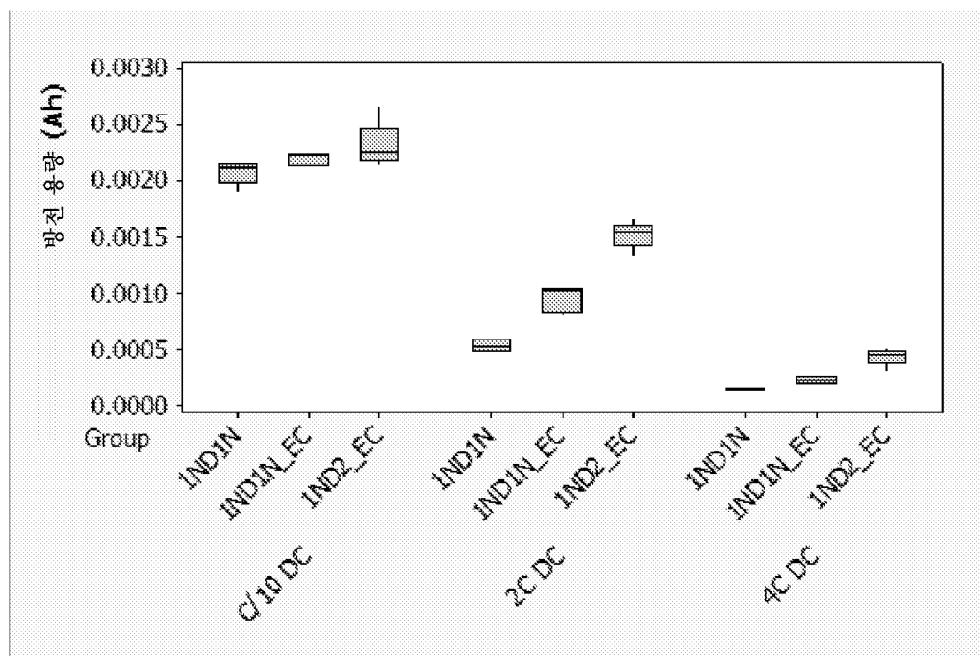
도면26



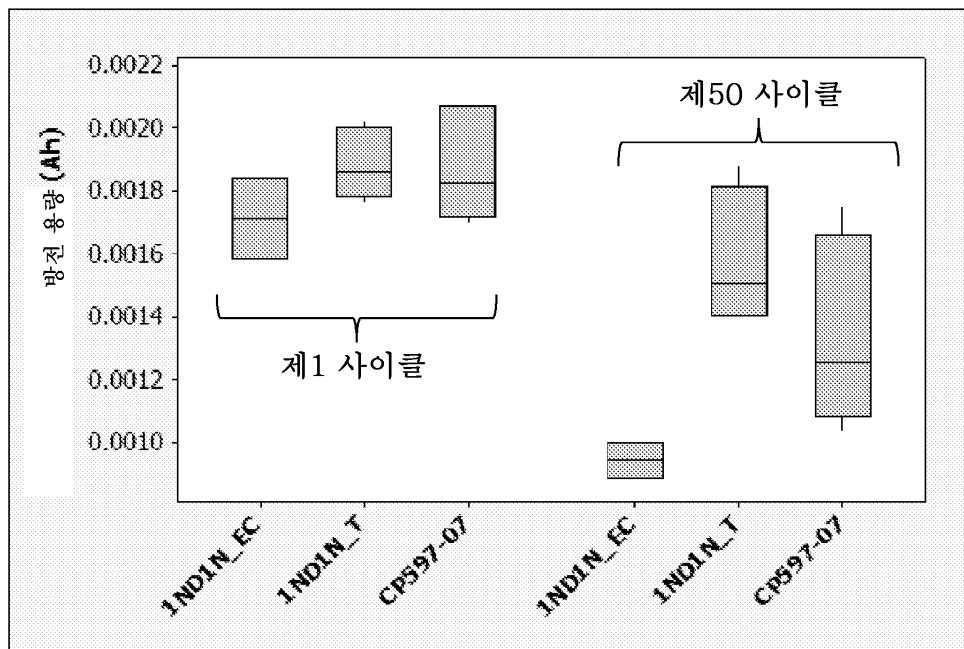
도면27



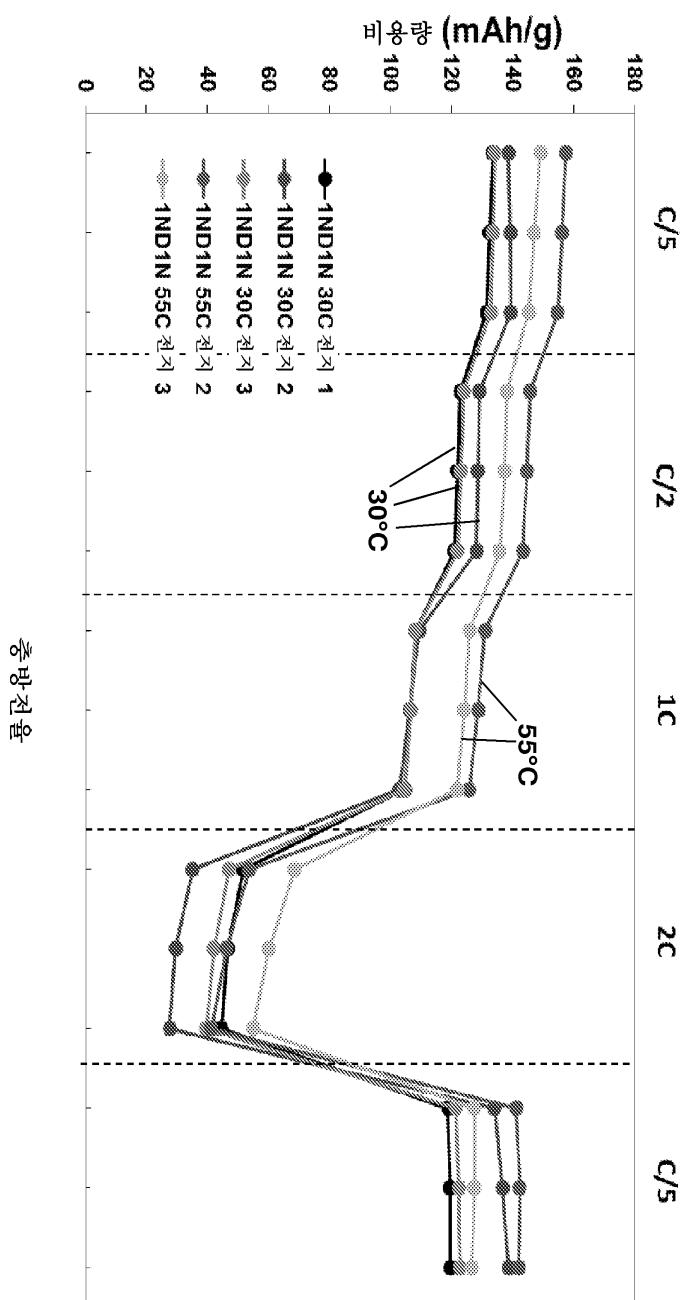
도면28



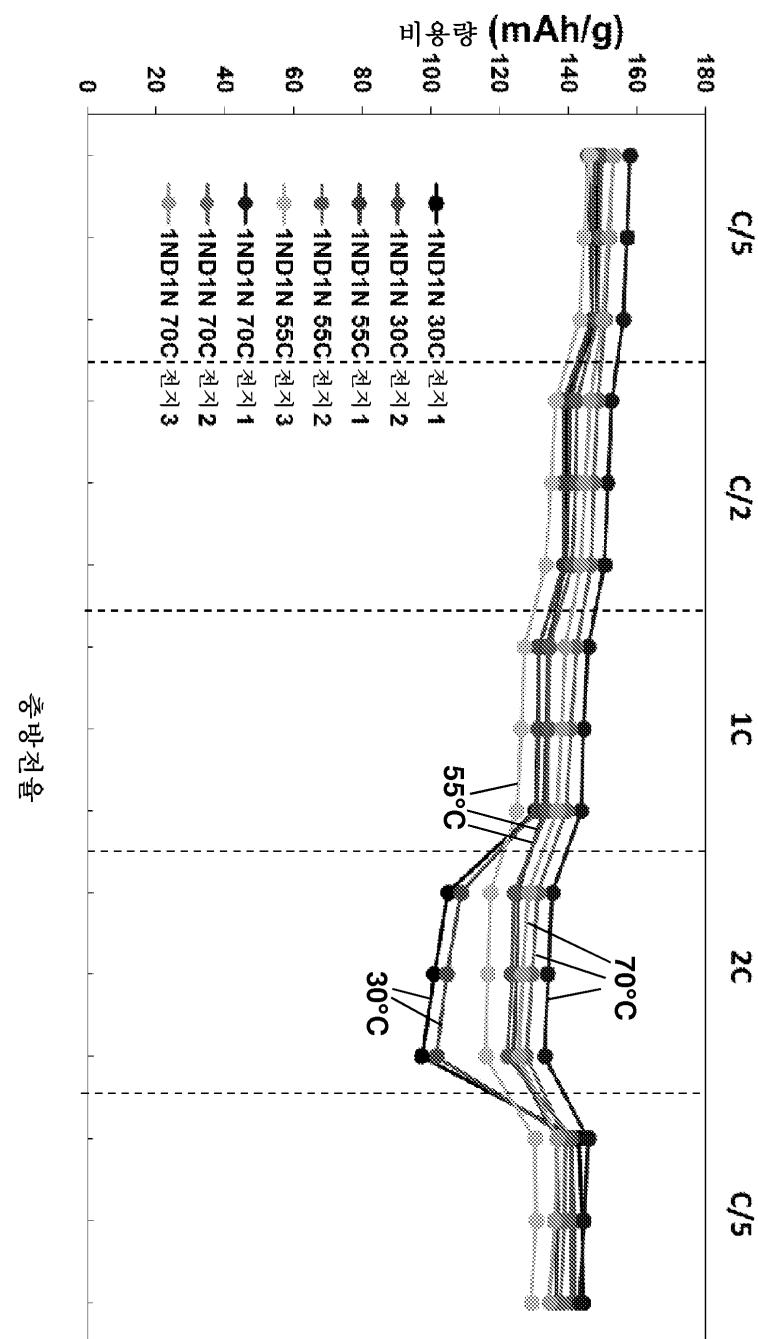
도면29



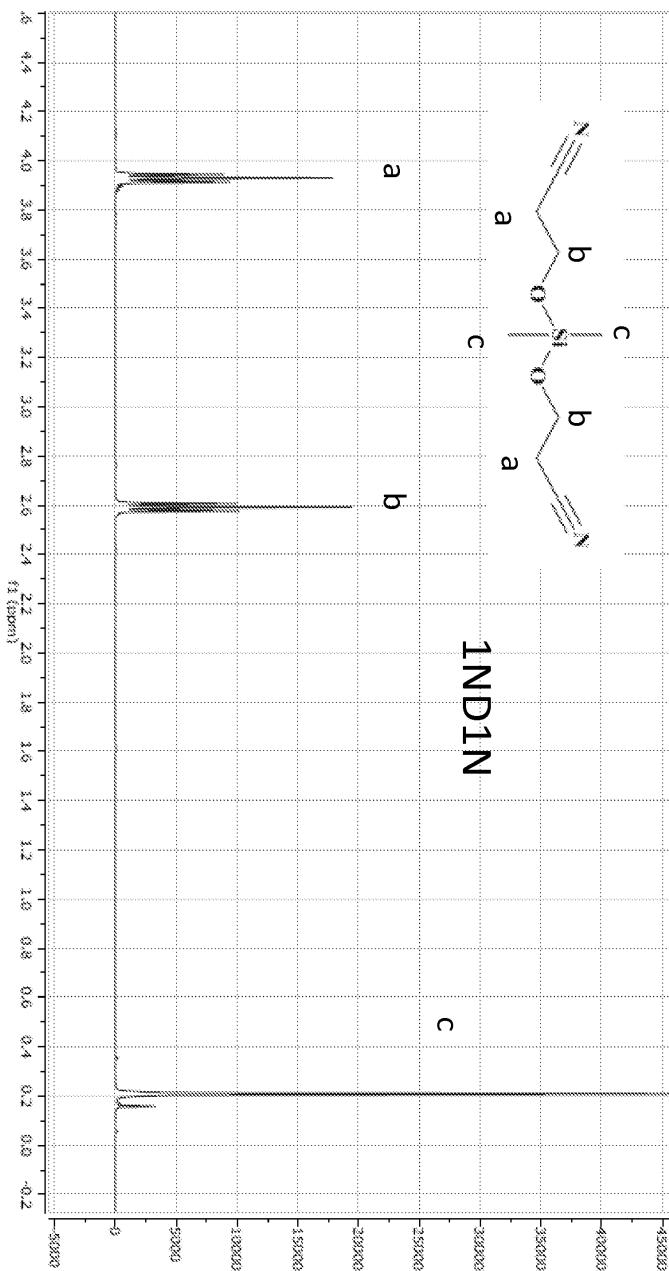
도면30a



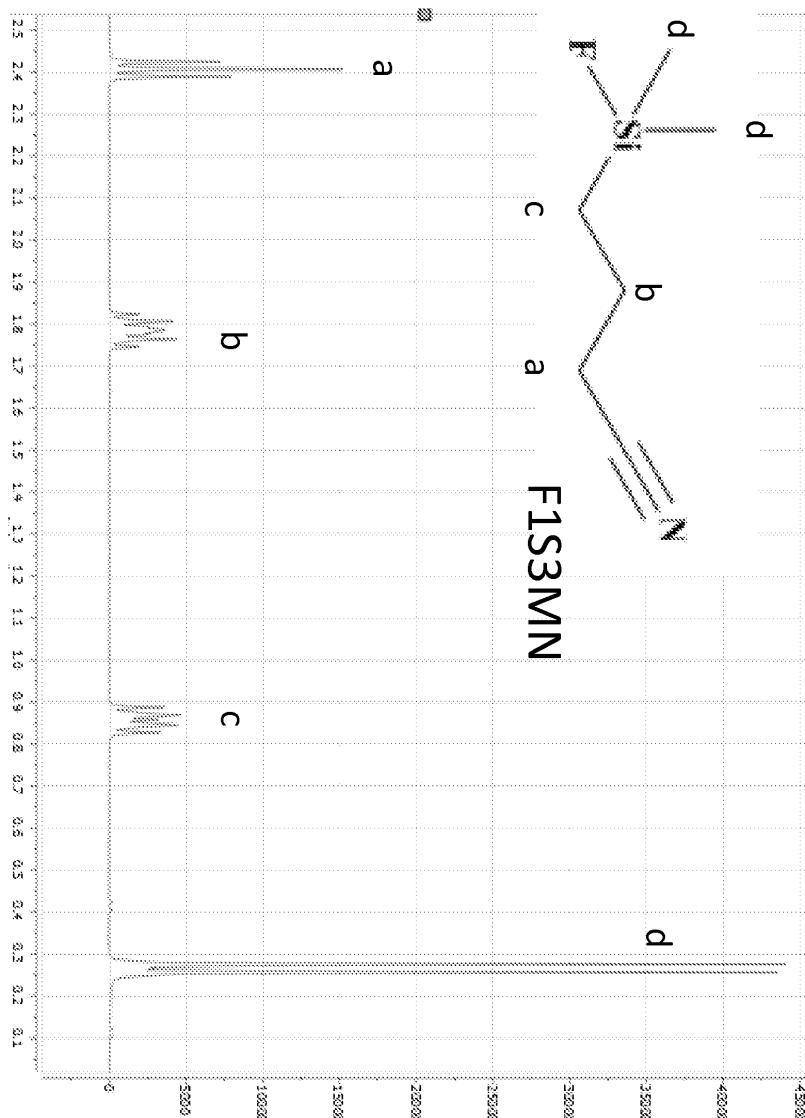
도면30b



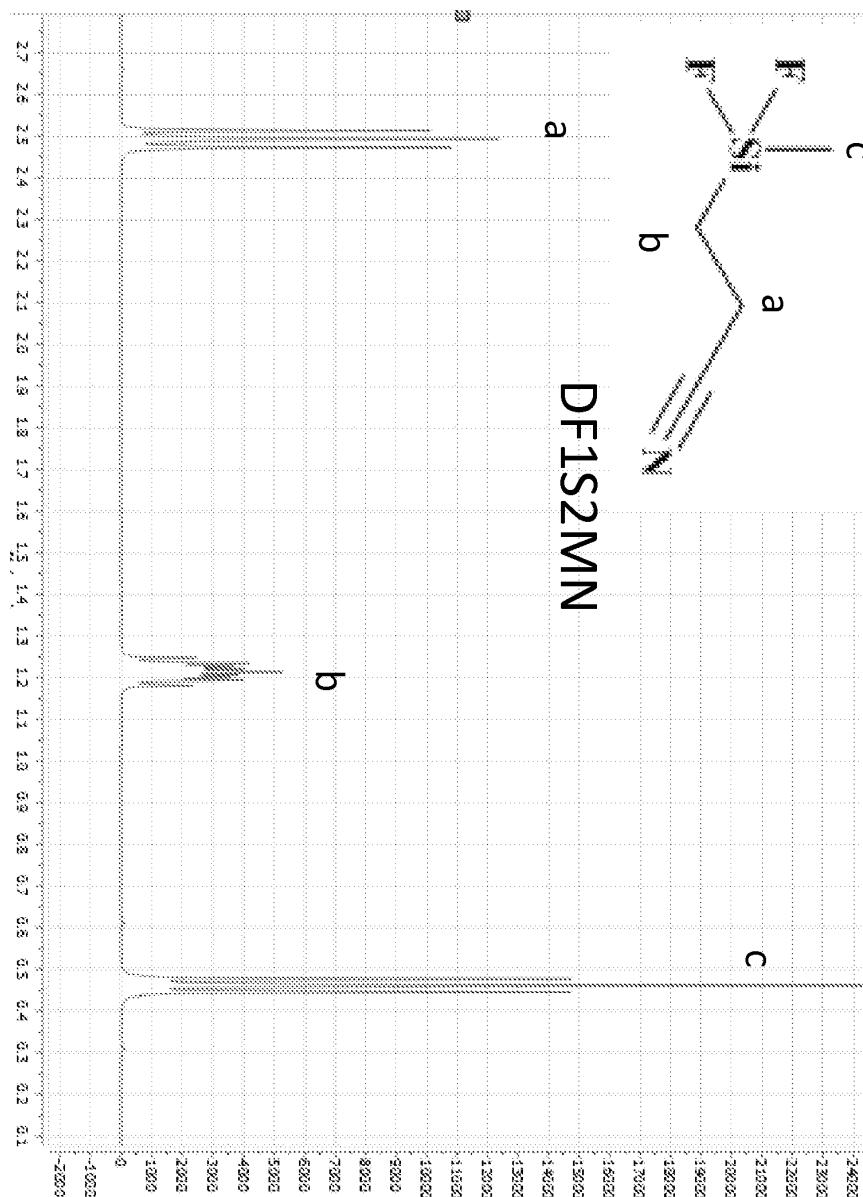
도면31



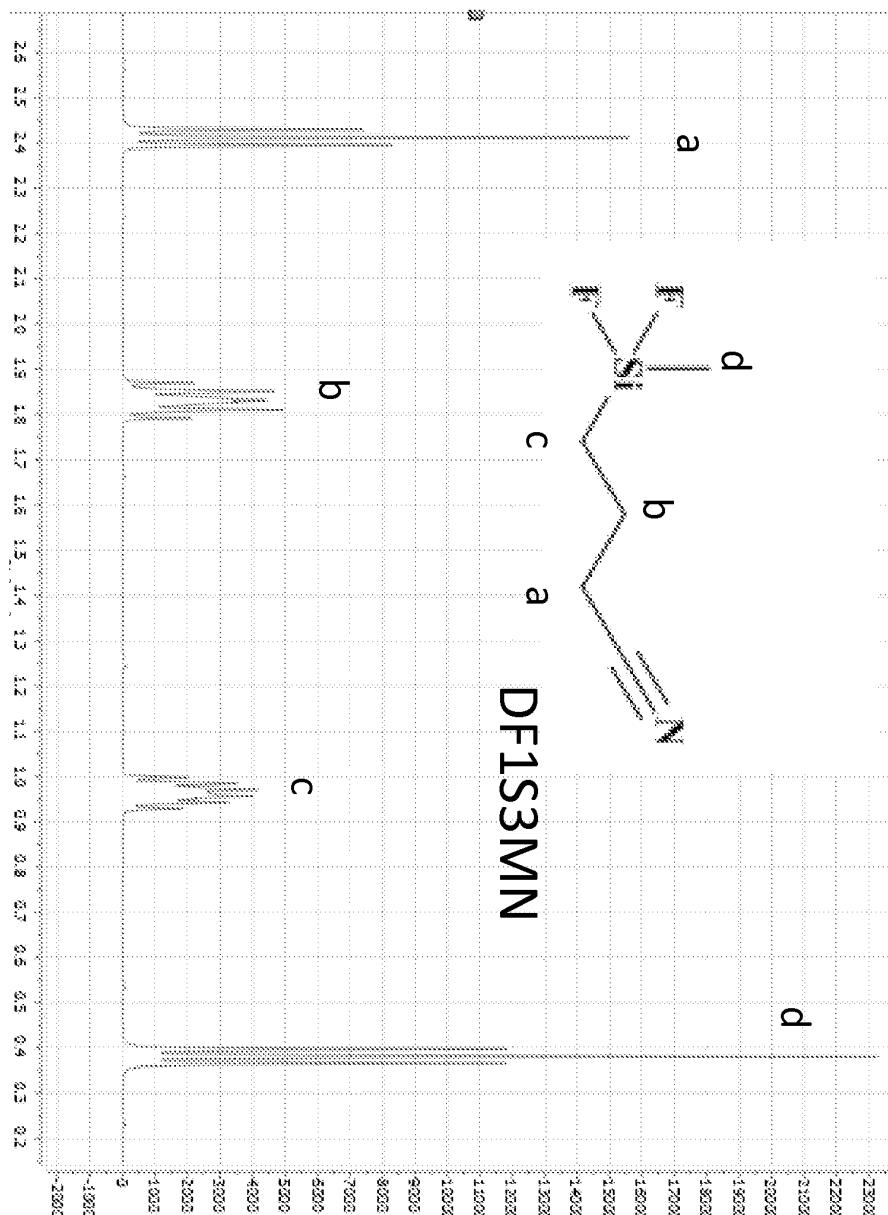
도면32



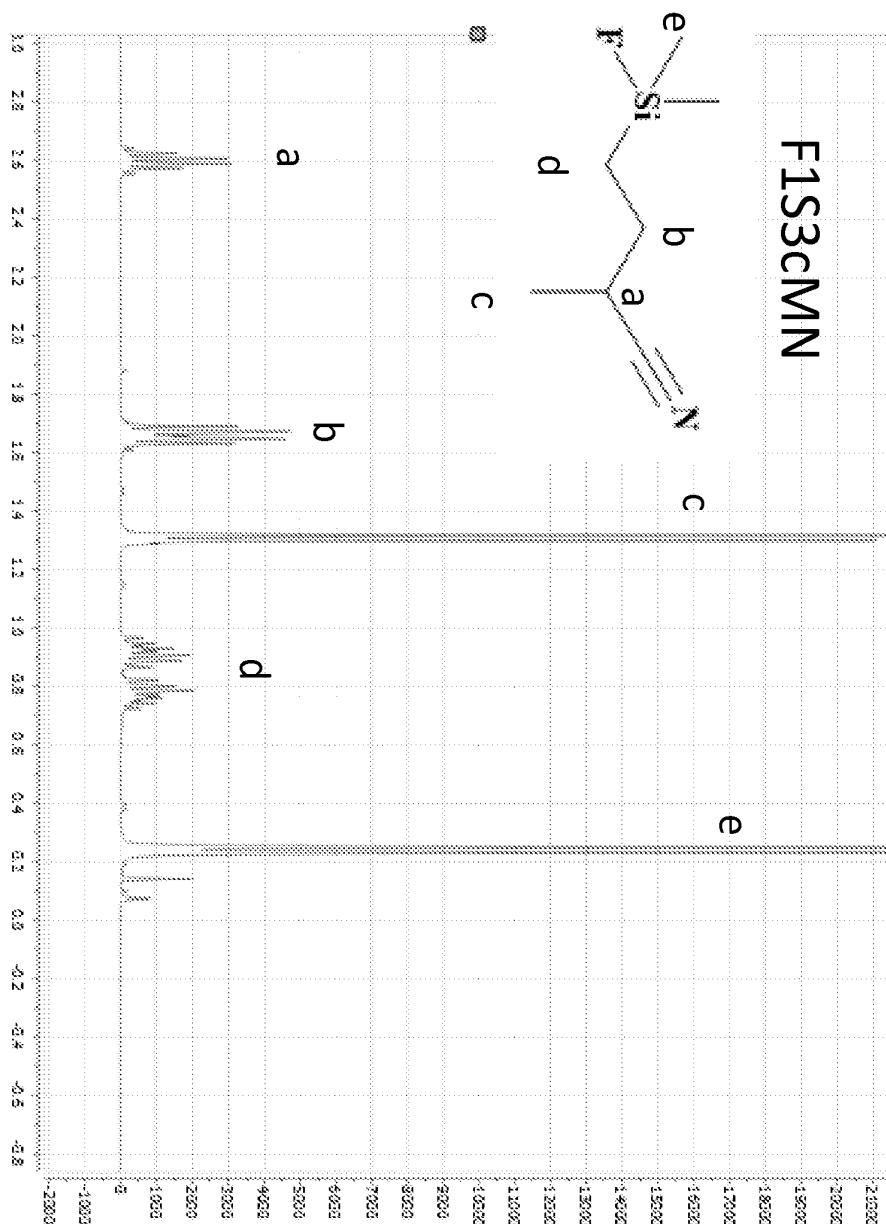
도면33



도면34



도면35



도면36

