



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월08일
(11) 등록번호 10-1646785
(24) 등록일자 2016년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2009-7012815
(22) 출원일자(국제) 2007년12월12일
심사청구일자 2012년11월12일
(85) 번역문제출일자 2009년06월19일
(65) 공개번호 10-2009-0106480
(43) 공개일자 2009년10월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/087114
(87) 국제공개번호 WO 2008/079670
국제공개일자 2008년07월03일
(30) 우선권주장
60/871,076 2006년12월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080009230 A
WO2006106656 A1
WO2006132372 A1

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
단, 제프리 알.
캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
코버그 로드 6300
(72) 발명자
라만나, 윌리엄 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
블린스키, 마이클 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 리튬 배터리 전해질에 사용하기 위한 플루오르화 화합물

(57) 요약

다양한 불소 치환된 1,3-다이옥솔란-2-온 화합물 및 불소 치환된 1,3-다이옥산-2-온 화합물과 같은 플루오르화
환형 및 비환형 카르보네이트 용매 조성물이 제공되며, 이들은 리튬 이온 배터리용 전해질 용매로서 유용하다.

(72) 발명자

코스텔로, 마이클 지.

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

단, 제프리 알.

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스 코버그 로드 6300

플린, 리차드 엠.

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

왕, 야동

중국 430070 우한 허베이 루오시 로드 122

리, 징

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스 코버그 로드 6300

모슈르작, 리

캐나다 비3에이치 1제트9 노바 스코티아 할리팩스 코버그 로드 6300

명세서

청구범위

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

화학식 R-O-C(=O)-O-R'

[상기 화학식에서,

R 및 R'은 각각 독립적으로 기 $-C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1CHFR_f^7$ 에 의해 나타내어짐 (기 R 및 R' 각각에서, R_h^7 은 H이고, R_h^8 은 CH_3 이고; R_f^1 은 F이고; R_f^7 은 CF_3 임]

에 따른 화합물을 포함하는 용매와,

리튬염을 함유하는 전해질 조성물.

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

화학식 $R-O-C(=O)-O-R'$

[상기 화학식에서, R은 C_pH_{2p+1} 이며, p는 1 내지 2의 정수이고,

R' 은 $-C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1CHFR_f^7$ 임 (여기서, R_f^1 은 불소이고; R_f^7 은 CF_3 이고; R_h^7 및 R_h^8 은 H임)에 따른 화합물을 포함하는 용매와,

리튬염을 함유하는 전해질 조성물.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2006년 12월 20일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/871,076호의 이득을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술 분야

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

배경 기술

[0004] 전자 장치의 급속한 발전은 연료 전지와 배터리 시스템과 같은 전기화학 장치에 대한 시장 수요를 증가시켰다. 특히 배터리 시스템에 대한 수요에 응답하여, 실용적인 재충전식 리튬 배터리가 활발하게 연구되고 있다. 리튬-이온 배터리는 많은 휴대용 전자 장치에 특히 유용하다. 리튬-이온 배터리는 전류를 공급하기 위하여 고도 화학 반응성 성분을 이용한다. 이들 시스템은 전형적으로 리튬 금속, 리튬화 카본(lithiated carbon), 또는 리튬 합금을 음극(애노드)으로서 사용하고 전기활성 전이 금속 산화물을 양극(캐소드)으로서 사용하는 것을 기반으로 한다.

[0005] 리튬-이온 배터리는 병렬로 또는 직렬로 연결된 하나 이상의 전기화학 전지로 구성된다. 그러한 전지는 전기적으로 분리되고 공간적으로 분리된 양극과 음극 사이에 개재된 비수성 리튬 이온-전도성 전해질 조성물로 이루어졌다. 전해질 조성물은 전형적으로 비수성, 비양성자성 유기 용매중의 리튬염의 액체 용액이다. 둘 이상의 유기 용매의 혼합물이 흔히 이용된다.

[0006] 재충전식 리튬 배터리를 위한 전해질 용매의 선택은 최적의 배터리 성능 및 안전성에 중요하며 다양한 상이한 요인을 포함한다. 그러나, 충전된 양극과 음극의 존재 하에서의 장기적인 화학적 안정성, 이온 전도성, 안전성 및 습윤 능력은 대량의 상업적 용도에서 중요한 선택 요인이 되는 경향이 있다.

[0007] 장기적인 화학적 안정성은 전해질 용매가 배터리의 작동 온도 및 전압 범위에 걸쳐 고유하게 안정할 것과 또한 이것이 전극 재료와 비반응성이거나 또는 이것이 전극에서 양호한 이온 전도성을 가진 부동태화 필름을 효과적으로 형성하는 데 기여할 것을 요구한다. 이온 전도성을 위해서는 리튬 전해질 염을 효과적으로 용해하고 리튬 이온의 이동을 용이하게 하는 전해질 용매가 필요하다. 안전성 관점에서 볼 때, 낮은 휘발성, 낮은 인화성, 낮은 연소성, 충전된 전극에 대한 낮은 반응성, 부동태화성, 및 낮은 독성의 특징이 모두 매우 바람직하다. 또한, 신속한 배터리 제조를 용이하게 하고 배터리 성능을 최적화하기 위하여, 배터리의 전극 및 분리기(separator)가 전해질 용매에 의해서 신속히 그리고 완전하게 습윤되는 것이 바람직하다.

[0008] 비양성자성 액체 유기 화합물이 리튬 배터리에 가장 일반적으로 사용되고 있는 전해질 용매였다. 흔히, 탄산 에스테르(카르보네이트)와 같은 화합물이 사용되어 왔으며, 그 이유는 이들 화합물이 전형적으로 Li^+/Li 에 대하여 약 4.4V 미만에서 작동하는 양극과의 낮은 반응성, 리튬-함유 음극과의 낮은 반응성, 및 리튬염과의 열역학적으로 유리한 용매화 상호작용 - 이는 높은 이온 전도성을 가진 전해질 조성물로 이어짐 - 의 바람직한 특성들을 공유하기 때문이다.

[0009] 리튬 배터리에 사용하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 비양성자성 유기 전해질 용매는 환형 카르보네이트, 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트, 카르복실산의 환형 에스테르, 예를 들어, γ -부티로락톤, 선형 카르보네이트, 예를 들어, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트 및 에틸 메틸 카르보네이트, 환형 에테르, 예를 들어, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 1,3-다이옥솔란, 선형 에테르, 예를 들어, 1,2-다이메톡시에탄, 아미드, 및 설폭사이드를 포함한다. 혼합 용매는 흔히 고 유전 상수 및 저 점도와 같은 전해질 조성물의 원하는 특성들의 균형 유지 또는 맞춤을 위해 바람직하다.

[0010] 종래의 리튬 배터리 전해질 용매의 사용의 결점은 일반적으로 낮은 비등점과 높은 인화성 또는 연소성과 같은 그들의 특성에 관련된다. 에틸렌 카르보네이트와 프로필렌 카르보네이트와 같은 일부 용매는 200°C 초과의 비등점을 갖는다. 그러나, 많은 전해질 용매는 사실상 더 낮은 비등점을 가지며 30.2°C (100°F) 미만의 인화점을 갖는다. 완전히 또는 부분적으로 충전된 배터리가, 예를 들어, 단락(short circuit)으로 인한 급방전을 겪게 되는 치명적인 고장 시에, 그러한 휘발성 용매들이 점화될 수 있다. 부가적으로, 휘발성 용매는 전해질 조성물의 제조와 보관에서뿐만 아니라 제조 공정 동안 배터리에 전해질 조성물을 첨가하는 것에서 어려움을 보인다.

또한, 많은 종래의 배터리 전해질 용매는 승온에서 충전된 전극에 대해 반응성이며, 이는 오용 조건 하에서 열 폭주(thermal runaway)로 이어질 수 있다. 사실상, 최근의 뉴스 보도는 이차 배터리의 과열 및 심지어 자발적인 연소에 의해 제품이 리콜되었음에 대해 언급하였다.

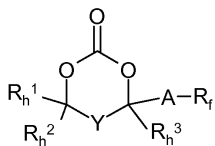
[0011] 개요

[0012] 본 발명자들은 리튬 이온 배터리를 위한 비수성 전해질 용액이 높은 속도의 충전 및 방전 동안 높은 이온 이동성을 허용하기 위하여 낮은 점도를 가져야 함을 주목하였다.

[0013] 본 발명자들은 한 가지 이상의 다양한 이점, 예를 들어, 종래 용매에 비하여 감소된 휘발성, 낮은 인화성, 및 낮은 연소성을 가지며, 충전된 양극 및 충전된 음극과 덜 반응성이며, 염을 효과적으로 용해시키고 해리시켜 전기화학 장치 성분을 적절히 습윤시키고 작동 온도 범위에 걸쳐 적절한 이온 전도성을 나타내는 안정한 전해질 조성물을 형성하는 전해질 용매에 대한 필요성이 남아있음을 인식한다. 바람직하게는, 본 발명의 다양한 실시 형태는 이들 이점의 조합을 가진다. 본 발명의 일부 실시 형태는 이들 이점 모두를 가질 수 있다.

[0014] 간단히 말해서, 일 태양에서, 하기 화학식 I에 따른 용매 조성물이 제공된다:

화학식 I



[0015]

[0016] 여기서, R_h^1 , R_h^2 및 R_h^3 기 각각은 독립적으로 수소 또는 C_xH_{2x+1} 이며, x는 1 내지 4의 정수이고, Y는 단일 공유 결합 또는 $-CR_h^4R_h^5-$ 기이며, R_h^4 및 R_h^5 각각은 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬기이다. 또한 이 화학식에서, R_f 는 $-CFR_f^1CHF R_f^2$ (여기서, R_f^1 은 F, 또는 C_nF_{2n+1} 이며, n은 1 내지 8의 정수이고, R_f^2 는 F, 선형 또는 분지형 C_pF_{2p+1} 이며, p는 1 내지 4의 정수임), 또는 $R_f^3O(R_f^4O)_m-$ (여기서, m은 0 또는 1이며, R_f^3 은 C_nF_{2n+1} 이고, n은 1 내지 8의 정수이며, R_f^4 는 C_qF_{2q} 이고, q는 1 내지 4의 정수임)이되, 단 R_f^1 이 F이고 R_f^2 가 F 일 때, R_h^1 , R_h^2 및 R_h^3 중 적어도 하나는 C_xH_{2x+1} 이며, A는 단일 공유 결합 또는 CH_2O 이다.

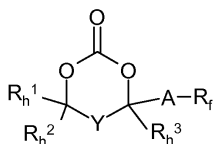
[0017] 간단히 말하면, 다른 태양에서, 화학식 $R-O-C(=O)-O-R'$ 에 따른 용매 조성물이 제공되며, 여기서, R과 R' 중 적어도 하나는 $-C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1(CF_2CF_2)_nCHFR_f^7$ (여기서 R_f^7 은 F, C_nF_{2n+1} , 또는 $R_f^3O(R_f^4O)_m-$ 이며, n은 0 또는 1 이고, m은 0 또는 1이며, R_h^7 및 R_h^8 은 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬기이고, R_h^7 과 R_h^8 은 함께 고리를 형성할 수 있되, 단 n이 1일 때 R_f^1 및 R_f^7 둘 모두는 불소임)이다.

[0018] 상기에 개시된 신규의 부분 플루오르화 카르보네이트 화합물 중 적어도 일부는 놀랍게도 높은 비등점과 낮은 휘발성을 가지며 따라서 일반적으로 종래의 전해질 용매보다 인화성이 덜하거나 연소성이 덜함이 밝혀졌다. 또, 당해 화합물을 포함하는 용매 조성물은 또한 상당히 효과적으로 전해질 염을 용해시켜, 전기화학 장치 구성요소(예를 들어, 분리기)를 적절히 습윤시키고, 작동 온도 범위(예를 들어, 특정 응용을 위한 출력 요건에 따라, 약 -20°C 내지 약 80°C 또는 그 이상)에 걸쳐 전기화학 장치에 사용하기에 적절한 이온 전도성을 나타내는 전해질 조성물을 제공할 수 있다. 용매 조성물(및 용매 조성물을 포함하는 전해질 조성물)은 또한 본 발명의 부분 플루오르화 카르보네이트 화합물과 전해질 조성물의 보다 낮은 휘발성, 보다 낮은 인화성, 및/또는 보다 낮은 연소성과 같은 하나 이상의 상대적인 이점으로 인하여, 일부 종래 재료보다 보관 및 취급에 있어서 어려움이 더 적을 수 있다.

[0019] 부분 플루오르화 카르보네이트 화합물의 적어도 일부는 대형 이온 배터리(본질적으로 단일적으로 작동하며 따라서 고온, 예를 들어, 60°C 초과의 온도를 경험할 수 있는 배터리)에서 사용하기에 특히 적합하다. 그러한 배터리에서, 본 발명의 화합물을 포함하는 전해질 조성물은, 치명적인 배터리 고장 동안 일부 종래 전해질 조성물보다 충전된 전극과 반응하거나 점화될 가능성이 적으면서 적절한 전도성을 나타낸다.

- [0020] 따라서, 부분 플루오르화 카르보네이트 화합물을 포함하는 적어도 일부 용매 조성물은 (중래 용매에 비하여) 감소된 반응성, 휘발성, 인화성 및 연소성을 가지지만, 전해질 염을 효과적으로 용해시켜, 전기화학 장치 구성요소를 적절하게 습윤시키며 작동 온도 범위에 걸쳐 적절한 이온 전도성을 나타내는 안정한 전해질 조성물을 형성하는 전해질 용매에 대한 필요를 충족시킨다.
- [0021] 다른 태양에서, 본 발명은 또한 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 장치(바람직하게는, 배터리); 및 전기화학 장치를 포함하는 용품을 제공한다.
- [0022] 일 실시 형태에서, 불소 치환된 1,3-다이옥솔란-2-온 화합물이 리튬 이온 배터리를 위한 전해질 용매로서 제공된다. 다른 실시 형태에서, 불소 치환된 1,3-다이옥산-2-온 화합물이 리튬 이온 배터리를 위한 전해질 용매로서 제공된다. 다른 실시 형태에서, 불소 치환된 비환형 카르보네이트가 리튬 이온 배터리를 위한 전해질 용매로서 제공된다.
- [0023] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 한 가지 이상의 플루오르화 화합물을 비플루오르화 환형 카르보네이트, 비환형 카르보네이트, 보다 통상적인 용매, 또는 그 조합과 함께 혼합한 혼합물이 리튬 이온 배터리를 위한 전해질로서 제공된다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 전해질 용매 패키지로써 플루오르화 카르보네이트 화합물, 또는 선택적으로 비플루오르화 환형 카르보네이트와 비환형 카르보네이트 및/또는 중래 배터리 용매와 플루오르화 카르보네이트 화합물의 혼합물을 가진 리튬 이온 배터리를 제공한다.
- [0024] 본 발명의 전해질 조성물은 충전된 양극과 충전된 음극에 대한 낮은 반응성과 낮은 인화성을 제공한다. 본 발명의 전해질 조성물의 높은 비등점은 작동 온도에서의 전지에서 더 적은 압력 상승으로 이어진다.
- [0025] 본 발명의 다른 특징 및 이점은 하기 본 발명의 상세한 설명 및 청구의범위로부터 자명할 것이다. 상기의 본 발명의 원리에 대한 개요는 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 이용하는 특정한 바람직한 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0026] 본 명세서에서 모든 수는 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 간주된다. 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함). 비수성 전해질 용매는 한 가지 이상, 바람직하게는 여러가지의 바람직한 특성을 가져야 한다. 그 예는 하기와 같다. 비수성 전해질 용매는 낮은 인화성을 갖거나 또는 심지어 비인화성이어야 한다. 비수성 전해질 용매는 낮은 휘발성을 가짐으로써 및/또는 산소와 매우 느리게 반응함으로써 비인화성일 수 있다. 인화성의 한 가지 정량적 척도는 인화점이다. 인화성의 다른 척도는 관심 용매를 함유한 칭량 팬 근처에 불꽃은 성냥을 가져가서 점화가 일어나는지를 관찰하는 것을 포함한다. 이 척도에 대한 보다 상세한 사항은 하기 시험 방법 섹션에서 찾아진다. 바람직하게는 조제된 전해질 용액은 전해질이 사용되는 배터리의 작동 온도보다 높은 인화점을 갖는다. 그러한 배터리의 작동 온도는 보통 약 60℃이다. 비수성 전해질은 각각의 연속적 사이클 후 전지가 용량의 손실 없이 충전 및 방전(사이클링)되도록 해야 한다.
- [0027] 비수성 전해질은 고도의 환원 및 산화 전위에서 전기화학적으로 안정해야 한다. 비수성 전해질의 전기화학적 산화에 있어서의 역치는 완전 충전 상태에서 캐소드 (양극) 전압보다 (Li⁺/Li에 대해) 큰 전압에 있어야 한다. 비수성 전해질의 전기화학적 환원에 있어서의 역치는 완전 충전 상태에서 애노드 (음극) 전압보다 (Li⁺/Li에 대해) 낮은 전압에 있어야 한다.
- [0028] 비수성 전해질 용매는 충전된 활성 캐소드 재료에 대해 그리고 충전된 활성 애노드 재료에 대해 화학적으로 안정해야 한다. 안정성의 한 가지 척도는 가속 속도 열량계(accelerating rate calorimetry, ARC)에 의해 측정될 때 비수성 전해질과 충전된 활성 캐소드 재료 또는 충전된 활성 애노드 재료 사이의 반응의 발열 개시 온도이다.
- [0029] 그러나, 만일 부동태화 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI) 층이 그 과정에서 형성되면, 전극 표면에서 비수성 전해질의 일부 제한된 산화 또는 환원 또는 화학 반응이 유익할 수 있다. 이 SEI 층은 전해질이 전극과 추가로 반응하지 못하도록 할 수 있다.
- [0030] 일 태양에서, 본 발명은 하기 화학식 I에 따른 구조를 갖는 환형 카르보네이트 조성물을 제공한다:

[0031] [화학식 I]



[0032]

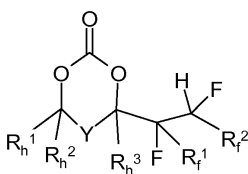
[0033] 화학식 I에서, R_h^1 , R_h^2 및 R_h^3 기의 각각은 독립적으로 수소 또는 C_xH_{2x+1} (여기서 x 는 1 내지 4의 정수임)이며, Y 는 공유 결합 또는 기 $-CR_h^4R_h^5-$ (여기서, R_h^4 및 R_h^5 각각은 독립적으로 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬기임)이다.

[0034] 화학식 I에서, R_f 는 부분 플루오르화 알킬기 $-CFR_f^1CHF R_f^2$ 일 수 있으며, 여기서 R_f^1 은 F, 또는 C_nF_{2n+1} 이며, 그리고 n 은 1 내지 8의 정수이다. 일부 실시 형태에서, n 은 1 내지 6의 정수이며 다른 실시 형태에서는, 가장 바람직하게는 n 은 1 내지 4의 정수이다. R_f^2 는 F, C_pF_{2p+1} (여기서 p 는 1 내지 4의 정수임) 및 선형 또는 분지형일 수 있는 C_nF_{2n+1} , 또는 $R_f^3O(R_f^4O)_m-$ [여기서, m 은 0 또는 1이며, R_f^3 은 C_nF_{2n+1} (여기서, n 은 1 내지 8의 정수임)이고, R_f^4 는 C_qF_{2q} (여기서, q 는 1 내지 4의 정수임)임]이다. 일부 실시 형태에서, n 은 1 내지 6의 정수이며, 다른 실시 형태에서, 더욱 바람직하게는 n 은 1 내지 4의 정수이다. R_f^3 및 R_f^4 는 분지형일 수 있다.54 일부 실시 형태에서, R_f^2 는 C_nF_{2n+1} 또는 $R_f^3O(R_f^4O)_m-$ 이다. 상기 화학식에서, R_f^1 이 F이고 R_f^2 가 F이면, R_h^1 , R_h^2 및 R_h^3 중 적어도 하나는 C_xH_{2x+1} 이다.

[0035] 화학식 I에서, A 는 단일 공유 결합 또는 CH_2O 일 수 있다. 바람직하게는, 화학식 I에서 A 가 CH_2O 일 때, Y 는 단일 공유 결합이다.

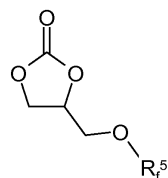
[0036] 보다 구체적인 환형 카르보네이트 전해질 용매 물질은 하기 화학식 II 및 III으로 예시되어 있으며, 여기서 치환기는 상기에 정의된 바와 같다.

화학식 II



[0037]

화학식 III



[0038]

[0039] 다른 태양에서, 본 발명은 하기 화학식 IV에 따른 구조를 갖는 비환형 카르보네이트 조성물을 제공한다:

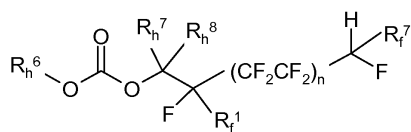
화학식 IV

[0040] $R-O-C(=O)-O-R'$

[0041] R 은 R_h^6 이고, R' 은 $C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1(CF_2CF_2)_nCHFR_f^7$ 인 보다 구체적인 한 가지 실시 형태는 하기 화학식 V의 조성물

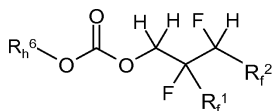
에 관련된다:

화학식 V

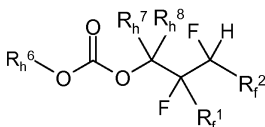


화학식 V에서, R_h^6 은 C_xH_{2x+1} 이고, x 는 1 내지 4의 정수이다. R_h^7 및 R_h^8 은 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이며 n 은 0 또는 1이다. R_f^7 은 F, 선형 또는 분지형 C_pF_{2p+1} (여기서, p 는 1 내지 4의 정수임) 기일 수 있거나, 또는 R_f^7 은 $R_f^3O(R_f^4O)_m$ -일 수 있다. R_h^7 및 R_h^8 이 둘 모두 수소이면, n 은 0이며, R_f^7 은 선형 또는 분지형 C_nF_{2n+1} (여기서, n 은 1 내지 4의 정수임) 기이거나, 또는 R_f^7 은 $R_f^3O(R_f^4O)_m$ -이다. R_h^7 및 R_h^8 중 적어도 하나가 알킬기이면, n 은 0 또는 1일 수 있다. n 이 1이면, R_h^7 과 R_h^8 중 적어도 하나는 알킬기이며, R_f^1 과 R_f^7 은 둘 모두 F이다. R_h^7 과 R_h^8 중 적어도 하나가 알킬기이고 n 이 0이면, R_f^1 은 F, 또는 C_nF_{2n+1} 이며, R_f^7 은 F, C_nF_{2n+1} 또는 $R_f^3O(R_f^4O)_m$ -이고, 이는 상기에 기재된 바와 같다. R_h^7 과 R_h^8 둘 모두가 알킬기 일 때, 이들은 함께 5 내지 6개의 탄소 원자를 가진 고리를 형성할 수 있다. 몇몇 예시적인 전해질 용매 구조가 하기 화학식 VI 내지 VIII로 하기에 예시되어 있다:

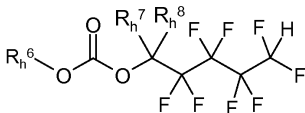
화학식 VI



화학식 VII



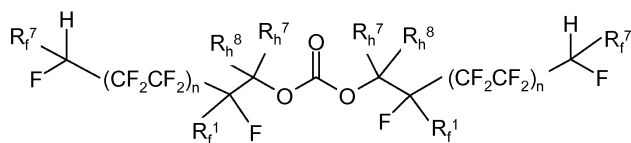
화학식 VIII



ROC(O)OR'의 다른 실시 형태에서, R과 R'은 각각 독립적으로 기 $C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1(CF_2CF_2)_nCHFR_f^7$ 에 의해 나타내어질 수 있다. 이 실시 형태에 의해 나타내어지는 구조는 R과 R'이 동일할 때 대칭일 수 있거나, 또는 상기 구조는 (R과 R'이 상이할 때는) 비대칭일 수 있다. 기 R과 R' 각각에서, 각 R_h^7 과 각 R_h^8 은 독립적으로 수소 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이며, n 은 0 또는 1일 수 있고, R 또는 R'에서 R_h^7 과 R_h^8 중 적어도 하나는 알킬기이다. n 이 1이면, R_f^1 과 R_f^7 은 둘 모두 F이다. R_h^7 과 R_h^8 둘 모두가 알킬기일 때, 이들은 결합되어 5 내지 6개의 탄소 원자의 고리를 형성할 수 있다.

다른 태양에서, 하기 화학식 IX에 따른 전해질 용매 조성물이 제공된다:

화학식 IX



[0049]

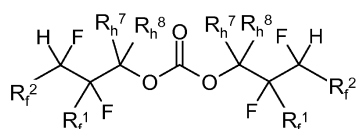
[0050]

여기서, 각 치환기는 상기에 정의된 바와 같다.

[0051]

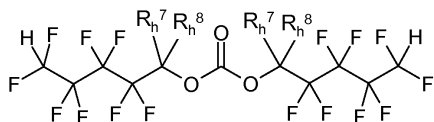
몇몇 예시적인 전해질 용매 구조가 하기 화학식 X 및 XI로 하기에 예시되어 있다:

화학식 X



[0052]

화학식 XI



[0053]

[0054]

리튬염이 본 발명에서 개시된 용매와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 예시적 리튬염은 선택된 전하 전달 매질에서 안정하고 용해성이며, 선택된 리튬 이온 전지에서 잘 작동하고, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, 리튬 비스(옥살라토)보레이트("LiBOB"), LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiAsF₆, LiC(SO₂CF₃)₃ 및 그 조합을 포함한다. 본 발명의 용매와 혼합하기에 적합한 공용매에는 리튬 이온 배터리에서 유용한 것들, 예를 들어, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트 또는 그 조합이 포함된다.

[0055]

재충전식 리튬 이온 전지 또는 배터리는 일반적으로 리튬염과 함께 본 발명에서 제공되는 전하 전달 매질 또는 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 전하 전달 전해질과 함께, 분리기를 그 사이에 갖는 양극 및 음극을 포함한다. 적합한 리튬염에는 예를 들어, 전술한 단락에서 개시된 것들이 포함된다.

[0056]

본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

[0057]

모든 수는 달리 표시되지 않으면 중량 퍼센트(wt. %)이다.

[0058]

시험 방법

[0059]

A. 인화성

[0060]

약 5 mL의 화합물을 실온에서 알루미늄 칭량 팬에 넣고 불을 붙인 나무 성냥을 샘플 표면의 약 1 mm 이내에 가져감으로써 각 화합물의 인화성을 시험하였다. 만일 샘플이 점화되면 이것에 예(a)의 등급이 주어졌다. 만일 샘플이 약 10초 후에 점화되지 않으면, 샘플을 불을 붙인 성냥과 접촉시켰다. 만일 샘플이 점화되면, 이것에 예(b)의 등급이 주어졌으나, 샘플 중 어느 것도 이 등급을 받지 않았다. 만일 샘플이 점화되지 않으면, 이것에 아니오(b)의 등급이 주어졌다.

[0061]

B. LiPF₆의 용해도

[0062]

적절한 비율의 LiPF₆와 샘플 화합물을 실온에서 조합하여 샘플 화합물 1.0 리터 중에 1.0몰의 LiPF₆를 함유한 용

액을 제조하였다. 만일 모든 LiPF_6 가 샘플 플루오르화 화합물에 용해되면, LiPF_6 용해도를 "예"로 보고한다. 만일 LiPF_6 의 대부분의 분획이 용해되지 않은 채 남아 있으면, 용해도를 "아니오"로 보고한다.

[0063] C. 전해질을 가진 리튬화된 규소 및 리튬화된 흑연에 있어서 가속 속도 열량계 발열 개시 온도.

[0064] C.1. 리튬화된 규소 및 리튬화된 흑연의 제조

[0065] 규소 (-325 메시, $1.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)) (80%), 슈퍼(Super)-S 카본 (12%, 벨기에 소재의 엠엠엠 카본(MMM Carbon)), 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF), (8%, N-메틸 피롤리디논(NMP) 중의 9 중량% 용액, 캐나다 오타와 소재의 엔알씨(NRC)) 및 NMP (규소 질량의 2배, 시그마-알드리치)를, 분당 500회 진탕을 이용하여, 30분 동안 변형 스펙스(Spex)-8000 볼밀(강철 볼 포함, 12.5 mm 직경, 1:10 질량비의 규소 대 강철 볼)에서 기계적으로 밀링함으로써 슬러리로 밀링하였다. 슬러리를 유리 플레이트 상에 두꺼운 층으로 펴바르고, 105°C로 설정된 오븐에서 약 12시간 동안 가열하였다. 건조된 코팅을 유리 플레이트로부터 제거하고, 막자 사발(mortar and pestle)에서 분쇄하고 분말을 300 μm (50 메시) 스크린에 통과시켰다. 이 규소 전극 분말의 BET 표면적은 $3.82 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 규소 전극 분말 ($80 \pm 1 \text{ mg}$)과 스테인레스강 메시의 원형 조각을 규소 전극 펠렛(14 mm 직경, 0.32 mm 두께)으로 압착하였다 (96.5 MPa).

[0066] 에틸렌 카르보네이트 (EC), 다이에틸 카르보네이트 (DEC) 및 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 이엠 사이언스(EM Science) (미국 뉴저지주 김스타운 소재)로부터 입수하였다. LiPF_6 의 1몰(M) 용액을, 적절한 양의 LiPF_6 를 EC:DEC (1:2 (v/v)) 용매에 용해시켜 제조하였다. 리튬 비스(옥살라토)보레이트 (LiBOB) (독일 프랑크푸르트 소재의 케메탈 게엠베하(Chemetall GmbH))를 EC:DEC (1:2 (v/v))에 약 0.8 M의 포화 농도로 용해시켰다.

[0067] 동전형 전지 (2325)를 규소 전극 펠렛, 리튬 금속 포일 및 1 M LiPF_6 EC:DEC (1:2 (v/v)) 전해질 및 분리기로 제조하였다. 용량 조절을 이용하여 전지를 방전시켜, 약 6.5 mA/g의 전류 밀도를 이용하는 공칭 Li_2Si , Li_2Si 및 Li_3Si (비가역적 용량 포함)를 형성하였다. 방전을 완료한 후, 동전형 전지를 아르곤-충전 글로브 박스에서 개방하였다. 규소 전극 펠렛을 다이메틸 카르보네이트(DMC)로 4회 행구고, 감압 하에서 건조시켜 잔류 DMC 용매를 제거하였다.

[0068] 약 2650°C로 열처리된 메조카본 미세비드(Mesocarbon microbead, MCMB) (캐나다 브리티시컬럼비아주 밴쿠버 소재의 이-원 몰리/에너지 캐나다 리미티드(E-One Moli/Energy Canada Ltd.))를 사용하여, 규소 전극 분말을 제조하기 위하여 사용된 동일한 절차에 의해 흑연 전극 분말을 제조하였다. MCMB의 평균 입자 크기는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 결정할 때 약 20 μm 였으며, BET 비표면적은 $0.81 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다. 건조 및 체질(sieving) 후, 흑연 전극 분말의 BET 표면적은 $1.82 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다. 흑연 전극 펠렛 (직경 14 mm 및 두께 1 mm)은 규소 전극 펠렛에 대한 것과 동일한 절차를 이용하여 제조되되, 단, 흑연 전극 펠렛은 질량이 약 300 mg이었으며 스테인레스강 메시지를 포함하지 않았다. 흑연 전극 펠렛, 리튬 금속 포일, 분리기 및 1M LiPF_6 EC:DEC 전해질을 이용하여 조립된 동전형 전지를 방전시켜 공칭 $\text{Li}_{0.81}\text{C}_6$ 을 형성하였다.

[0069] C.2. ARC 샘플 준비

[0070] ARC 발열 개시 온도 시험을 위한 샘플을 문헌[Y. Wang, et al., Electrochemical and Solid State Letters, 9(7), A340-A343, (2006)]에서 개시한 바와 같이 준비하였다. 샘플 홀더는 0.015 mm (0.006 인치)의 벽 두께를 가진 304 스테인레스강 시임리스(seamless) 관 (미국 매사추세츠주 메드웨이 소재의 마이크로그룹(Microgroup))으로부터 제조하였다. 관의 외경은 6.35 mm (0.250 인치)였으며, ARC 샘플 홀더를 위하여 절단된 조각의 길이는 39.1 mm (1.540 인치)였다. ARC의 온도를 100°C로 설정하여 시험을 시작하였다. 샘플을 15분 동안 평형화시키고, 10분의 기간에 걸쳐 자기-가열 속도를 측정하였다. 만일 자기-가열 속도가 0.04°C/분 미만이면, 5°C/분의 가열 속도로, 샘플 온도를 10°C만큼 증가시켰다. 샘플을 15분 동안 이 새로운 온도에서 평형화시키고, 자기-가열 속도를 다시 측정하였다. 자기-가열 속도가 0.04°C/분 초과에서 지속될 때 ARC 발열 개시 온도를 기록하였다. 샘플 온도가 350°C에 도달하거나 자기-가열 속도가 20°C/분을 초과할 때 시험을 중단하였다. 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 2를 이용하여 제조된 전해질을 이용한 이들 ARC 시험의 결과가 표 1에 나타내어져 있다.

- [0071] D. 전해질을 가진 탈리튬화 LiCoO_2 및 탈리튬화 LiMn_2O_4 에 대한 ARC 발열 개시 온도.
- [0072] LiCoO_2 (입자 직경 약 $5\ \mu\text{m}$) 및 LiMn_2O_4 를 이-원 폴리/에너지 캐나다 리미티드(캐나다 브리티시컬럼비아주 밴쿠버 소재)로부터 입수하였다. LiPF_6 (일본 오사카 소재의 스텔라 케미파 코포레이션(Stella Chemifa Corp.))을 EC:DEC (1:2 (v/v)) 용매 (미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corp.))으로부터 입수) 중에 1 M의 농도로 용해시켰다.
- [0073] 탈리튬화 LiCoO_2 의 샘플을 표준 2325 동전형 전지에서 제조하였다. LiCoO_2 전극 분말을, 수퍼 S 카본 블랙과 PVDF(NMP 중 10%, 캐나다 오타와 소재의 엔알씨) 각각 7%를 약 300 mg의 LiCoO_2 분말과 조합함으로써 제조하였다. 혼합물을 약 100°C 에서 가열하여 NMP 용매를 증발시키고, LiCoO_2 전극 분말을 50 메시 스크린에 통과시켰다. 다이에서 분말을 압착시킴으로써 LiCoO_2 전극 펠렛을 제조하였다. 펠렛의 직경은 약 18 mm이고 두께는 약 1 mm였다.
- [0074] LiCoO_2 전극 펠렛, 스테인레스강 메시 전극, 1 M LiPF_6 EC/DEC (1:2 (v/v)) 전해질 및 세 개의 폴리프로필렌 2502번 분리기(미국 텍사스주 델리스 소재의 셀라니즈 코포레이션(Celanese Corp.))를 가진 동전형 전지(2325)를 아르곤-충전 글로브 박스에서 조립하였다. 전지 전압이 Li/Li^+ 에 대하여 4.2 V가 될 때까지 1.0 mA의 정전류로 전지를 충전시켰다. 4.2 V에 도달한 후, 30분 동안 전지를 개방 회로 상태에서 유지하였다. 개방 회로 전압은 4.2 V 미만이었다. 전지를 0.5 mA의 정전류로 Li/Li^+ 에 대하여 4.2 V로 충전시켰다. 각 사이클에서의 전류는 이전 사이클에 사용된 전류로부터 50%만큼 감소되는, 총 4회의 그러한 충전-휴지 사이클 후, 충전된 전지를 아르곤 충전 글로브 박스에서 분해시켰다. 탈리튬화 LiCoO_2 전극 펠렛을 전지로부터 제거하고 다이메틸카르보네이트(DMC)로 세척하였다. 펠렛을 2시간 동안 감압 하에서 글로브 박스 대기실에 두어 잔류 DMC를 제거하였다. 마지막으로, 샘플을 ARC 시험에 사용하기 위하여 가볍게 분쇄하였다.
- [0075] LiMn_2O_4 분말을 치환시킨 것을 제외하고는, 탈리튬화 LiMn_2O_4 의 샘플을 탈리튬화 LiCoO_2 의 제조에 사용된 것과 동일한 절차에 의해 제조하였다.
- [0076] 탈리튬화 LiCoO_2 및 탈리튬화 LiMn_2O_4 를 이용한 ARC 발열 개시 온도 시험을 위한 샘플을, 리튬화 규소를 이용한 ARC 발열 개시 온도 시험을 위한 샘플에서와 동일한 방식으로 제조하되, 단, 약 100 mg의 탈리튬화 LiCoO_2 또는 탈리튬화 LiMn_2O_4 를 동일 질량의 시험 전해질과 함께 사용하였으며, ARC의 온도는 처음에는 110°C 로 설정하였다.
- [0077] E. 0.5 M LiPF_6 전해질을 함유한 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 LiFePO_4 /흑연 전지의 충전 방전 사이클링.
- [0078] 실시예 1 내지 실시예 4를 각각 LiFePO_4 /흑연 및 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 동전형 전지에서 순수하게 시험하였다. LiFePO_4 를 캐나다 몬트리올 소재의 포스텍 리튬(Phostech Lithium)으로부터 입수하였다. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 엔이아이 코포레이션(NEI Corp.)(미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재)으로부터 입수하였다. 사용된 흑연은 2650°C 근처로 열처리된 메조카본 미세비드(MCMB)였다. 전극은 활성 물질인 10 중량% 수퍼 S 카본 블랙과 10 중량% PVDF 결합제로부터 제조하였다. LiFePO_4 및 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극을 알루미늄 포일 상에 코팅하고 MCMB 전극을 구리 포일 상에 코팅하였다. 음극의 20% 용량 과량을 전지에서 사용하여, Li-이온 전지가 완전히 충전된 상태에 도달했을 때(즉, Li_0FePO_4), 음극이 Li/Li^+ 에 대하여 안정하고 공지된 전위를 갖도록 하였다.
- [0079] 전해질 제형은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1의 각각에서 0.5 M LiPF_6 였다. 셀가드(Celgard) 2502번 분리를 이용하는 동전형 전지(2325)를 시험 비히클로 사용하였다. Li/Li^+ 에 대하여 4.2 V와 2.5 V의 한계 사이에서 10, 20 또는 40시간(C/10, C/20 또는 C/40) 내에 정상 재충전에 해당하는 전류를 이용하여 전지를 충전시켰다.
- [0080] 초기 실험에 의해 허용가능한 충전-방전 사이클링을 지속할 수 있는 용매들을 확인하였다. 전해질의 일부가 분리 및 전극을 완전히 습윤시킬 수 없다는 일부 징후가 있었다. 따라서 실험을 전극과 분리가 "가압 습윤"된 실시예 1에 대해 반복하였다. 가압 습윤은 부유를 방지하기 위하여 스테인레스강 추를 사용하여, 전극과 분리를 전해질 바이알에 침잠시켜 실시하였다. 바이알을 진공/가압 용기 내에 두고, 용기를 약 172 kPa (-25

psi)로 배기시켰다. 30초 후, 용기를 천천히 827 kPa (120 psi)로 가압하였다. 추가의 30초 후에, 압력을 천천히 해제하고 전극과 분리기를 제거하였다. 이어서 추가의 전해질을 첨가하지 않고 동전형 전지를 제조하였다.

[0081] F. EC:DEC 베이스 공용매 중 10%의 플루오르화 용매를 가진 LiFePO_4 /규소 합금 전지의 사이클링.

[0082] 규소 합금의 제조

[0083] 알루미늄, 규소, 철, 티타늄, 및 주석을 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 또는 매사추세츠주 와드힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 고순도(99.8 중량% 이상)의 순수 원소로서 입수하였다. 미슈메탈(mischmetal, MM)로도 알려진, 희토류 원소들의 혼합물을 또한 99.0 중량% 최소 희토류 함량으로 알파 아에사르로부터 입수하였으며, 이는 약 50%의 세륨, 18%의 네오다이뮴, 6%의 프라세오디뮴, 22%의 란타넘, 및 4%의 다른 희토류 원소를 함유하였다.

[0084] 규소 합금 조성물은 7.89 g의 알루미늄 쇼트(shot), 35.18 g 규소 플레이크, 9.34 g 철 쇼트, 1.00 g 티타늄 과립, 17.35 g 주석 쇼트, 및 29.26 g 미슈메탈(MM)의 혼합물을 구리 노를 갖춘 아르곤-충전 아크 노(미국 매사추세츠주 에이에르 소재의 어드밴스드 베큘 시스템즈(Advanced Vacuum Systems)로부터)에서 용융시켜 잉곳을 생성하여 제조하였다. 잉곳을 다이아몬드 블레이드 습식 톱(diamond blade wet saw)을 이용하여 스트립으로 절단하였다.

[0085] 이어서 잉곳을 용융 방사에 의해 추가 가공하였다. 용융 방사 장치는 회전 냉각 휠 위에 위치한 0.35 mm 오리피스를 가진 원통형 석영 유리 도가니(16 mm 내경 및 140 mm 길이)를 가진 진공 챔버를 포함하였다. 회전 냉각 휠 (10 mm 두께 및 203 mm 직경)을 구리 합금(미국 인디애나주 프랭클린 소재의 네퍼러스 프로덕츠, 인크.(Nonferrous Products, Inc.)로부터의 Ni-Si-Cr-Cu C18000 합금)으로부터 제작하였다. 가공 전에, 냉각 휠의 에지 표면을 연마 화합물(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠(3M)으로부터의 임페리얼 마이크로피니싱(Imperial Microfinishing))로 폴리싱하고, 이어서 광유로 닦아 박막을 남겼다.

[0086] 도가니에 20 g 잉곳 스트립을 둔 후, 이 시스템을 먼저 0.01 kPa (80 밀리토르 (mT))로 배기시키고 이어서 헬륨 가스를 이용하여 26.7 kPa (200 T)로 충전시켰다. 잉곳을 고주파 유도를 이용하여 용융시켰다. 온도가 1350°C에 도달할 때, 53.3 kPa (400 T) 헬륨 압력을 용융 합금 조성물 표면에 가하였으며 합금 조성물을 노즐을 통해 방사(5031 회전/분) 냉각 휠 상에 압출시켰다. 1 mm의 폭과 10 μm 의 두께를 가진 리본 스트립을 형성하였다. 리본 스트립을 관형 노(tube furnace)에서 아르곤 분위기 하에서 2.5 시간 동안 200°C에서 어닐링하고, 이어서 냉각시키고 분말화시켰다.

[0087] 실시예 1 내지 실시예 4 각각을, LiFePO_4 의 전극(캐나다 퀘벡주 몬트리올 소재의 포스텍 리튬(Postech Lithium)으로부터), 규소 합금 조성물의 전극 및 2502번 셀가드 분리기를 가진 동전형 전지(2325)에서 전해질에의 첨가제로서 사용하였다. 규소 합금 전극은 92% 규소 합금, 2.2% 켄젠(Ketjen) 블랙, 5.5% 폴리이미드 PI2555 (미국 뉴저지주 팔린 소재의 에이치디 마이크로시스템즈(HD Microsystems))였다. 켄젠 블랙과 규소 합금 애노드는 4개의 13 마이크로미터 직경의 탄화텅스텐 볼을 가진 프리취 마이크로밀 폴버리세트(Fritsch Micromill Pulverisette) 7(미국 뉴욕주 고센 소재) 유성 밀을 이용하여 30분 동안 7의 설정에서 함께 사전밀링하였다. LiFePO_4 전극을 활성 물질, 4% 슈퍼 S 카본 블랙 및 6% PVDF 결합제로 제조하였다. LiFePO_4 전극을 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 10% 용량 과량의 음극을 사용하였다. 이것은 Li-이온 전지가 완전히 충전된 상태(즉, Li_0FePO_4)에 도달했을 때 음극이 Li/Li^+ 에 대하여 안정하고 공지의 전위를 갖는 것을 보장하기 위한 것이었다.

[0088] 전지에 사용된 전해질은 실시예 1 내지 실시예 4 10%를 가진, EC/DEC(1:2, v/v)중의 1 M LiPF_6 였다.

[0089] 규소 합금의 첫 번째 리튬화를 위하여 C/10 속도(양극에 기초함)를 이용하여 동전형 전지를 2.5 V와 3.7 V 사이에서 충전 및 방전시켰다. 후속 방전/충전 사이클의 경우, C/5 속도(양극에 기초함)를 사용하였다. 규소 합금의 리튬화를 위한 10 mA/g(규소 합금의 활성 전극 질량에 기초함)의 세류 전류를 전지의 각각의 C/5 충전의 마지막에 사용하였다. 전지는 각 충전 및 방전 사이에 15분 휴지기 동안 개방-회로로 유지되었다.

[0090] 실시예 1. 4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필)-1,3-다이옥솔란-2-온

[0091] 2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔란 (200 g, 1.96 몰, 독일 다이센호펜 소재의 플루카 케미 게엠베하(Fluka Chemie GmbH)) 및 루페록스(Luperox) 575 (10 g, 0.041 몰) (캐나다 온타리오 오크빌 소재의 아르케마(Arkema))를 600 mL 파르(Parr) 반응기(미국 일리노이주 몰린 소재의 파르 인스트루먼트 컴퍼니(Parr Instrument Co.))에서 조합

하여 실시예 1을 제조하였다. 반응기를 75℃로 가온하고 헥사플루오로프로펜 (300 g, 2.0 몰) (미국 앨라바마 주 데카투르 소재의 엠디에이 매뉴팩처링 인코포레이티드(MDA Manufacturing Inc.))을 일정한 속도로 첨가하였다. 반응기를 이 온도에서 16시간 동안 교반시켰다. 조 반응 물질을 10 플레이트 올더쇼(Oldershaw) 컬럼을 이용하여 증류하여 4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필)-1,3-다이옥솔란(비등점(b.p.) 144℃)을 얻었다.

[0092] 상기 정제된 생성물 (265.3 g, 1.05 몰)을 3-ℓ 둥근 바닥 플라스크에서 메탄올 (674 g, 21.03 몰) 및 진한 염산 (26.03 g, 0.71 몰)과 조합하고 혼합물을 72시간 동안 환류에서 가열하였다. 여분의 메탄올을 회전 증발에 의해 제거하였다. 생성된 불소화합물계 다이올 (116 g, 0.55 몰)을 1-ℓ 둥근 바닥 플라스크에서 피리딘 (181 g, 2.3 몰) 및 다이클로로메탄 (235 ml)과 조합하였다. 온도를 0℃ 미만으로 유지하였으며 포스젠 용액(톨루엔 중 20%, 60 g 포스젠, 0.60 몰) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치)을 0℃ 이하에서 유지된 재킷형 첨가 깔때기로부터 적가하였다. 포스젠 용액의 첨가 완료 후, 반응 혼합물을 실온으로 가온하였다. 반응 혼합물을 과량의 포화 염화암모늄으로 급랭하였다. 유기상을 수집하였다. 수성상을 다이클로로메탄 (200 ml)으로 한 번 추출하였다. 유기상을 조합하고 1N 염산, 포화 수성 탄산수소나트륨, 포화 염수로 세척하고, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 여과하고 회전 증발을 통해 농축하였다. 반응 혼합물의 성분을 1-플레이트 증류 컬럼에서 분리하였다.

[0093] 정제된 생성물을 가스 크로마토그래피/질량 분광법(GC/MS)에 의해 분석하였다. 유일한 전해질 용매로서 실시예 1을 이용하여 시험 방법 E에 따라 제조되고 사이클링된 MCMB/LiFePO₄ 동전형 전지 (2325)는 C/40의 방전 속도에 있어서 사이클당 2.65%의 용량 저하의 용량 저하 속도, 그리고 C/10의 방전 속도에 있어서 사이클당 0.62 %의 용량 저하의 용량 저하 속도를 가졌다.

[0094] 실시예 2. 4-((1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)메틸)-1,3-다이옥솔란-2-온

[0095] 실시예 2를, 600 ml 파르 반응기에서 4-(하이드록시메틸)-1,3-다이옥솔란-2-온 (100 g, 0.84 몰) (미국 유타주 솔트레이크시티 소재의 헌츠맨(Huntsman))을 탄산칼륨 (23 g, 0.166 몰) 및 아세트니트릴 (200 ml)과 조합하여 제조하였다. 반응기를 45℃로 가온하고 헥사플루오로프로펜 (139 g, 0.92 몰)을 일정한 속도로 첨가하였다. 반응기를 압력 감소가 중단될 때까지 교반하였다. 휘발성 물질을 회전 증발에 의해 반응 혼합물로부터 제거하였다. 원하는 생성물의 올레핀이 존재하였으며, 이를 실온에서의 무수 HF와의 반응에 의해 포화시켰다. 진공 증류를 실시하여 생성물을 정제하였다. 0.4 kPa (3 T)에서 145 내지 150℃에서 비등한 분획을 수집하였다. 분획은 순도가 97.5%였다. 생성물을 GC/MS 및 F-19 NMR에 의해 분석하였다. 유일한 전해질 용매로서 실시예 2를 이용하여 시험 방법 E에 따라 제조하고 사이클링한 MCMB/LiFePO₄ 동전형 전지 (2325)는 높은 임피던스를 가졌으며, 용량 감소 속도는 계산할 수 없었다.

[0096] 실시예 3. 에틸 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 카르보네이트

[0097] 실시예 3을, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올 (184 g, 1.012 몰, 미국 매사추세츠주 와드힐 소재의 랭카스터 신세스 리미티드(Lancaster Synthesis Ltd.)), 트라이에틸아민 (102 g, 1.008 몰) 및 메틸-t-부틸 에테르 (350 ml)를, 이산화탄소/물 조를 이용하여 5℃ 내지 15℃의 온도에서 유지된 1-ℓ 둥근 바닥 플라스크에서 조합하여 제조하였다. 에틸클로로포르메이트 (100 g, 0.92 몰)를 5℃ 내지 15℃에서 유지된 재킷형 첨가 깔때기로부터 교반된 혼합물에 첨가하였다. 에틸클로로포르메이트를 4시간에 걸쳐 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 추가의 16시간 동안 교반하고 실온으로 가온하였다. 이어서 100 ml의 증류수를 반응 혼합물에 첨가하였다. 유기상을 수집하였다. 수상을 100 ml 분액의 메틸-t-부틸 에테르로 두 번 추출하고 모든 유기상을 조합하였다. 유기상을 100 ml 분액의 증류수 및 100 ml 분액의 1N HCl로 세척하였다. 에테르를 회전 증발에 의해 제거하였다. 나머지 샘플은 동심관 컬럼을 이용하여 분별 증류에 의해 정제하였다. 생성물을 GC/MS에 의해 분석하였다.

[0098] 실시예 4. 메틸 - 2, 2, 3, 4, 4, 4-헥사플루오로부틸 카르보네이트

[0099] 질소로 플러싱되고, 열전쌍 프로브, 클라이젠(Claissen) 어댑터, 자기 교반 막대, 수냉식 응축기 및 첨가 깔때기를 구비한, 사전건조된 2-목 500 ml 둥근 바닥 플라스크에서, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부탄-1-올 (90.00 g, 0.4943 몰, 미국 매사추세츠주 와드힐 소재의 랭카스터 신세스 리미티드), 트라이에틸아민 (62.7 g, 0.6196 몰) 및 메틸-t-부틸 에테르 (200 ml)를 조합하였다. 22℃의 초기 온도에서, 1시간에 걸쳐, 첨가 깔때기로부터, 메틸클로로포르메이트 (64.12 g, 0.6678 몰)를 적가하였다. 첨가 동안, 온도는 60℃로 상승하였다. 반응 동안 백색 침전물이 형성되었다. 메틸클로로포르메이트의 첨가 완료 후, 반응 혼합물을 주위 온도에서 약 18시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 교반하면서, 200 ml의 1.023 N HCl 및 300 ml의 탈이온수의 사전혼합 용액과 조

합하였다. 생성된 혼합물은 두 상으로 분리되었다. 유기상을 400 ml의 물, 400 ml의 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, 및 2개의 400 ml 분액의 물로 순차적으로 세척하였다. 유기상을 활성화 3A 분자체로 3일 동안 처리하였다. 대기압 및 151.2 내지 153.0℃의 헤드 온도에서, 질소 하에서, 분별 증류에 의해 생성물을 수집하였다. 생성물을 GC/MS에 의해 분석하였으며 순도는 GC-FID에 의하면 98.9 %로 측정되었다.

[0100] 실시예 1 내지 4의 각각은 LiPF_6 의 용해도에 대해 "예"의 등급이 매겨졌다.

표 1

	예인화성	전지 사이클 첨가제 (a)	ARC 발열 개시 온도			
			충전된 Li_xSi 애노드 (b)	충전된 LiCoO_2 캐소드	충전된 흑연 애노드	충전된 Li_2MnO_4 캐소드
1	아니오 (b)	1:2 EC/DEC 와 유사함	(+)	230℃	175℃	210℃
2	아니오 (b)	1:2 EC/DEC 와 유사함	(+)	230℃	210℃	220℃
3	아니오 (b)	1:2 EC/DEC 미만	(=)	210℃	데이터 없음	130℃
4	아니오 (b)	1:2 EC/DEC 미만	(=)	240℃	데이터 없음	150℃
비교예 (1:2의 EC:DEC)	예 (a)	100 번째 사이클에서 46%의 용량 보유	(-)	140℃	90℃	데이터 없음
EC	아니오 (b)		(=)	140℃		150℃

[0101]

[0102] 주:

[0103] (a) 1:2의 EC:DEC (1M LiPF_6)에 대한 10%의 첨가제, 규소 합금/ LiFePO_4 양극인 경우의 전지 사이클 수명

[0104] (b) (+)는 발열 개시 온도가 EC가 사용될 때보다 높음을 의미하며, (=)는 발열 개시 온도가 EC가 사용될 때와 동일함을 의미하며, (-)는 발열 개시 온도가 EC가 사용될 때보다 낮음을 의미함.

[0105] 실시예 5. 비스 (3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-일) 카르보네이트

[0106] 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올의 제조.

[0107] 600 ml 파르 압력 반응기에서 순수 에탄올 200 프루프(proof) (100 g, 2.17 몰, 에이에이피알 알코올 앤드 케미칼 컴퍼니(AAPER Alcohol and Chemical Co.))를 t-아밀 퍼옥사이드-2-에틸헥사노에이트 (5 g, 0.021 몰) (캐나다 온타리오주 오크빌 소재의 아르케마로부터 루페록스 575로 입수가가능함)와 조합함으로써 소정 양의 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올을 제조하였다. 반응기를 75℃로 가열하고 헥사플루오로프로펜 (120 g, 0.8 몰) (미국 앨라바마주 테카투르 소재의 엠디에이 매뉴팩처링 인코포레이티드)을 일정한 속도로 첨가하였다. 반응기를 이 온도에서 16시간 동안 교반시켰다. 조 반응 물질을 10 플레이트 올더쇼 컬럼을 이용하여 증류시켜 150 g의 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올 (b.p. = 121℃)을 얻었다.

[0108] 1-ℓ, 3-목 둥근 바닥 플라스크에서, 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2-올 (150 g, 0.76 몰)을 피리딘 (120 g, 1.51 몰) 및 200 ml의 메틸렌 클로라이드와 조합하였다. 오버헤드 교반기를 이용하여 혼합물을 교반하고 에틸렌 글리콜/ CO_2 조를 이용하여 -15℃의 온도에서 유지하였다. 트라이포스젠 (40 g, 0.13 몰) (미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America))을 200 ml의 메틸렌 클로라이드에 용해시키고, -15℃로 유지된 재킷형 첨가 깔때기를 이용하여 혼합물에 첨가하였다. 트라이포스젠의 첨가 후, 냉각 조를 제거하고 반응 혼합물을 24시간에 걸쳐 실온으로 가온하였다. 포화 수성 염화암모늄 (250 ml)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 유기상을 수집하였다. 수성상을 하나의 200 ml 분액의 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 유기 부분을 조합하고 100 ml 분액의 1N HCl, 100 ml의 포화 탄산수소나트륨 및 100 ml 분액의 탈이온수로 세척하였다. 휘발성 분획을 회전 증발에 의해 제거하였다. 나머지 분획을 증류시키고 105 내지 107℃ 및 2.66 kPa에서 비등하는 분획을

수집하였다. 생성물을 GC/MS에 의해 확인하였다.

[0109] 실시예 6. 4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필)-1,3-다이옥산-2-온

[0110] 실시예 6을, 600 ml 파르 반응기에서 1,3-다이옥산-2-온 (240 g, 2.35 몰) (미국 펜실베이니아주 로우어 기네드 소재의 리치맨 케미칼 인크.(Richman Chemical Inc.))을 벤조일 퍼옥사이드 (5 g, 0.02 몰)와 조합하여 제조하였다. 반응기를 73℃로 가열하고 헥사플루오로프로펜 (16 g, 0.1066 몰)을 2시간에 걸쳐 반응기 내로 공급하였다. 반응기를 추가의 24 시간 동안 설정 온도에서 유지하였다. 반응기 내용물을 수집하여 GC/MS에 의해 분석하였다.

[0111] 본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남이 없이 당업자에게 명백하게 될 것이며, 본 발명이 전술한 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.