



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월06일  
(11) 등록번호 10-2085867  
(24) 등록일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0565 (2010.01) C08L 71/00 (2006.01)  
C08L 83/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7022440  
(22) 출원일자(국제) 2013년01월10일  
심사청구일자 2017년11월29일  
(85) 번역문제출일자 2014년08월11일  
(65) 공개번호 10-2014-0116922  
(43) 공개일자 2014년10월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/020983  
(87) 국제공개번호 WO 2013/106537  
국제공개일자 2013년07월18일  
(30) 우선권주장  
61/584,961 2012년01월10일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090012934 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.  
미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로  
드 260  
(72) 발명자  
굽타, 니라즈  
인도, 방갈로르 560037, 마라타할리 에어포트 로  
드, 알제이 807 푸르바 리베라  
시바수브라마니안, 카티키안  
인도, 방갈로르 560048, 가루다차팔야 화이트필드  
후디 로드, 브리케이드 메트로폴리스, 이 402  
푸칸, 몬지트  
인도, 방갈로르 560066, 화이트필드 로드, 이피아  
이피, 122  
(74) 대리인  
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 실리콘 에폭시 에테르 조성물, 그의 제조방법 및 용도

(57) 요약

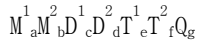
본 발명 실리콘 에폭시 조성물, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실란 에폭시 폴리에테르이다. 또 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실록산 에폭시 폴리에테르이다. 또 다른 구체예에서도, 본 발명은 리튬-계 배터리, 전기화학 슈퍼-캐패시터 또는 다른 전기화학 디바이스들 내 전해질 용매로서 사용에 적합한 실리콘 에폭시 폴리에테르 조성물에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 하기 구조식으로 표현되는 조성들로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물:



(위에서,  $M^1$  이  $R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S를 함유하는 1가의 유기 라디칼인 M'에서 선택되고;  $M^2$  가  $R^4 R^5 R^6 SiO_{1/2}$  에서 선택되며; D 가  $R^7 R^8 SiO_{2/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S를 함유하는 2가의 유기 라디칼인 D' 에서 선택되고;  $D^2$  가  $R^9 R^{10} SiO_{2/2}$  에서 선택되며;  $T^1$  이  $R^{11} SiO_{3/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 3가의 유기 라디칼인 T'에서 선택되고;  $T^2$  가  $R^{13} SiO_{3/2}$ 에서 선택되며; Q 가  $SiO_{4/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 4가의 유기 라디칼인 Q' 에서 선택되고;

$R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  및  $R^{14}$  가 각각 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 라디칼; 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 헤테로원자-함유 라디칼 (여기서, 상기 하나 이상의 헤테로원자는 하나 이상의 할로젠, O, N, 또는 이들의 2 이상의 조합으로부터 선택됨); 또는 1가의 폴리알킬렌 옥사이드 잔기(polyalkylene oxide residuals)에서 독립적으로 선택되고;

$R^4, R^9$  및  $R^{13}$  이 각각 옥시란 모이어티를 함유하는 1가의 라디칼에서 독립적으로 선택되는 것이되,  $R^4, R^9$  및  $R^{13}$  의 어느 것도 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유하지 않는 경우,  $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{14}, M', D', T'$  또는 Q' 중 적어도 하나는 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유하고;

a, b, c, d, e, f, 및 g 가 영(0) 또는 양의 정수에서 독립적으로 선택되는 것이되, 단  $0 < a+b+c+d+e+f+g < 50$  이고  $b+d+f+g > 0$  임).

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드가 하기 구조식에 의해 표현되는 군에서 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물:



(위에서, m 이 양의 정수이고; n 및 z 가 독립적으로 영(0) 또는 양의 정수이되, 단  $0 < m + n + z < 20$  임).

#### 청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매인, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 리튬 염이 하나 이상의  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBOB}$ ), 또는 이들의 2 이상 조합으로부터 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 리튬 염이  $\text{LiPF}_6$  인, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 2 M 까지 가용화(solubilizing)할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.9 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.8 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.7 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.5 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.2 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 조성물이 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 제1항에 의한 조성물과 적어도 하나의 리튬 염의 조합(combination of)이 실온에서 0.5 mS/cm 보다 큰 이온전도율을 갖는 용액을 만들어내는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 제1항에 의한 용매 조성물과 적어도 1종의 리튬 염과의 조합이 실온에서 1 mS/cm 보다 큰 이온 전도율을 갖는 용액을 만들어내고, 여기서 상기 용액은 하나 이상 알킬 카보네이트 화합물이 없는(free of), 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 전해질 용매 조성물이, 상기 규소-함유 폴리에테르 화합물 1종 이상과 조합된 상태로, 알릴 글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 알릴 메톡시 폴리에테르, 또는 이들의 2 이상 조합으로부터 선택되는 화합물 중 하나 이상을 1 부피% 내지 10 부피%로 더 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 전해질 용매 조성물이 규소-함유 폴리에테르 화합물 1종 이상과 조합된 상태로, 적어도 1종의 알킬 카보네이트 화합물을 더 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 19

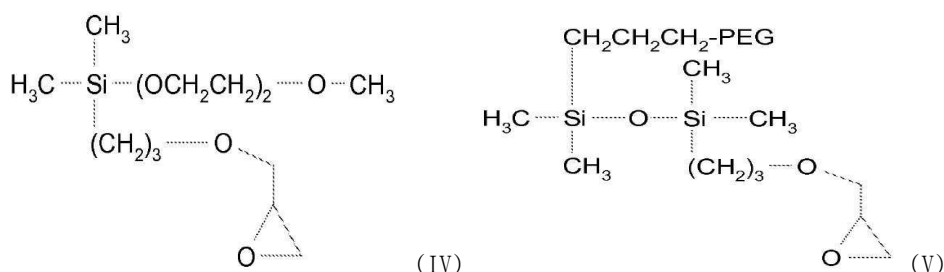
제18항에 있어서, 상기 적어도 1종의 알킬 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 또는 이들 혼합물로부터 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 20

제18항에 있어서, 상기 1종 이상의 규소-함유 폴리에테르 화합물과 상기 1종 이상의 알킬 카보네이트와의 전체 부피를 기준으로, 상기 적어도 1종의 알킬 카보네이트가 20 내지 50 부피%의 범위로 존재하는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 21

(a) 하기 일반식 (IV) 및/또는 (V) 에 의해 표현되는 조성들에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물:



(위에서, 일반식 (V) 화합물의 PEG 부분이  $-(OCH_2CH_2)_4 OCH_3$  로 표현됨).

### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 조성물이  $LiClO_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiN(SO_2CF_3)_2$ ,  $LiTFSI$ ,  $LiBOB$ , 또는 이들의 2 이상의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 리튬 염을 위한 전해질 용매인, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 23

제22항에 있어서, 상기 리튬 염이  $LiPF_6$ ,  $LiBOB$  및/또는  $LiTFSI$  중 하나 이상으로부터 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 24

제22항에 있어서, 상기 리튬 염이  $LiPF_6$  인, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 25

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 2 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 26

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.9 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 27

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.8 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 28

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.7 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 29

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.5 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 30

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1.2 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 31

제21항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 리튬 염을 위한 전해질 용매이고, 상기 전해질 용매가 상기 1종 이상의 리튬 염을 1 M 까지 가용화할 수 있는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 32

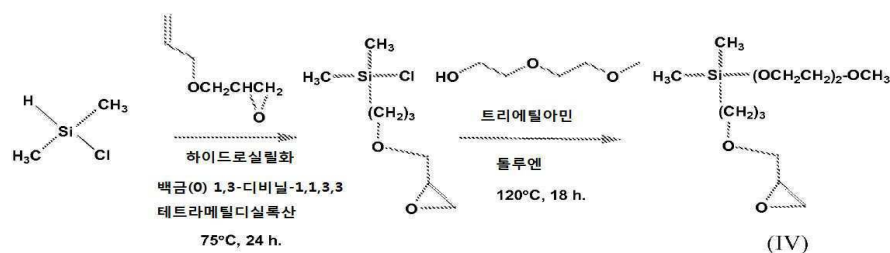
제21항에 있어서, 제1항에 의한 조성물과 1종 이상의 리튬 염과의 조합이 실온에서 1 mS/cm 보다 큰 이온전도율을 갖는 용액을 만들어내는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

#### 청구항 33

제21항에 있어서, 제1항에 의한 조성물과 적어도 하나의 리튬 염과의 조합이 실온에서 0.5 mS/cm 보다 큰 이온전도율을 갖는 용액을 만들어내고, 상기한 용액이 1 종 이상 알킬 카보네이트 화합물이 없는(free of)인, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

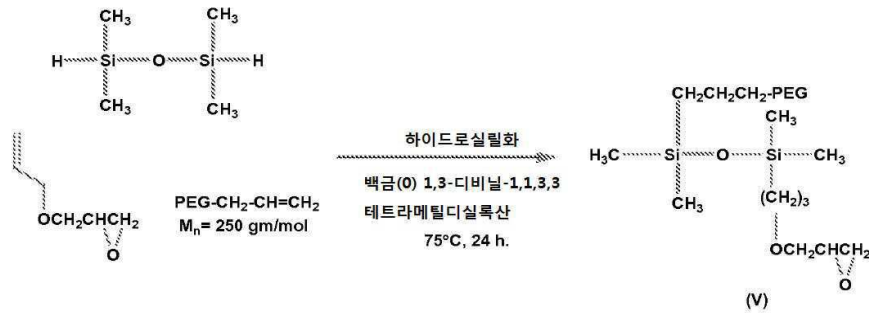
#### 청구항 34

제21항에 있어서, 상기 일반식 (IV) 의 조성물이 하기의 반응식(reaction scheme)에 따라 합성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.



#### 청구항 35

제21항에 있어서, 상기 일반식 (V) 의 조성물이 하기의 반응식에 따라 합성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물:



### 청구항 36

제21항에 있어서, 상기 전해질 용매 조성물이, 상기 규소-함유 폴리에테르 화합물 1종 이상과 조합된 상태로, 알릴 글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 알릴 메톡시 폴리에테르, 또는 이들의 2 이상 조합으로부터 선택되는 화합물 중의 하나 이상을 1 부피% 내지 10 부피%로 더 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 37

제21항에 있어서, 상기 전해질 용매 조성물이, 규소-함유 폴리에테르 화합물 1종 이상과의 조합으로, 적어도 1종의 알킬 카보네이트 화합물을 더 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 38

제37항에 있어서, 상기 적어도 1종의 알킬 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 39

제37항에 있어서, 1종 이상의 규소-함유 폴리에테르 화합물과 1종 이상의 알킬 카보네이트와의 전체 부피 기준으로, 상기 적어도 1종의 알킬 카보네이트가 20 내지 50 % 부피의 범위로 존재하는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물.

### 청구항 40

제1항의 조성물을 포함하여 구성되는, 전기화학 디바이스.

### 청구항 41

제21항의 조성물을 포함하여 구성되는, 전기화학 디바이스.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 발명의 명칭이 "실리콘 에폭시 에테르 조성물, 그의 제조방법 및 용도" 인 2012년 1월 10일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/584,961호와 관련이 있는 것으로 이에 대한 우선권으로 주장하며, 그 전체 내용은 본 출원에 참조문헌으로 통합된다.

[0002] 본 발명은 실리콘 에폭시 조성물, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실란 에폭시 폴리에테르이다. 또 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실록산 에폭시 폴리에테르이다. 또 다른 구체예에서, 본 발명은 리튬-계 배터리 및 다른 에너지 저장 디바이스 내의 전해질 용매로서 사용에 적합한 실리콘 에폭시 폴리에테르 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 대다수의 리튬 이온 배터리들은 리튬 염을 전해질로서 함유하는 알킬 카보네이트계 액체 용매의 혼합물을 사용한다. 이러한 용매들은 리튬 염과 함께 사용될 때 양극 및 음극 주위에 안정한 부동태 피막(passive films)을

형성할 수 있는 능력을 가지며, 이는 배터리가 효과적이고 원활하게 작동하는 데에 필수적인 특성이다. 그러나, 이러한 전해질들은 반응성과 인화성이 강하여 잠재적으로 위험하다. 따라서, 이러한 전해질들을 이용한 배터리들은, 특히 과충전(overcharged)되거나 온도가 125℃ 내지 130℃를 초과하는 경우에 불이 붙거나 폭발할 수 있다.

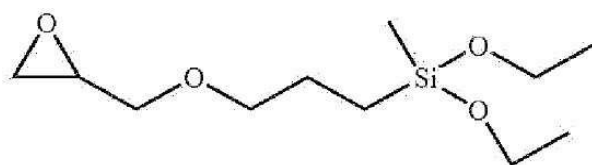
[0004] 위 내용을 고려할 때, 안전한 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있는 대안적인 전해질 용매를 찾는 것이 요구된다. 여러 공개공보에 개시된 하나의 가능한 대안적인 전해질 용매는 실리콘 폴리에테르이다. 이들 용매는 리튬 배터리에 흔히 활용되는 알킬 카보네이트 용매와 비교해 매우 높은 인화점 (보통 250℃를 넘음)을 갖고, 더 나은 내염성(flame-retardant properties)을 지닌다.

[0005] Li 이온 배터리 내 사용에 관한 유기 폴리머 조성물의 단점들 중 하나는, 보통 이러한 조성물이 극히 좋지 못한 이온 전도성(ion conductivities)(약  $10^{-14}$  S/cm)을 가진다는 것이며, 이는 해당 시스템 내 이온 종들의 낮은 이동성(mobility)에 기인한다. 하나의 가능한 해결책은 라이트(Wright)에 의해 논의되었고 (예를 들어, P.V. Wright; *Polymer*; 1973; 14; p. 589 에 나와있음), 라이트는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)가 다른 고회전 폴리머에 비해서 여러 차수 배 큰 이온 전도성 (약  $10^{-6}$  S/cm)을 지닌다는 것을 발견하였다. 이 전도성의 증가는 상기 폴리머 내 폴리에틸렌 옥사이드 체인이 리튬 이온을 전달할 수 있음으로 설명할 수 있다. 상기 전달은 체인 호핑(chain hopping)에 의해 발생하며, 이는 폴리에틸렌 옥사이드 체인의 높은 정도의 세그먼트 이동(segmental motion)에 의해 촉진된다. 이러한 화합물들을 전해질로서 사용하는 2차 리튬 이온 배터리의 제조가 아르만드(Armand et al)에 의해 제시되었다(예를 들어, Armand et al.; Second International Conference on Solid electrolytes: St. Andrews, UK; 20th to 22nd September 1978; Paper 6.5에 나와있음).

[0006] 위 두 간행물에 개시된 내용에 따르면, 알칼리금속 염과 복합체를 형성하는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)가 이온 전도체(ionic conductor)로서 기능하나, PEO의 이온전도성은 어떠한 응용 용품에 사용되기에 실온에서 너무 낮은(약  $10^{-6}$  S/cm) 것으로 보인다. 이는 대개 PEO 결정성(crystallinity)에 기인한다.

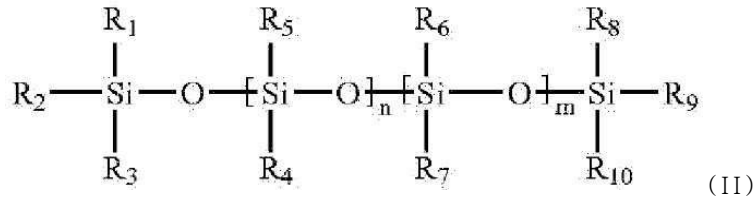
[0007] 리튬 이온 배터리들에 사용되는 알킬 카보네이트-계 전해질에 관하여, 이들 화합물이 일반적으로  $10^{-3}$  S/cm 내지  $10^{-2}$  S/cm 범위의 이온 전도성을 갖는다. 리튬 이온 배터리에서, 특히 고 전력 밀도(power density)를 얻기 위하여, 하나의 주요한 필수적인 것은 실온에서(예를 들어, 약 25℃)  $10^{-3}$  S/cm 보다 큰 이온전도성을 획득하는 것이다. 이 정도 수준의 퍼포먼스를 얻기 위하여, 20년 넘게 실리콘 폴리에테르가 리튬 이온 배터리에 사용되는 가능한 전해질 용매 후보로 연구되었지만, 이러한 폴리에테르의 대부분이  $10^{-3}$  S/cm 보다 낮은 이온 전도성을 갖는다.

[0008] 미국 특허 출원 공개공보 2009/0035656 호에 의할 때, 이 공보는 글리시딜 에테르 관능성을 함유하는 실록산 조성물을 개시한다. 상기 공보에 개시되어 있는 이 화합물들 중 하나가 실란 알콕시 글리시딜 에테르이다(예를 들어, 하기 일반식 (I)로 표현되는 디메톡시 또는 디에톡시 실란 글리시딜 에테르). 본 특허출원에서 어떠한 이온 전도성 데이터가 보고되지 않았다. 위 용매에 용해된 리튬 염(LiClO<sub>4</sub>)을 사용하여 행해진 코인 셀 시험(Coin cell tests)은 69%의 충방전 효율(charge discharge efficiency)을 나타냈다.

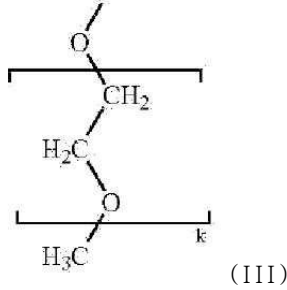


[0009] (I)

[0010] 미국 특허 7,695,860 호는 실록산 폴리에테르 전해질과 함께 실록산 체인에 스페이서(spacer) 없이 결합된 폴리 에테르를 개시한다. 이러한 전해질이 스페이서가 있는 것에 비해서 더 높은 이온 전도성을 제공한다고 명시되어 있다. 이러한 화합물들의 일반식은 하기 식(II)으로 표시되고, 여기서 n 및 m은 미국 특허 7,695,860 호에서 명시된 것과 같이 반복단위의 수(전체 또는 부분)이다. 하나의 구체예에서 (미국 특허 번호 7,695,860의 실시예 2), n이 7이고 m이 약 6.3이며; R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> R<sub>5</sub> R<sub>6</sub> R<sub>8</sub> R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>이 모두 메틸기(-CH<sub>3</sub>)이며; 그리고 R<sub>4</sub>가 하기 일반식 (III)으로 표시되는 군로부터 선택되고, 여기서 예를 들어, k가 3이다.



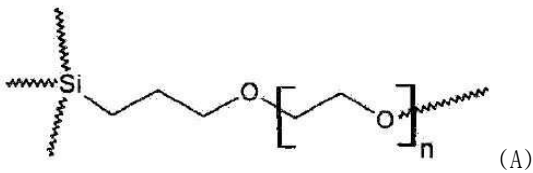
[0011]



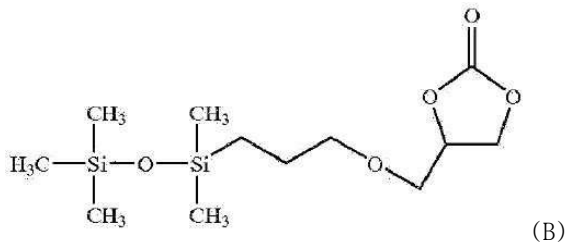
[0012]

[0013] 미국 특허 출원 공개공보 2005/0170254호는 실리콘 알킬 카보네이트(B)와 블렌딩된(blended) 실리콘 폴리에테르 올리고머(A)를 개시한다. LiBOB 및 LiTFSI 염은, 예를 들어서, 하기의 일반식들에 근거한 (A) + (B) 또는 (C) + (B)의 혼합물에 용해되었다. 상기 실리콘 알킬 카보네이트는 주로 위 제시된 용매에 상기 리튬 염의 용해를 더 잘되게 하는 데에 쓰였다. 이 공보에서 제시된 실온에서의 최대 이온전도성은  $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이다.

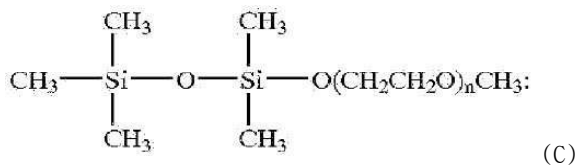
[0014]



[0015]

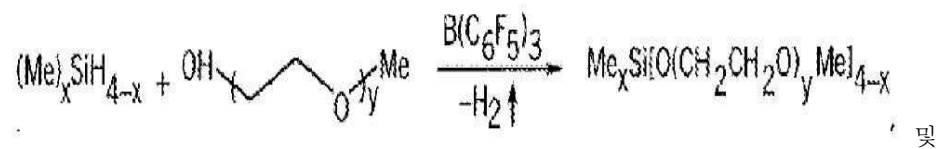


[0016]

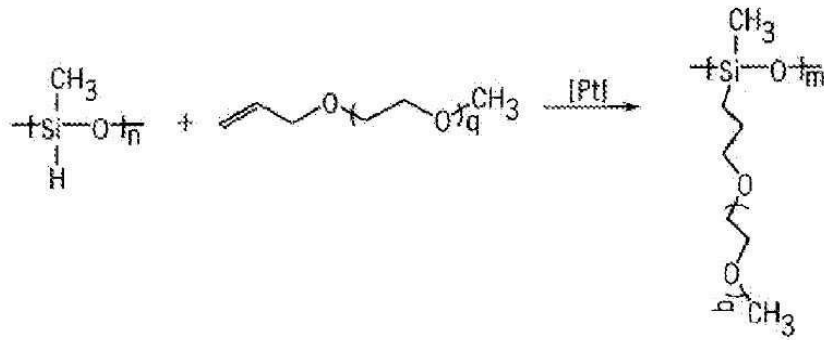


[0017] 미국 특허 7,466,539 호는 하기 반응들에서 설명되는 화합물들을 기초로 하는 이중 층(double layer) 캐패시터를 위한 전해질을 개시한다:

[0018]







[0019]

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0020]

따라서, 리튬-계 배터리 내에서 사용될 수 있는 전해질 조성물에 대한 해결되지 않은 필요성 및 바램이 있다.

### 과제의 해결 수단

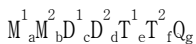
[0021]

본 발명은 실리콘 에폭시 조성물, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실란 에폭시 폴리에테르이다. 또 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실록산 에폭시 폴리에테르이다. 본 명세서에서 사용되는 실리콘 화합물이라는 용어는 실란 및 실록산 화합물을 망라한다. 또 다른 구체예에서도, 본 발명은 리튬-계 배터리, 전기화학 슈퍼-캐패시터 또는 다른 전기화학 디바이스들 내 전해질 용매로서 사용에 적합한 실리콘 에폭시 폴리에테르 조성물에 관한 것이다.

[0022]

하나의 구체예에서, 본 발명은 (a) 하기 구조식에 의해 표현되는 조성물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하여 구성되는 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물에 관한 것이다.

[0023]

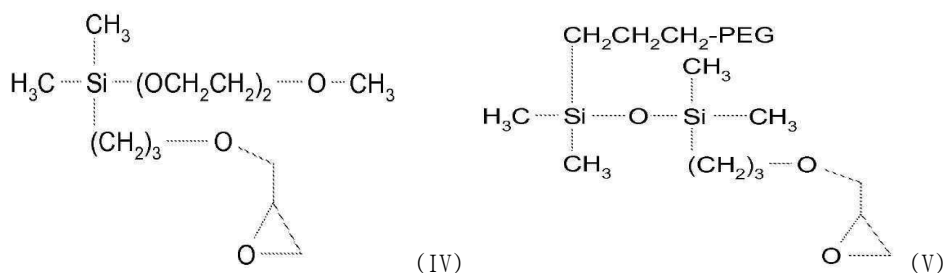


[0024]

위에서,  $\text{M}^1$  이  $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{SiO}_{1/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 1가의 유기 라디칼인  $\text{M}'$  에서 선택되고;  $\text{M}^2$  가  $\text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$  에서 선택되며; D 가  $\text{R}^7 \text{R}^8 \text{SiO}_{2/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 2가의 유기 라디칼인  $\text{D}'$  에서 선택되고;  $\text{D}^2$  가  $\text{R}^9 \text{R}^{10} \text{SiO}_{2/2}$  에서 선택되며;  $\text{T}^1$  이  $\text{R}^{11} \text{SiO}_{3/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 3가의 유기 라디칼인 T 에서 선택되고;  $\text{T}^2$  가  $\text{R}^{13} \text{SiO}_{3/2}$  에서 선택되며; Q 가  $\text{SiO}_{4/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 4가의 유기 라디칼인  $\text{Q}'$  에서 선택되며; a, b, c, d, e, f, 및 g 가 영(0) 또는 양의 정수에서 독립적으로 선택되는 것이되,  $0 < a + b + c + d + e + f + g < 50$  및  $b + d + f + g > 0$  의 전제가 따른다. 하나의 구체예에서,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$  및  $\text{R}^{14}$  가 각각 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 라디칼; 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 헤테로원자-함유 라디칼(여기서, 하나 이상의 헤테로원자는 1종 이상의 할로젠, O, N, 또는 이들의 2 이상의 조합으로부터 선택됨); 또는 1가의 폴리알킬렌 옥사이드 잔기(polyalkylene oxide residuals)에서 독립적으로 선택된다. 하나의 구체예에서,  $\text{R}^4, \text{R}^9$  및  $\text{R}^{13}$  이 각각 옥시란 모이어티를 함유하는 1가의 라디칼에서 독립적으로 선택되는 것이되,  $\text{R}^4, \text{R}^9$  및  $\text{R}^{13}$  의 어느 것도 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유하지 않는 경우,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{14}, \text{M}', \text{D}', \text{T}'$  또는  $\text{Q}'$  중 적어도 하나가 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유한다.

[0025]

다른 구체예에서, 본 발명은 하기 일반식 (IV) 및/또는 (V) 에 의해 표현되는 조성물들에서 선택되는 적어도 하나의 화합물과를 포함하여 구성되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물에 관한 것이다.



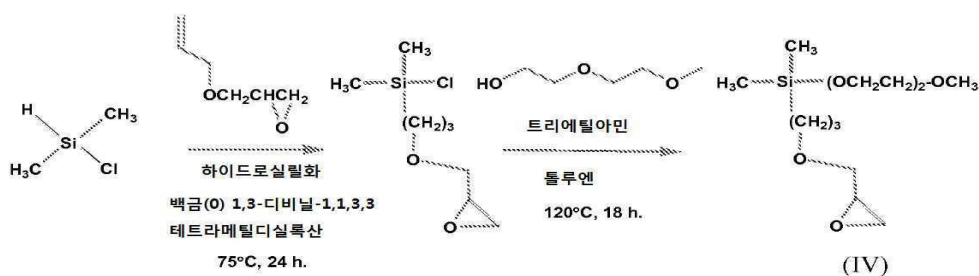
[0026]

[0027]

위에서, 일반식 (V) 화합물의 PEG 부분이  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$  로 표현된다.

[0028]

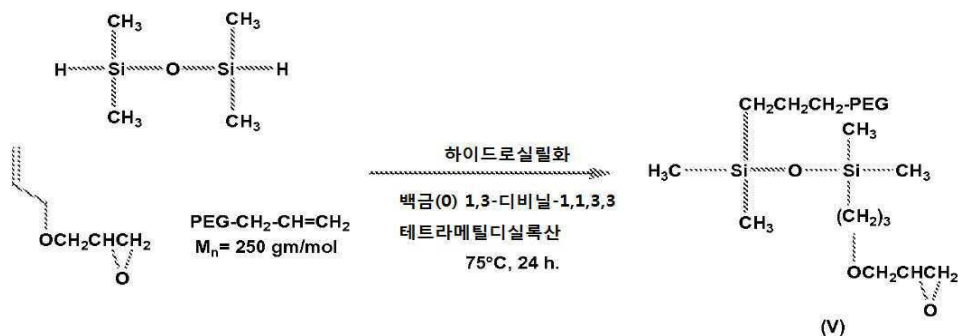
또 다른 구체예에서, 본 발명은 하기 반응식(reaction scheme)에 의한 규소-계 전해질 용매 조성물을 생성하는 방법에 관한 것이다:



[0029]

[0030]

또 다른 구체예에서, 본 발명은 하기 반응식에 의한 규소-계 전해질 용매 조성물을 생성하는 방법에 관한 것이다:



[003 1]

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

본 발명은 실리콘 에폭시 조성물, 그의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실란 에폭시 폴리에테르이다. 또 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 에테르 조성물은 적어도 하나의 에폭시 관능성을 함유하는 실록산 에폭시 폴리에테르이다. 본 명세서에서 사용되는 실리콘 화합물이라는 용어는 실란 및 실록산 화합물을 망라한다. 또 다른 구체예에서도, 본 발명은 리튬-계 배터리, 전기화학 슈퍼-캐패시터 또는 다른 전기화학 디바이스들 내 전해질 용매로서 사용에 적합한 실리콘 에폭시 폴리에테르 조성물에 관한 것이다.

[0033]

리튬 이온 배터리 내에서 사용되는 다양한 알킬 카보네이트-계 전해질들이 실온에서  $10^{-3}$  S/cm 내지  $10^{-2}$  S/cm 범위의 이온 전도성을 갖는다. 리튬 이온 배터리 내에서 그리고 특히 고 전력 밀도를 위한 하나의 주된 요건은 실온에서  $10^{-3}$  S/cm 보다 큰 이온전도성을 달성하는 것이다. 위에서 주지시킨 바와 같이, 실리콘 폴리에테르는 상기한 놀라운 특성(magic figure)를 얻기 위해 리튬 이온 배터리를 위한 가능한 전해질 용매 후보로서 20년 넘게 연구되었다. 위에 기술되어 있겠지만 다시 한 번, 대다수의 실리콘 폴리에테르는  $10^{-3}$  S/cm 보다 작은 이온 전도성을 갖는다.

[0034]

본 특허 출원 명세서의 청구항들 및 발명의 상세한 설명에서 사용되는, 실리콘의 의미는 실록산 조성물 및 실란 조성물 둘 다를 망라하는 것이다. 본 발명의 신규한 전해질을 합성하는 데 있어서 지배 원리는 낮은 점도를 갖

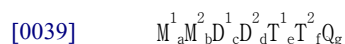
는 용매이다. 이온전도성이 용액의 점도와 반비례하고, 일반적인 스케일의 점도는 분자량과 정비례하므로, 이온 전도성을 증가시키기 위해서 저분자량 실리콘 폴리메테르 코폴리머들 또는 실리콘 폴리메테르 올리고머들이 잠재적 액상 전해질 용매로서 고려된다.

[0035] 당 분야의 기술자에게 알려진 바와 같이, 가장 널리 사용되는 리튬 염들의 하나인  $\text{LiPF}_6$  는 실리콘 폴리메테르에서 불량하게 용해되어서(최대 용해도는 약 0.3 M 보다 작음), 얻어진 전해질은 이온 전도성이 불량하게 된다. LiBOB (리튬 비스옥살라토 보레이트) 및 LiTFSI (리튬 비스(트리플루오로메탄 술폰) 아마이드) 와 같은 대체 염들이 대체 전해질 염으로 고려될 수 있다. 그러나, 이 염들도 실리콘 폴리메테르 내에서 제한된 용해도를 갖는다. 또한 이 염들은  $\text{LiPF}_6$  가 형성하는 것과 같은 양호한 SEI 층들을 형성하지 않는다. 이 용액들의 이온전도성은 로시(Rossi et al.)의 문헌들 (Polymer Int. 2009, 58, p. 267; 및 Silicon, 2010, 2, p. 201 )에 제시된 것과 같이, 0.8 M의 LiBOB 염이 실란 폴리메테르에 용해되었을 때 실온에서  $0.89 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  이고, 0.8 M의 LiBOB가 실록산 폴리메테르에 용해되었을 때 실온에서  $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  이다.

[0036] 하나의 구체예에서, 본 발명은 신규한 실리콘 폴리메테르 용매의 선택에 의한  $\text{LiPF}_6$  염의 낮은 용해도의 문제를 해결한다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 폴리메테르 용매는 실리콘 폴리메테르에 결합된 적어도 하나의 에폭시 기(예를 들어, 글리시딜 기) 를 함유한다. 하나의 구체예에서, 그러한 조성물이 전해질 용매로서 활용되고,  $\text{LiPF}_6$  용해도는 에폭시 실리콘 폴리메테르 용매 내에서 약 2 M 까지 증가한다. 에폭시 폴리메테르의 두 실란 및 실록산 형태들(versions) 모두 본 발명의 범위 내에 있고 발명의 상세한 설명에서 논의된다. 에폭시 폴리메테르(일반식 (IV))의 실란 형태에서, 1.25 M의  $\text{LiPF}_6$  가 일반식 (IV) 에 기초한 전해질 용매 내에 용해되었을 때, 증가된 용해도의 결과로 이온전도성이 실온에서 약  $1.15 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  이었다. 하기 일반식(V)에 기초한 전해질 용매에 관하여, 1 M의  $\text{LiPF}_6$  가 용해되었을 때 실온에서 이온전도성이  $0.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  인 것으로 측정되었다.

[0037] 어떠한 이론에 의해 제한됨 없이, 본 발명의 하나의 구체예에서, 실리콘(예를 들어, 실란 화합물 또는 실록산 화합물)에 있는 글리시딜 관능(예를 들어, 에폭시 기)이 용매에 존재하는 흔적 량(trace amounts)의 물을 소거한다(scavenge). 상기 글리시딜 기는 또한  $\text{LiPF}_6$  와 물의 반응으로 형성될 수 있는 불화수소(HF)의 적어도 그 일부를 소거하여, 다양한 성능 기준(performance criteria)을 개선하며, 그 비한정적인 예로 리튬 이온 배터리의 사이클 수명(cycle life) 개선 및 저장 수명 개선 등이 있다.

[0038] 하나의 구체예에서, 본 발명의 규소-함유 폴리메테르는 하기 구조식으로 표현되는 실란 및/또는 실록산 조성물이다:



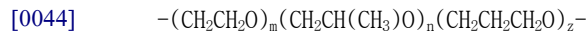
[0040] 위에서,  $\text{M}^1$  이  $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{SiO}_{1/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 1가의 유기 라디칼인  $\text{M}'$  에서 선택되고;  $\text{M}^2$  가  $\text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6 \text{SiO}_{1/2}$  에서 선택되며; D 가  $\text{R}^7 \text{R}^8 \text{SiO}_{2/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 2가의 유기 라디칼인  $\text{D}'$  에서 선택되고;  $\text{D}^2$  가  $\text{R}^9 \text{R}^{10} \text{SiO}_{2/2}$  에서 선택되며;  $\text{T}^1$  이  $\text{R}^{11} \text{SiO}_{3/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 3가의 유기 라디칼인  $\text{T}$  에서 선택되고;  $\text{T}^2$  가  $\text{R}^{13} \text{SiO}_{3/2}$  에서 선택되며; Q 가  $\text{SiO}_{4/2}$  또는 하나 이상의 헤테로원자 O, N 및/또는 S 를 함유하는 4가의 유기 라디칼인  $\text{Q}'$  에서 선택되며; a, b, c, d, e, f, 및 g 가 영(0) 또는 양의 정수에서 독립적으로 선택되는 것이되, 단  $0 < a+b+c+d+e+f+g < 50$  이고  $b+d+f+g > 0$  이다.

[0041]  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$  및  $\text{R}^{14}$  에 관하여, 이들 각각이 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 라디칼; 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 1가의 탄화수소 헤테로원자-함유 라디칼(여기서, 하나 이상의 헤테로원자는 1종 이상의 할로젠, O, N, 또는 이들의 2 이상의 조합으로부터 선택됨); 또는 1가의 폴리알킬렌 옥사이드 잔기(polyalkylene oxide residuals)에서 독립적으로 선택된다.

[0042]  $\text{R}^4, \text{R}^9$  및  $\text{R}^{13}$  에 관하여, 이들 각각이 옥시란 모이어티를 함유하는 1가의 라디칼에서 독립적으로 선택되는 것

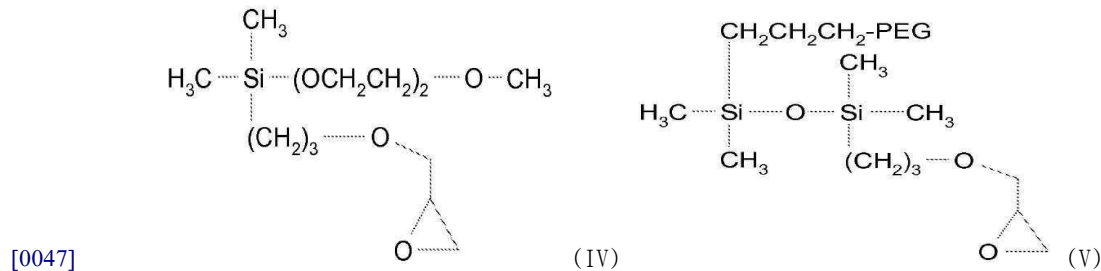
이되,  $R^4$ ,  $R^9$  및  $R^{13}$  의 어느 것도 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유하지 않는 경우,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $M'$ ,  $D'$ ,  $T'$  또는  $Q'$  중 적어도 하나가 폴리알킬렌 옥사이드 잔기를 함유한다.

[0043] 하나의 구체예에서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드가 하기 구조식에 의해 표현되는 기에서 선택되는, 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물이다:



[0045] 위에서,  $m$  이 양의 정수이고,  $n$  및  $z$ 는 독립적으로 영(0) 또는 양의 정수이되, 단  $0 < m+n+z < 20$  이다.

[0046] 다른 구체예에서, 본 발명의 규소-함유 폴리에테르 전해질 용매 조성물이 하기 일반식 (IV) 및/또는 (V) 에 의해 표현되는 실란 및/또는 실록산 조성물이다:



[0048] 상기 구체예에서, 일반식 (IV) 및/또는 (V) 에 의한 화합물은 다양한 리튬 염 (예를 들어,  $LiPF_6$ ,  $LiBOB$  및/또는  $LiTFSI$ )을 선행 기술의 전해질 용매들에서는 불가능 정도로 용해시킬 수 있다. 일반식 (V)의 화합물에 관하여, 상기 화합물의 PEG 부분은 하나의 구체예에서,  $-(OCH_2CH_2)_4OCH_3$  이다. 그러나, 일반식 (V)의 화합물은 그것에 의해 한정되지 않는다. 오히려, 적절한 수의 반복 유닛들이 얼마든지 일반식 (V)의 화합물의 PEG 부분에 포함될 수 있다.

[0049] 하나의 구체예에서, 본 발명에 의한 규소-함유 전해질 용매가 리튬 염 (예를 들어,  $LiPF_6$ ,  $LiBOB$  및/또는  $LiTFSI$ )을 약 2 M 농도까지, 약 1.9M 농도까지, 약 1.8 M 농도까지, 약 1.7M 농도까지, 약 1.6 M 농도까지, 약 1.5M 농도까지, 약 1.4 M 농도까지, 약 1.3M 농도까지, 약 1.2 M 농도까지, 약 1.1 M 농도까지, 또는 심지어 약 1 M 농도까지 용해할 수 있다. 본 발명의 상세한 설명 및 청구항들에서, 제시되는 개별적인 범위의 한계치들은 조합되어 한정된 범위를 형성할 수 있고, 및/또는 여기서 제시하지 않은 추가 범위들을 형성할 수 있다.

[0050] 하나의 구체예에서, 본 발명의 규소-계 조성물이 다양한 리튬 염을 위한 전해질 용매이고 실온에서 {예를 들어, 표준 압력 및 약 25°C에서} 약 0.5 mS/cm 보다 큰, 또는 심지어 약 1 mS/cm 보다 큰 이온 전도성을 제공한다. 본 발명의 전해질 용매 조성물과 함께 사용되는 용도로서 적절한 리튬 염은  $LiClO_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiN(SO_2CF_3)_2$ ,  $LiTFSI$ ,  $LiBOB$ , 또는 이들의 2이상 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 당 분야의 기술자에게 알려진 바와 같이, 알려진 기타 적절한 리튬 염이 본 발명의 하나 이상의 규소-계 전해질 용매 조성물에 적어도 약 0.5 M, 또는 적어도 약 0.75 M, 또는 심지어 적어도 약 1 M의 정도로 용해되는 한, 이러한 리튬 염이 본 발명의 하나 이상의 규소-계 전해질 용매 조성물과 함께 사용될 수 있다. 여기서 뿐만 아니라, 본 발명의 상세한 설명 및 청구항들에서, 제시되는 개별적인 범위의 한계치들은 조합되어 한정된 범위를 형성할 수 있고, 및/또는 여기서 제시하지 않은 추가 범위들을 형성할 수 있다.

[0051] 하나의 구체예에서, 본 발명의 규소-계 전해질 용매 조성물이, 하나 이상 알킬 카보네이트 화합물의 사용 없이도, 하나 이상 적절한 리튬 염을 가용화할 수 있다. 따라서, 이 구체예에서, 본 발명의 하나 이상 규소-계 전해질 용매 조성물과 하나 이상 리튬 염의 혼합물은 1종 이상 알킬 카보네이트의 프리이다. 여기서 "~의 프리(free of)"라는 용어는 본 발명의 하나 이상 규소-계 전해질 용매 조성물과 하나 이상 리튬 염의 혼합물이, 하나 이상 알킬 카보네이트를 존재하는 상기 규소-계 전해질 용매 조성물과 상기 리튬 염의 전체 중량기준으로 5 중량% 보다 적게, 또는 3 중량% 보다 적게, 또는 1.5 중량% 보다 적게, 또는 1 중량% 보다 적게, 또는 0.5 중량% 보다 적게, 또는 0.1 중량% 보다 적게, 또는 0.01 중량% 보다 적게, 또는 0.001 중량% 보다 적게 함유하거나, 또는 심지어 전혀 함유하지 않는 것(예를 들어, 0 중량%)을 의미한다. 여기서 뿐만 아니라, 발명의 상세한 설명 및 청구항들 어느 곳에서 제시되는 개별적인 범위의 한계치들은 조합되어 한정된 범위를 형성할 수 있고, 및/또는 제시하지 않은 추가 범위들을 형성할 수 있다.

[0052]

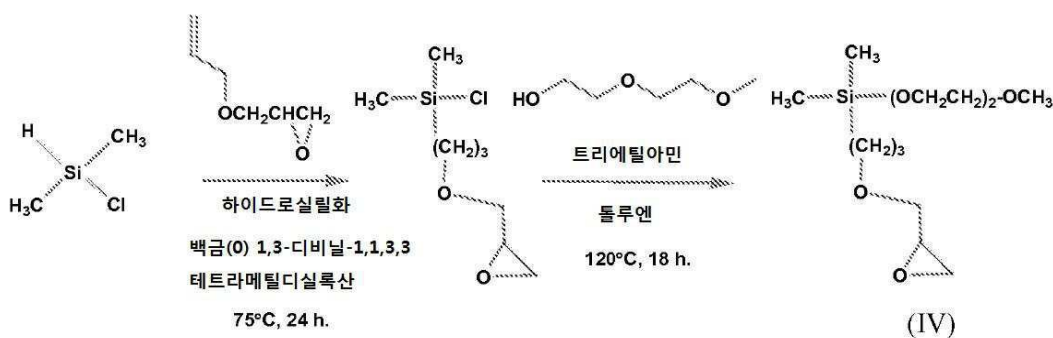
또 하나의 구체예에서, 본 발명은 하나 이상 실리콘 에폭시 폴리에테르 용매와 하나 이상 알킬 카보네이트 용매의 블렌드에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 실리콘 에폭시 폴리에테르 용매의 이온 전도성을 더 향상시키기 위하여 상기한 블렌드를 조제할 수 있다. 하나의 구체예에서, 약 90 부피%의 본 발명의 하나 이상의 실란 에폭시 폴리에테르를 포함하여 구성되는 블렌드가 약 10 부피%의 하나 이상의 알킬 카보네이트 용매와 블렌딩된다. 하나의 예시에서, 90 부피%의 실란 에폭시 폴리에테르가 10 부피%의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1 대 1 혼합물과 블렌딩된다. 이 혼합물에 이후 1 M의  $\text{LiPF}_6$ 을 사용하는 이온전도성 측정이 행해졌다. 또 하나의 구체예에서, 약 80 부피%의 본 발명의 하나 이상의 실란 에폭시 폴리에테르가 20 부피%의 하나 이상 알킬 카보네이트 용매와 블렌딩된다. 하나의 실시예에서, 80 부피%의 실란 에폭시 폴리에테르가 20 부피%의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 일대일 혼합물과 블렌딩된다. 이 혼합물에 이후 1 M의  $\text{LiPF}_6$ 를 사용하는 이온전도성 측정이 행해졌다. 다른 구체예에서, 90 부피%의 실란 에폭시 폴리에테르가 10 부피%의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 일대일 혼합물과 블렌딩된다. 이 혼합물은 이후 1 M의  $\text{LiTFSI}$ 를 사용하는 이온전도성 측정이 행해졌다. 또 다른 구체예에서, 약 80 부피%의 본 발명의 하나 이상의 실란 에폭시 폴리에테르가 20 부피%의 하나 이상의 알킬 카보네이트 용매와 블렌딩된다. 하나의 실시예에서, 80 부피%의 실란 에폭시 폴리에테르가 20 부피%의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1 대 1 혼합물과 블렌딩된다. 이 혼합물은 이후 1 M의  $\text{LiTFSI}$ 를 사용하는 이온전도성 측정이 행해졌다.

[0053]

위에서 제시된 것과 같이, 하나의 구체예에서 본 발명은 본 발명의 하나 이상의 실란 및/또는 실록산 조성물과 하나 이상의 알킬 카보네이트 용매의 블렌드에 관한 것이다. 하나의 구체예에서, 상기한 블렌드 중에, 본 발명의 하나 이상의 실란 및/또는 실록산 조성물의 양은 적어도 약 90 부피%, 적어도 약 80 부피%, 적어도 약 60 부피%, 적어도 약 70 부피%, 적어도 약 60 부피%, 또는 심지어 50 부피%이고, 그 나머지는 상기한 하나 이상의 알킬 카보네이트 용매이다. 적절한 알킬 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지 않는다. 하나의 구체예에서, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합물이 사용되는 경우, 에틸렌 카보네이트 대 디메틸 카보네이트의 비율은 부피 기준으로 약 95:5 내지 약 5:95 범위 중의 어느 비율도 가능하다. 하나의 구체예에서, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1:1 혼합물이 본 발명에 의한 블렌드의 알킬 카보네이트 부분으로 사용된다. 여기서 뿐만 아니라, 발명의 상세한 설명 및 청구항들 어느 곳에서 제시되는 개별적인 범위의 한계치들은 조합되어 한정된 범위를 형성할 수 있고, 및/또는 제시하지 않은 추가 범위들을 형성할 수 있다.

[0054]

상기 일반식들 (IV) 및 (V)의 화합물들의 합성을 위한 대표적인 합성 경로가 아래에서 논의되나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 일반식 (IV)의 화합물이 하기 반응에 의해 합성될 수 있다:



[0055]

[0056]

반응식 1 - 식(V)의 합성

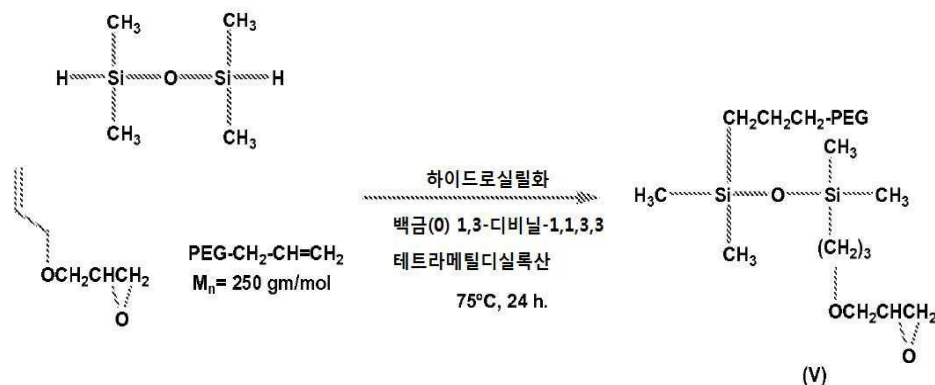
[0057]

3-목 둥근 바닥 플라스크 내에서 클로로디메틸실란 (15.0 그램, 0.159 몰) 및 알릴 글리시딜 에테르 (19.10 그램, 0.167 몰)를 50 mL의 THF에 용해시켰다. 여기에 백금 촉매 [백금(0) 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산]를 첨가하였고, 상기 반응을 질소 분위기 하 75°C에서 24 시간 동안 진행시켜서, 글리시딜 에테르 모이어티가 달린(append) 생성물을 얻었다. 반응의 24 시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였고, 톨루엔 내의 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (19.1 그램, 0.158 몰), 트리에틸아민 (16.08 그램, 0.158 몰)의 혼합물을 적하식으로 첨가하였고, 이 혼합물을 120°C에서 18 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 후, 침전된 고형물을 여과해 걸러냈고, 헥산을 새로 첨가하였다. 상기 고형물을 여과했고, 진공 하에서 용매를 제거했다. 반응식 1의 반응 생성물의 NMR 분석은 일반식 (IV)의 화합물의 생성을 확인해 주었다. 미량의 반응물들, 즉, 알릴 글리시딜 에테르



르 및 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르의 존재 또한 NMR 스펙트럼으로부터 명백하였다.

상기 일반식 (V)의 화합물이 하기 반응에 의해 합성될 수 있다.



반응식 2 - 식(V)의 합성

3-목 둥근 바닥 플라스크 내에서, 테트라메틸 디실록산다하이드라이드 (20 그램, 0.149 몰) 알릴 글리시딜 에테르 (16.98 그램, 0.164 몰) 및 알릴 메톡시 폴리에테르 (M<sub>n</sub> = 250 그램/몰 - 37.25 그램, 0.149 몰)를 결합하였다. 여기에 백금 촉매 [백금(0) 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산]를 첨가하였고, 상기 반응을 질소 분위기 하 75°C에서 24 시간동안 가열하여, 일반식 (V)의 화합물을 얻었다. 반응식 2의 반응 생성물의 NMR 분석은 일반식 (V)의 화합물의 생성을 확인해 주었다. 미량의 반응물들, 즉, 알릴 글리시딜 에테르 및 알릴 메톡시 폴리에테르의 존재 또한 스펙트럼으로부터 명백하였다.

이온전도성 측정:

LiPF<sub>6</sub> 염이 일반식 (IV)의 화합물과 일반식 (V)의 화합물에 서로 다른 농도로 용해되어 있고, 상기 일반식 (IV)의 화합물과 일반식 (V)의 화합물은 서로 다른 농도에서 용매로 작용하고 있으며, 이는 하기 표 1에 구체적으로 제시되어 있다. 본 명세서에 포함된 모든 실시예들에서 얻은 용액들의 이온 전도성 값들이 하기 표 1 내지 표 3에 제시되어 있다.

표 1 - LiPF<sub>6</sub>를 사용한 이온전도성 측정값들

표 1

용매	이온전도성(mS/cm)	온도(°C)
일반식 (IV) - 1.00 M	1.01	24.6
일반식 (IV) - 1.25 M	1.15	25.0
일반식 (IV) - 1.50 M	1.10	25.1
일반식 (V) - 1.00 M	0.60	27.1

이와 유사하게, 일반식 (IV)의 화합물에 서로 다른 농도의 LiTFSI를 사용하여 이온전도성 값을 측정한다. 여기서, 일반식 (IV)의 화합물은 하기 표 2에 구체적으로 나타낸 다양한 농도들의 LiTFSI을 위한 용매로 작용한다.

표 2 - LiTFSI를 사용한 이온전도성 측정값들

표 2

용매	이온전도성(mS/cm)	온도(°C)
일반식 (IV) - 0.8 M	1.35	25.0
일반식 (IV) - 1.0 M	1.40	25.0
일반식 (IV) - 1.25 M	1.27	25.0

에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 1 : 1 혼합물과 일반식 (IV)의 화합물을 사용해 준비한 용

매 블렌드에  $\text{LiPF}_6$  를 용해시킨 1 M 용액의 이온전도성 값들이 하기 표3에 제시되어있다. 하나의 구체예에서, 90 부피%의 일반식 (IV)의 화합물을 10 부피%의 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 일대일 혼합물과 블렌딩한다. 또 하나의 구체예에서, 약 80 부피%의 일반식 (IV)의 화합물을 20 부피%의 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 일대일 혼합물과 블렌딩한다. 이후, 상기 설명된 것에 의해 생성된 용액들의 이온 전도성 값들을 측정한다. 측정 치들은 표3에 제시되어 있다.

[0070] 표 3 - 블렌딩된 용매들 내에서  $\text{LiPF}_6$  를 사용한 이온전도성 측정값들

표 3

[0071]

1M $\text{LiPF}_6$ 를 위한 용매 블렌드	이온전도성(mS/cm)	온도(℃)
90% 일반식 (IV)의 화합물 / 10% 의 1:1 EC/DMC	1.7	26.0
80% 일반식 (IV)의 화합물 / 20% 의 1:1 EC/DMC	2.5	26.0

[0072]

또한, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 1 : 1 혼합물과 일반식 (IV)의 화합물을 사용해 준비한 용매 블렌드에  $\text{LiTFSI}$ 를 용해시킨 1 M 용액의 이온전도성 값들을 하기 표 4에 나타내었다. 하나의 구체예에서, 90 부피%의 일반식 (IV)의 화합물을 10 부피%의 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 일대일 혼합물과 블렌딩 하였다. 또 하나의 구체예에서, 약 80 부피%의 일반식 (IV)의 화합물을 20 부피%의 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 1 대 1 혼합물과 블렌딩 하였다. 이후, 상기 설명된 것에 의해 생성된 용액들의 이온 전도성 값들을 측정하였다. 측정 결과값들을 표4에 나타내었다.

[0073] 표 4 - 블렌딩된 용매들 내에서  $\text{LiTFSI}$ 를 사용한 이온전도성 측정값들

표 4

[0074]

1M $\text{LiTFSI}$ 를 위한 용매 블렌드	이온전도성(mS/cm)	온도(℃)
90% 일반식 (IV)의 화합물 / 10% 의 1:1 EC/DMC	2.1	26.0
80% 일반식 (IV)의 화합물 / 20% 의 1:1 EC/DMC	3.1	26.0

[0075]

따라서, 상기 표1 내지 표4에 나타난 데이터에서 보여지듯이, 본 발명의 규소-계 전해질 용매 조성물이 실온에서 다양한 농도들에서 필요한(desirable) 이온 전도성을 만들어 낸다. 위의 견지에서 볼 때, 본 발명의 화합물이, 하나의 구체예에서, 리튬 이온 배터리, 전기화학 슈퍼-캐패시터(울트라-캐패시터), 리튬 이온 캐패시터, 등 내에서 전해질 용매로서의 사용에 적합하다.

[0076]

위에서 특허법에 따라 최적의 모드 및 특정 구체예들을 제시하였지만, 그 구체적인 내용들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니며, 본 발명의 바람직한 예들을 제시한 것이다. 통상의 기술자는 첨부된 특허청구범위에 의해 정의된, 본 발명의 정신과 범위 내에서 많은 다른 구체예를 생각해낼 수 있을 것이다.