



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월14일
(11) 등록번호 10-2780193
(24) 등록일자 2025년03월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01G 11/06 (2023.01)
H01G 11/60 (2013.01) H01G 11/64 (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01G 11/06 (2023.08)
- (21) 출원번호 10-2020-7016599
- (22) 출원일자(국제) 2018년12월11일
심사청구일자 2021년12월08일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월10일
- (65) 공개번호 10-2020-0096773
- (43) 공개일자 2020년08월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/084385
- (87) 국제공개번호 WO 2019/115541
국제공개일자 2019년06월20일
- (30) 우선권주장
17206915.5 2017년12월13일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020170000903 A
- (73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎬 38
- (72) 발명자
멘데츠 아구델로 마누엘 알레안드로
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보슈-스트라쎬 38
헥커 요하네스 다비드
독일 67056 루트비히스하펜 카를-보슈-스트라쎬 38
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

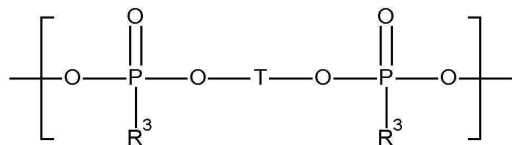
심사관 : 박희정

(54) 발명의 명칭 **올리고머 실릴 에스터 포스포네이트를 포함하는 전해질 조성물**

(57) 요약

- (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;
 - (ii) 하나 이상의 전도성 염;
 - (iii) 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트; 및
 - (iv) 임의적으로, 하나 이상의 첨가제
- 를 함유하는 전해질 조성물:

[화학식 I]

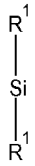


상기 식에서,

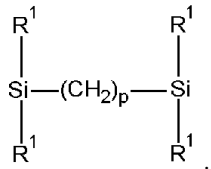
T는 하기 화학식 Ia 및 Ib로부터 선택된다:

[화학식 Ia]

(뒷면에 계속)



[화학식 Ib]



(52) CPC특허분류

H01G 11/60 (2013.01)

H01G 11/64 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

명세서

청구범위

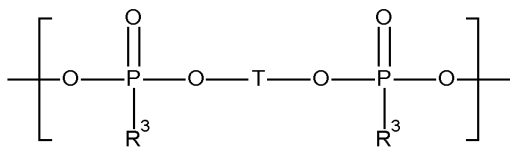
청구항 1

- (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;
- (ii) 하나 이상의 전도성 염;
- (iii) 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트; 및
- (iv) 임의적으로, 중합체, 막 형성 첨가제, 난연제, 과충전 첨가제, 습윤제, HF 및/또는 H₂O 소거제, LiPF₆ 염을 위한 안정화제, 이온 용매화 개선제, 부식 억제제, 및 젤화제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제

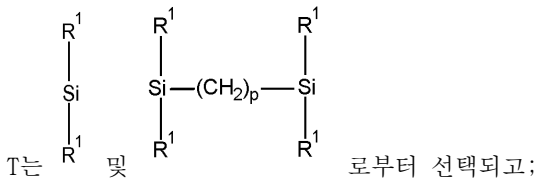
를 함유하는 전해질 조성물로서,

상기 중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 나피온(Nafion), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리부타다이엔, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리티오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 전해질 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,



p는 0 내지 6의 정수이고, (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고, (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있고;

R¹은 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, R⁴, OR⁴, OSi(R⁵)₃, OSi(OR⁴)₃ 및 OP(O)(OR⁴)R⁵로부터 선택되고;

R⁴는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고;

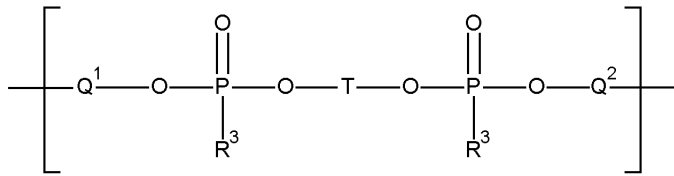
R³ 및 R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

실릴 에스터 포스포네이트가 하기 화학식 II의 구조를 갖는, 전해질 조성물:

[화학식 II]

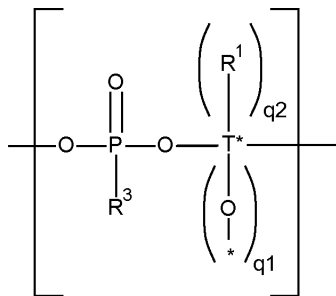


상기 식에서,

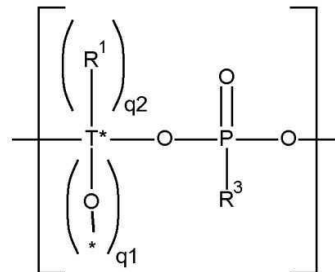
Q¹은 화학결합, 또는 하나 이상의 하기 화학식 II.1의 단량체 단위를 갖는 단량체 기 또는 올리고머 기이고;

Q²는 화학결합, 또는 하나 이상의 하기 화학식 II.2의 단량체 단위를 갖는 단량체 기 또는 올리고머 기이고;

[화학식 II.1]



[화학식 II.2]



상기 식에서,

T*은 독립적으로 각각의 경우 Si 또는 Si-(CH₂)_p-Si이되, p는 0 내지 6의 정수이고, (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 0로 대체될 수 있고, (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있고;

T*이 Si인 경우, q¹은 0 내지 2의 정수이고, q²는 0 내지 2의 정수이고, q¹과 q²의 합은 2이고, T*이 Si-(CH₂)_p-Si인 경우, q¹은 0 내지 4의 정수이고, q²는 0 내지 4의 정수이고, q¹과 q²의 합은 4이고;

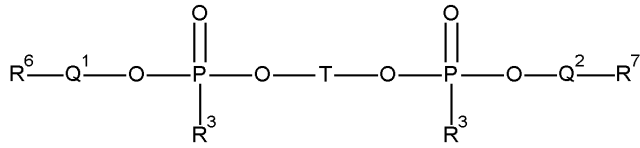
*은 분지에 의한 실릴 에스터 포스포네이트 골격의 연장이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

실릴 에스터 포스포네이트가 하기 화학식 III의 구조를 갖는, 전해질 조성물:

[화학식 III]



상기 식에서,

R^6 및 R^7 은 독립적으로 R^8 , $Si(OR^8)_3$ 및 $Si(R^9)_3$ 으로부터 선택되고;

R^8 은 독립적으로 각각의 경우 C_1-C_{10} 알킬, C_3-C_7 (헤테로)사이클로알킬, C_2-C_{10} 알켄일, C_2-C_{10} 알킨일, C_5-C_7 (헤테로)아릴 및 C_6-C_{13} (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, O 원자 또는 Si 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH_2 기는 O로 대체될 수 있고;

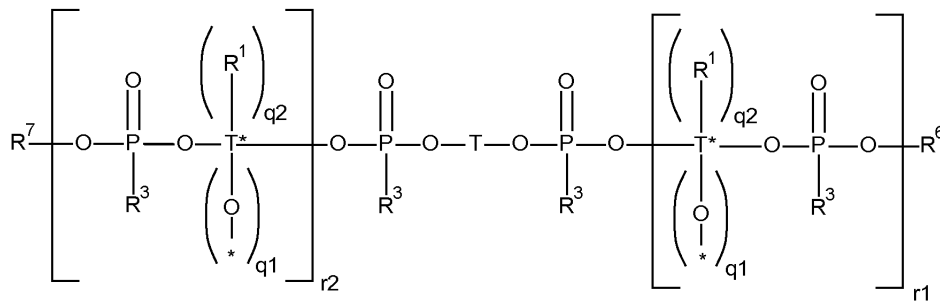
R^9 는 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, C_1-C_{10} 알킬, C_3-C_7 (헤테로)사이클로알킬, C_2-C_{10} 알켄일, C_2-C_{10} 알킨일, C_5-C_7 (헤테로)아릴 및 C_6-C_{13} (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH_2 기는 O로 대체될 수 있다.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

실릴 에스터 포스포네이트가 하기 화학식 IV의 구조를 갖는, 전해질 조성물:

[화학식 IV]



상기 식에서,

r^1 및 r^2 는 독립적으로 0 내지 300의 정수이다.

청구항 5

제3항에 있어서,

R^6 및 R^7 이 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬, $Si(OC_1-C_{10} 알킬)_3$ 및 $Si(R^9)_3$ 으로부터 선택되며, R^9 가 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl 및 C_1-C_{10} 알킬로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

R¹이 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, C₁-C₁₀ 알킬 및 OC₁-C₁₀ 알킬로부터 선택되며, 상기 알킬이 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬의 하나 이상의 CH₂ 기가 O로 대체될 수 있는, 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

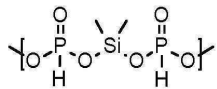
R³이 독립적으로 각각의 경우 H 및 C₁-C₁₀ 알킬로부터 선택되며, 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬의 하나 이상의 CH₂ 기가 O로 대체될 수 있는, 전해질 조성물.

청구항 8

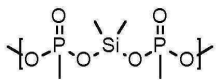
제1항에 있어서,

화학식 I의 구조가

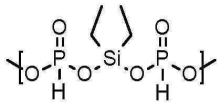
[화학식 I.1]



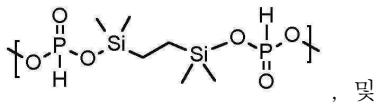
[화학식 I.2]



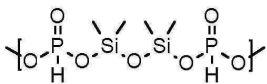
[화학식 I.3]



[화학식 I.4]



[화학식 I.5]



로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

비양성자성 유기 용매(i)가 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 유기 카보네이트, 불화된 및 비불화된 에터 및 폴리에터, 불화된 및 비불화된 고리 에터, 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 아세탈 및 케탈, 불화된 및 비불화된 오르쏘카복실산 에스터, 카복실산의 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 에스터 및 다이에스터, 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 설포, 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 니트릴 및 다이니트릴, 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 포스페이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

하나 이상의 비양성자성 유기 용매(i)가 불화된 및 비불화된 에터 및 폴리에터, 불화된 및 비불화된 고리 및 비고리 유기 카보네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

하나 이상의 전도성 염(ii)이 리튬 염으로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 실릴 에스터 포스포네이트를 함유하는, 전해질 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

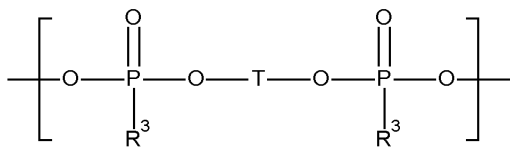
리튬 배터리, 이중 층 커패시터 또는 리튬 이온 커패시터인 전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트를 포함하는 전해질 조성물, 상기 전해질 조성물 중 하기 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트의 전기화학 전지를 위한 용도, 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다:

[0002] [화학식 I]



[0003]

[0004] 상기 식에서, R³ 및 T는 후술되는 바와 같다.

배경 기술

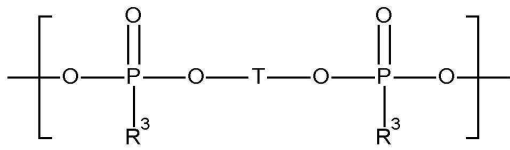
[0005] 전기 에너지를 저장하는 것은 여전히 증가하고 있는 관심의 대상이다. 전기 에너지의 효율적인 저장은 전기 에너지가 유리할 때 생성되고 필요할 때 사용되도록 할 수 있다. 2차 전기화학 전지는 화학 에너지에서 전기 에너지로의 가역적 전환 및 그 역도 마찬가지로 때문에(재충전성), 이러한 목적에 매우 적합하다. 2차 리튬 배터리는 리튬 이온의 작은 원자량으로 인해 높은 에너지 밀도와 비에너지를 제공하고 다른 배터리 시스템에 비해 높은 전지 전압(일반적으로 3 내지 5 V)이 수득될 수 있기 때문에, 에너지 저장용으로 특히 관심을 받고 있다. 이러한 이유로, 상기 시스템은 수많은 휴대용 전자제품, 예컨대 휴대전화, 랩탑 컴퓨터, 소형-카메라 등의 전원으로 널리 사용되게 되었다.

- [0006] 2차 리튬 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서, 유기 카보네이트, 에터, 에스터 및 이온성 액체는 전도성 염을 용매화시키기 위해 충분히 극성인 용매로서 사용된다. 최신식 리튬 이온 배터리는 일반적으로, 단일 용매가 아니라, 상이한 유기 비양성자성 용매들의 용매 혼합물을 포함한다.
- [0007] 용매 및 전도성 염 이외에, 전해질 조성물은 일반적으로, 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지의 특정 특성을 개선하기 위한 추가의 첨가제를 함유한다. 통상적인 첨가제는 예를 들어 난연제, 과충전 보호 첨가제, 및 제1 충전/방전 사이클 동안 전극 표면 상에서 반응하여 전극 상에 막을 형성하는 막 형성 첨가제이다. 전해질 조성물에 사용하기 위한 상이한 Si-함유 및/또는 P-함유 첨가제가 공지되어 있다.
- [0008] US 8,734,668 B2에는 헤테로원자, 예컨대 B, Al, P, S, F, Cl, Br 및 I를 추가로 함유할 수 있는 규소-함유 화합물을 포함하는 전해질 조성물이 기재되어 있다.
- [0009] EP 2,573,854 A1에는 고온 환경에서 배터리 저항 증가 및 배터리 성능 열화를 억제하기 위해 실릴 에스터 기-함유 포스폰산 유도체를 포함하는 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 전해질 조성물이 개시되어 있다.
- [0010] US 2013/0164604 A1에는 리튬 이온 배터리를 위한 전해질 조성물 중 첨가제로서 포스파이트 에스터, 포스포네이트 에스터 및 비스포스포네이트 에스터의 용도가 언급되어 있다.
- [0011] 리튬 배터리의 성능을 향상시키기 위해, 신규한 환원전극 활성 물질이 사용된다. 이러한 환원전극 활성 물질은 더 높은 비에너지 및/또는 더 높은 작동 전압을 가진다. 상기 환원전극 활성 물질의 예는 고에너지 NCM(Ni, Co 및 Mn)의 리튬화된 혼합된 옥사이드, 이른바 HE-NCM), 추가적인 금속을 함유하는 층 구조를 갖는 고전압 망간 스피넬, 및 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드(NCA로도 지칭됨)이다. 이들 환원전극 활성 물질 중 몇몇의 경우, 목적하는 높은 비에너지를 획득하기 위해서는 충전 동안 높은 컷오프(cut-off) 전압을 사용해야 한다. 상기 환원전극 활성 물질은 예를 들어 높은 전압에 대한 안정성, O₂ 방출, 금속 용해를 야기하는 전이 금속 양이온의 용매화, 저장시 기체 발생 등과 관련하여, 전해질 조성물에 대해 새로운 요건을 가진다.
- [0012] 전기화학 전지의 성능, 특히 높은 용량 보전율(retention), 우수한 장기적 성능, 높은 안전성, 적은 기체 발생, 및 감소된 임피던스 구축(build-up)과 관련하여, 전술된 환원전극 물질을 포함하는 전기화학 전지의 성능을 개선할 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

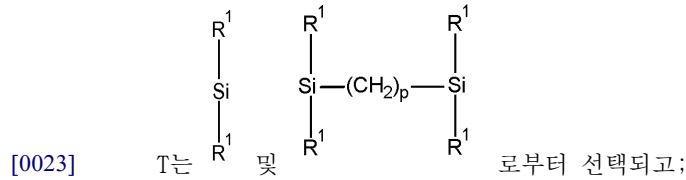
- [0013] 본 발명의 목적은 예컨대 높은 용량 보전율, 우수한 장기 성능, 높은 안전성, 적은 기체 발생, 및 감소된 임피던스 구축과 관련하여, 전기화학 전지의 성능 및 안전성을 개선하기 위해 전기화학 전지에 사용되는 첨가제를 제공하는 것이다. 특히, 높은 비에너지 및/또는 높은 작동 전압을 갖는 환원전극 활성 물질을 포함하는 전기화학 전지의 성능을 개선하는 첨가제를 제공하여야 한다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 용량 보전율, 우수한 장기적 성능 및 높은 안전성을 갖는 전기화학 전지를 제공하는 전기화학 전지용 전해질 조성물을 제공하는 것이다. 특히, 높은 비에너지 및/또는 높은 작동 전압을 갖는 환원전극 활성 물질과 함께 사용하기 위한 전해질 조성물이 제공되어야 한다. 또한, 본 발명의 목적은 높은 용량 보전율, 우수한 장기적 성능, 높은 안전성, 적은 기체 발생, 및 감소된 임피던스 구축을 나타내는 전기화학 전지를 제공하는 것이다.
- [0014] 따라서,
- [0015] (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;
- [0016] (ii) 하나 이상의 전도성 염;
- [0017] (iii) 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트; 및
- [0018] (iv) 임의적으로, 하나 이상의 첨가제
- [0019] 를 함유하는 전해질 조성물이 제시된다:

[0020] [화학식 I]



[0021]

[0022] 상기 식에서,



[0024] p는 0 내지 6의 정수이고, (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고, (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있고;

[0025] R¹은 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, R⁴, OR⁴, OSi(R⁵)₃, OSi(OR⁴)₃ 및 OP(O)(OR⁴)R⁵로부터 선택되고;

[0026] R⁴는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고;

[0027] R³ 및 R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있다.

[0028] 또한, 화학식 I의 단위를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트의 전기화학 전지에서 용도(예컨대 전기화학 전지를 위한 전해질 조성물 중 첨가제로서의 용도) 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지가 제시된다. 본 발명에 따른 전기화학 전지는 고온에서의 저장 동안 우수한 용량 보전을, 우수한 장기적 성능, 감소된 전기 저항 및 적은 기체 발생을 나타낸다. 화학식 I의 단위를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 제조, 저장 및 전기화학 전지 사용 동안 조건하에 비휘발성이고, 이는 상기 전해질 조성물의 취급 및 저장을 용이하게 한다.

[0029] 본 발명은 하기 더 상세히 기재된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 화학적 견지에서, 전해질 조성물은 자유 이온을 포함하여 결과적으로 전기 전도성인 임의의 조성물이다. 전해질 조성물은 전기화학 전지에서 발생하는 전기화학적 반응에 참여하는 이온을 전달하는 매질로서 기능한다. 리튬 배터리의 경우, 전기화학적 반응에 참여하는 이온은 일반적으로 리튬 이온이다. 가장 통상적인 전해질 조성물은 이온성 용액이지만, 용융 전해질 조성물 및 고체 전해질 조성물이 마찬가지로 가능하다. 따라서, 본 발명의 전해질 조성물은 주로, 용해된 및/또는 용융된 상태로 존재하는 하나 이상의 성분의 존재로 인해 전기 전도성 매질이다(즉 이온 화학종의 이동에 의해 전기 전도도가 지원됨). 액체 또는 겔 전해질 조성물에서, 전도성 염은 일반적으로 하나 이상의 비양성자성 유기 용매에 용매화된다.

[0031] 상기 전해질 조성물은 하나 이상의 비양성자성 유기 용매(i)를 함유한다. 상기 하나 이상의 비양성자성 유기 용매는 임의적으로 불화된 비양성자성 유기 용매, 즉 불화된 및 비-불화된 비양성자성 유기 용매로부터 선택될 수 있다. 상기 전해질 조성물은 불화된 및 비-불화된 비양성자성 유기 용매의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0032] 상기 비양성자성 유기 용매는 바람직하게는 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 유기 카보네이트, 임의적으로 불

화된 에터 및 폴리에터, 임의적으로 불화된 고리 에터, 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 아세탈 및 케탈, 임의적으로 불화된 오르쏘카복실산 에스터, 카복실산의 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 에스터 및 다이에스터, 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 설펜, 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 니트릴 및 다이니트릴, 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 포스페이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0033] 임의적으로 불화된 고리 카보네이트의 예는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)(이때, 하나 이상의 H는 F 및/또는 C₁ 내지 C₄ 알킬 기로 치환될 수 있음), 예컨대 4-메틸 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 및 시스- 및 트랜스-다이플루오로에틸렌 카보네이트이다. 바람직한 임의적으로 불화된 고리 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트, 특히 에틸렌 카보네이트이다.

[0034] 임의적으로 불화된 비고리 카보네이트의 예는 다이-C₁-C₁₀-알킬카보네이트이고, 이때 각각의 알킬 기는 서로 독립적으로 선택되고, 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₄-알킬카보네이트가 바람직하다. 그 예는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 2,2,2-트라이플루오로에틸 메틸 카보네이트(TFEMC), 다이메틸 카보네이트(DMC), 트라이플루오로메틸 메틸 카보네이트(TFMMC), 및 메틸프로필 카보네이트이다. 바람직한 비고리 카보네이트는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 다이메틸 카보네이트(DMC)이다.

[0035] 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 전해질 조성물은 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 중량비의 임의적으로 불화된 비고리 유기 카보네이트와 고리 유기 카보네이트의 혼합물을 함유한다.

[0036] 임의적으로 불화된 비고리 에터 및 폴리에터의 예는 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₁₀-알킬에터, 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터, 임의적으로 불화된 폴리에터, 및 화학식 R'-(O-CF₂H_{2-r})_q-R"의 불화된 에터이고, 이때 R'은 C₁-C₁₀ 알킬 기 또는 C₃-C₁₀ 사이클로알킬 기이고, 여기서 알킬 및/또는 사이클로알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환되고; R"은 H, F, C₁-C₁₀ 알킬 기, 또는 C₃-C₁₀ 사이클로알킬 기이고, 여기서 알킬 및/또는 사이클로알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환되고; r은 1 또는 2이고; q는 1, 2 또는 3이다.

[0037] 본 발명에 따라, 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 각각의 알킬 기는 서로 독립적으로 선택되고, 이때 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 예는 다이메틸에터, 에틸메틸에터, 다이에틸에터, 메틸프로필에터, 다이이소프로필에터, 다이-n-부틸에터, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에터(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H) 및 1H,1H,5H-퍼플루오로헨틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)이다.

[0038] 임의적으로 불화된 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터의 예는 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 다이글라임(다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터), 트라이글라임(트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터), 테트라글라임(테트라에틸렌글리콜 다이메틸 에터) 및 다이에틸렌글리콜다이메틸에터이다.

[0039] 적합한 임의적으로 불화된 폴리에터는 폴리알킬렌 글리콜(이때, 알킬 또는 알킬렌 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있음), 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은 20 mol% 이하의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글리콜을 공중합된 형태로 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 다이메틸- 또는 다이에틸-말단-캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 400 g/mol 이상일 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.

[0040] 화학식 R'-(O-CF₂H_{2-p})_q-R"의 불화된 에터의 예는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에터(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H) 및 1H,1H,5H-퍼플루오로헨틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)이다.

[0041] 임의적으로 불화된 고리 에터의 예는 1,4-다이옥산, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 유도체, 예컨대 2-메틸 테트라하이드로퓨란이고, 이때 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.

- [0042] 임의적으로 불화된 비고리 아세탈의 예는 1,1-다이메톡시메탄 및 1,1-다이에톡시메탄이다. 고리 아세탈의 예는 1,3-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 이들의 유도체, 예컨대 메틸 다이옥솔란이고, 이때 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0043] 임의적으로 불화된 비고리 오르쏘카복실산 에스터의 예는 트라이-C₁-C₄ 알콕시 메탄, 특히 트라이메톡시메탄 및 트라이에톡시메탄이다. 적합한 고리 오르쏘카복실산 에스터는 1,4-다이메틸-3,5,8-트라이옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄 및 4-에틸-1-메틸-3,5,8-트라이옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄이고, 이때 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0044] 카복실산의 임의적으로 불화된 비고리 에스터의 예는 에틸 및 메틸 포미에이트, 에틸 및 메틸 아세테이트, 에틸 및 메틸 프로피오네이트 및 에틸 및 메틸 부타노에이트 및 다이카복실산의 에스터, 예컨대 1,3-다이메틸 프로판 다이오에이트이고, 이때 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 카복실산의 고리 에스터(락톤)의 예는 γ -부티로락톤이다.
- [0045] 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 설펜의 예는 에틸 메틸 설펜, 다이메틸 설펜 및 테트라하이드로티오펜-S,S-다이옥사이드(설펜)이다.
- [0046] 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 니트릴 및 다이니트릴의 예는 아디포다이니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴이고, 이때 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0047] 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 포스페이트의 예는 트라이알킬 포스페이트(이때, 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있음), 예컨대 트라이메틸 포스페이트, 트라이에틸 포스페이트 및 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스페이트이다.
- [0048] 보다 바람직한 비양성자성 유기 용매는 임의적으로 불화된 에터 및 폴리에터, 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 유기 카보네이트, 카복실산의 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 에스터 및 다이에스터 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 보다 더 바람직한 비양성자성 유기 용매는 임의적으로 불화된 에터 및 폴리에터 및 임의적으로 불화된 고리 및 비고리 유기 카보네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0049] 하나의 양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 불화된 에터 및 폴리에터(예컨대 상기 정의된 바와 같은 화학식 R'-(O-CF_pH_{2-p})_q-R"의 불화된 에터의 화합물, 예컨대 CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H 또는 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 함유한다.
- [0050] 또 다른 양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 불화된 고리 카보네이트(예컨대 1-플루오로 에틸 카보네이트)로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 함유한다.
- [0051] 다른 양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 불화된 고리 카보네이트(예컨대 1-플루오로 에틸 카보네이트)로부터 선택되는 하나 이상의 용매 및 불화된 에터 및 폴리에터(예컨대 상기 정의된 바와 같은 화학식 R'-(O-CF_pH_{2-p})_s-R"의 불화된 에터의 화합물, 예컨대 CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H 또는 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 함유한다.
- [0052] 또 다른 양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 하나 이상의 불화된 고리 카보네이트(예컨대 1-플루오로 에틸 카보네이트) 및 하나 이상의 비-불화된 비고리 유기 카보네이트(예컨대 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트 또는 에틸 메틸 카보네이트)를 함유한다.
- [0053] 전해질 조성물은 하나 이상의 전도성 염(ii)을 함유한다. 전해질 조성물은 전기화학 전지에서 일어나는 전기화학 반응에 참여하는 이온들을 전달하는 매질로서 기능한다. 전해질 조성물에 존재하는 전도성 염은 통상적으로 비양성자성 유기 용매(i) 중 용매화된다. 바람직하게는, 하나 이상의 전도성 염(ii)은 리튬 염으로부터 선택된다. 전도성 염을 함유하는 리튬 이온의 예는
- [0054] $\cdot \text{Li}[\text{F}_{6-x}\text{P}(\text{C}_y\text{F}_{2y+1})_x]$ (여기서 x는 0 내지 6의 정수이고, y는 1 내지 20의 정수임); $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_2(\text{OR}^{II}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{II}\text{O})_2]$ (여기서 R^I는 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I, C₁-C₄ 알킬, C₂-C₄ 알켄일, C₂-C₄ 알킨일, OC₁-C₄ 알킬, OC₂-C₄ 알켄일 및 OC₂-C₄ 알킨일로부터 선택되며, 알킬, 알켄일 및 알킨일은 하나 이상의 OR^{III}로 치환될 수 있고, 여기서 R^{III}는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알켄일 및 C₂-C₆ 알킨일로부터 선택되고, (OR^{II}O)는 1,2-

다이올, 1,3-다이올, 1,2-다이카복실산, 1,3-다이카복실산, 1,2-하이드록시카복실산 또는 1,3-하이드록시카복실산으로부터 유도된 2가 기이되, 상기 2가 기는 중심 B 원자와 산소 원자 둘다를 통해 5-원 또는 6-원 고리를 형성함),

[0055] · LiClO_4 ; LiAsF_6 ; LiCF_3SO_3 ; Li_2SiF_6 ; LiSbF_6 ; LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$, 리튬 테트라플루오로 (옥살레이트) 포스페이트; 및 리튬 옥살레이트, 및

[0056] · 화학식 $\text{Li}[\text{Z}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m]$ 의 염

[0057] (여기서 m 및 n은 하기와 같이 정의된다:

[0058] Z가 산소 또는 황일 때, m은 1이고,

[0059] Z가 질소 또는 인일 때, m은 2이고,

[0060] Z가 탄소 또는 실리콘일 때, m은 3이고,

[0061] n은 1 내지 20의 정수임).

[0062] 2가 기 ($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)로 유도되는 적합한 1,2-다이올 및 1,3-다이올은 지방족 또는 방향족일 수 있고, 예컨대 1,2-다이하이드록시벤젠, 프로판-1,2-다이올, 부탄-1,2-다이올, 프로판-1,3-다이올, 부탄-1,3-다이올, 사이클로헥실-트렌스-1,2-다이올 및 나프탈렌-2,3-다이올(이들은 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 직쇄 또는 분지쇄의 비불화된, 부분 불화된 또는 완전 불화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 임의적으로 치환됨)로부터 선택될 수 있다. 이러한 1,2- 또는 1,3-다이올의 예는 1,1,2,2-테트라(트라이플루오로메틸)-1,2-에탄다이올이다.

[0063] "완전 불화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기"는 알킬 기의 모든 H 원자가 F로 대체된 것을 의미한다.

[0064] 2가 기 ($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)로 유도되는 적합한 1,2-다이카복실산 또는 1,3-다이카복실산은 지방족 또는 방향족 화합물, 예컨대 옥살산, 말론산(프로판-1,3-다이카복실산), 프탈산 또는 이소프탈산일 수 있거나, 바람직하게는 옥살산이다. 1,2-다이카복실산 또는 1,3-다이카복실산은 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 직쇄 또는 분지쇄의 비불화된, 부분 불화된 또는 완전 불화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 임의적으로 치환된다.

[0065] 2가 기 ($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)로 유도되는 적합한 1,2-하이드록시카복실산 또는 1,3-하이드록시카복실산은 지방족 또는 방향족 화합물, 예컨대 살리실산, 테트라하이드로살리실산, 말산 또는 2-하이드록시 아세트산(이들은 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 직쇄 또는 분지쇄의 비불화된, 부분 불화된 또는 완전 불화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 임의적으로 치환됨)일 수 있다.

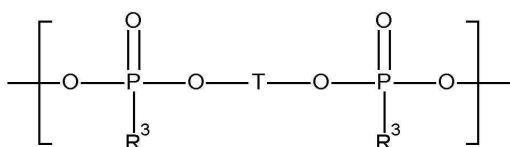
[0066] $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_2(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})_2]$ 의 예는 LiBF_4 , 리튬 다이플루오로 옥살레이트 보레이트 및 리튬 다이옥살레이트 보레이트이다.

[0067] 바람직하게는, 하나 이상의 리튬 이온-함유 전도성 염은 LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 으로부터 선택되고, 보다 바람직한 전도성 염은 LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 및 LiBF_4 로부터 선택되고, 가장 바람직한 전도성 염은 LiPF_6 이다.

[0068] 전도성 염(ii)은 전체 전해질 조성물을 기준으로 통상적으로 최소 0.1 mol/L 이상의 농도로 존재하고, 바람직하게는 상기 이온-함유 전도성 염의 농도는 전체 전해질 조성물을 기준으로 0.5 내지 2 mol/L이다.

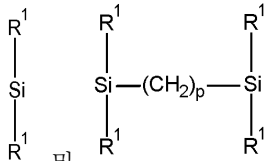
[0069] 전해질 조성물은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트를 함유한다:

[0070] [화학식 I]



[0071]

[0072] 상기 식에서,



[0073] T는 로부터 선택되고;

[0074] p는 0 내지 6의 정수이고, (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고, (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있고;

[0075] R¹은 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, R⁴, OR⁴, OSi(R⁵)₃, OSi(OR⁴)₃ 및 OP(O)(OR⁴)R⁵로부터 선택되고;

[0076] R⁴는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고;

[0077] R³ 및 R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬로부터 선택되며, CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있다.

[0078] 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 전해질 조성물의 성분(iii)으로도 지칭된다.

[0079] 본원에 사용된 용어 "C₁-C₁₀ 알킬"은 하나의 자유 결합가(free valence)를 갖는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 포화된 탄화수소 기를 의미하고, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 2,2-다이메틸프로필, n-헥실, 2-에틸 헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, n-데실 등이다. 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬이고, 보다 더 바람직하게는 메틸, 에틸, 및 n- 및 이소프로필이고, 가장 바람직하게는 메틸 및 에틸이다.

[0080] 본원에 사용된 용어 "C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬"은 하나의 자유 결합가를 갖는 포화된 3-원 내지 7-원 탄화수소 고리를 의미하고, 이때 상기 포화된 사이클의 C-원자들 중 하나 이상은 서로 독립적으로, N, S, O 및 P로부터 선택되는 헤테로원자로 대체될 수 있다. C₃-C₇ 사이클로알킬의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함하고, 바람직하게는 사이클로헥실이다. C₃-C₇ 헤테로사이클로알킬의 예는 옥시란일, 테트라하이드로퓨릴, 피롤리딘, 피페리딘 및 모르폴린일이다.

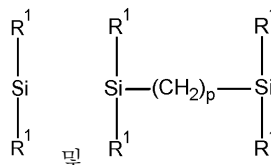
[0081] 본원에 사용된 용어 "C₂-C₁₀ 알켄일"은 하나의 자유 결합가를 갖는 탄소수 2 내지 10의 불포화된 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭한다. "불포화된"은 알켄일 기가 하나 이상의 C-C 이중 결합을 함유함을 의미한다. C₂-C₁₀ 알켄일은 예를 들어 에틸일, 프로펜일, 1-n-부틸일, 2-n-부틸일, 이소부틸일, 1-펜틸일, 1-헥센일, 1-헵틸일, 1-옥틸일, 1-노닐일, 1-데센일 등을 포함한다. 바람직하게는 C₂-C₆ 알켄일 기이고, 보다 더 바람직하게는 C₂-C₄ 알켄일 기이고, 보다 더 바람직하게는 에틸일 및 프로펜일이고, 가장 바람직하게는 1-프로펜-3-일(알릴로도 지칭됨)이다.

[0082] 본원에 사용된 용어 "C₂-C₁₀ 알킨일"은 하나의 자유 결합가를 갖는 탄소수 2 내지 10의 불포화된 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭하고, 이때 상기 탄화수소 기는 하나 이상의 C-C 삼중 결합을 함유한다. C₂-C₁₀ 알킨일은 예를 들어 에틸일, 프로핀일, 1-n-부틴일, 2-n-부틴일, 이소부틴일, 1-펜틴일, 1-헥신일, 1-헵틴일, 1-옥틴일, 1-노닌일, 1-데신일 등을 포함한다. 바람직하게는 C₂-C₆ 알킨일이고, 보다 더 바람직하게는 C₂-C₄ 알킨일이고, 가장 바람직하게는 에틸일 및 1-프로핀-3-일(프로파길)이다.

- [0083] 본원에 사용된 용어 "C₅-C₇ (헤테로)아릴"은 하나의 자유 결합가를 갖는 방향족 5-원 내지 7-원 탄화수소 고리 또는 축합된 고리를 나타내고, 이때 상기 방향족 사이클의 C-원자들 중 하나 이상은 서로 독립적으로, N, S, O 및 P로부터 선택되는 헤테로원자로 대체될 수 있다. C₅-C₇ (헤테로)아릴의 예는 피롤릴, 푸란릴, 티오펜릴, 피리딘릴, 피란릴, 티오피란릴, 및 페닐이다. 바람직한 것은 페닐이다.
- [0084] 본원에 사용된 용어 "C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬"은 하나 이상의 C₁-C₆ 알킬로 치환된 방향족 5-원 내지 7-원 탄화수소 고리를 나타내고, 이때 방향족 사이클의 C-원자들 중 하나 이상은 서로 독립적으로, N, S, O 및 P로부터 선택되는 헤테로원자로 대체될 수 있다. 상기 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬 기는 총 6 내지 13개의 C-원자 및 헤테로원자를 함유하고, 하나의 자유 결합가를 가진다. 자유 결합가는 상기 방향족 사이클에 또는 C₁-C₆ 알킬 기에 위치할 수 있다(즉 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬 기는 (헤테로)방향족 부분을 통해 또는 상기 기의 알킬 부분을 통해 결합될 수 있다). C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬의 예는 메틸페닐, 2-메틸피리딜, 1,2-다이메틸페닐, 1,3-다이메틸페닐, 1,4-다이메틸페닐, 에틸페닐, 2-프로필페닐, 벤질, 2-CH₂-피리딜 등이다.
- [0085] R¹은 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, R⁴, OR⁴, OSi(R⁵)₃, OSi(OR⁴)₃ 및 OP(O)(OR⁴)R⁵로부터 선택되고;
- [0086] R⁴는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬(이들은 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택된다. 바람직하게는, R⁴는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일은 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 보다 바람직한 R⁴는 독립적으로 각각의 경우 하나 이상의 C₁-C₄ 알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있음)로부터 선택된다. 예컨대 R⁴는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 페닐, 사이클로헥실, CF₃, CF₂CF₃ 및 CH₂CN으로부터 선택될 수 있다.
- [0087] R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 바람직하게는, R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H, F 및 C₁-C₁₀ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 보다 바람직한 R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H 및 C₁-C₁₀ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있음), 보다 바람직한 R⁵는 독립적으로 각각의 경우 H 및 C₁-C₄ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있음)로부터 선택된다. 예컨대 R⁵는 H, F, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 페닐, 사이클로헥실, CF₃, CF₂CF₃ 및 CH₂CN으로부터 선택될 수 있다.
- [0088] 바람직하게는, R¹은 독립적으로 각각의 경우 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 페닐, 사이클로헥실, CF₃, CF₂CF₃ 및 CH₂CN(상기 알킬은 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, Si 원자 또는 O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬 기의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)으로부터 선택되고, 보다 바람직한 R¹은 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있음)로부터 선택되고, 특히 바람직한 R¹은 독립적으로 C₁-C₄ 알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있음)로부터 선택된다. R¹은 예컨대 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, 메틸, 메톡시, 에틸, 에톡시, n-프로필, n-프로폭시, i-프로필, i-프로폭시, 페닐, 페녹시, CF₃, OCF₃, CF₂CF₃, OCF₂CF₃ 및 CH₂CN으로부터

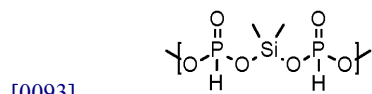
선택되고, 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필 및 n-프로필로부터 선택된다.

[0089] R³은 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 바람직하게는, R³은 독립적으로 각각의 경우 H, F, C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬 및 C₅-C₇ (헤테로)아릴(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 보다 바람직한 R³은 독립적으로 각각의 경우 H, F 및 C₁-C₁₀ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 보다 바람직한 R³은 독립적으로 각각의 경우 H 및 C₁-C₁₀ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있고, P 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택되고, 가장 바람직한 R³은 독립적으로 각각의 경우 H 및 C₁-C₄ 알킬(이는 하나 이상의 F 및/또는 CN으로 치환될 수 있음)로부터 선택된다. R³은 예컨대 H, F, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 사이클로헥실, 페닐, CF₃, CF₂CF₃, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OCH₃ 및 CH₂CN으로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 R³은 H이다.

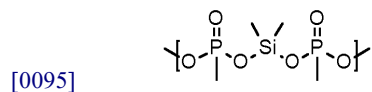
[0090] T는 로부터 선택된다. p는 0 내지 6의 정수이고, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6일 수 있다. (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체되어 예컨대 CH₂-O-CH₂ 또는 CH₂-O-CH₂-O-CH₂가 생성될 수 있다. 하나 초과 CH₂ 기가 O로 대체되는 경우, 상기 CH₂ 기는 O가 인접하지 않도록 대체된다. (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있다. 하나 이상의 H가 C₁-C₄ 알킬로 대체된 (CH₂)_p의 예는 C(CH₃)H, C(CH₃)₂, C(CH₃)HCH₂, C(CH₃)HC(CH₃)H, 및 C(CH₃)HC(C₂H₄)H이다.

[0091] 화학식 I의 구조의 예는 하기 화학식 I.1 내지 I.6이다.

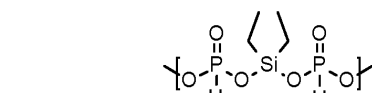
[0092] [화학식 I.1]



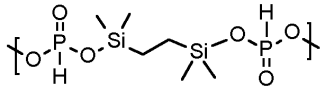
[0094] [화학식 I.2]



[0096] [화학식 I.3]

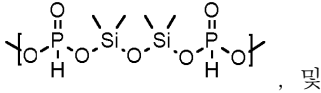


[0098] [화학식 I.4]



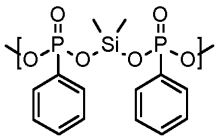
[0099]

[0100] [화학식 I.5]



[0101]

[0102] [화학식 I.6]

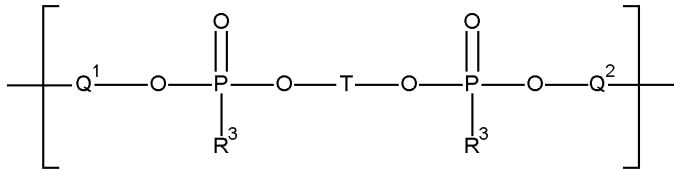


[0103]

[0104] 바람직하게는, 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3-\text{OC}_1-\text{C}_6$ 알킬로부터 선택되는 포스포네이트 기, 보다 바람직하게는 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3-\text{OC}_1-\text{C}_4$ 알킬로부터 선택되는 포스포네이트 기, 특히 바람직하게는 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3-\text{OCH}_3$ 및 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 으로부터 선택되는 포스포네이트기로 종결된다.

[0105] 하나의 양태에 따라, 실릴 에스터 포스포네이트는 하기 화학식 II의 구조를 갖는다:

[0106] [화학식 II]



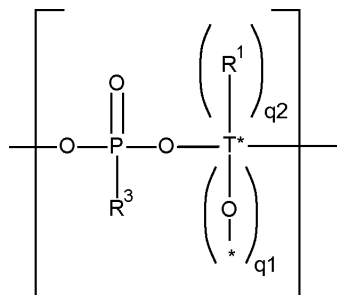
[0107]

[0108] 상기 식에서,

[0109] Q^1 은 화학결합, 또는 하나 이상의 하기 화학식 II.1의 단량체 단위를 갖는 단량체 기 또는 올리고머 기이고;

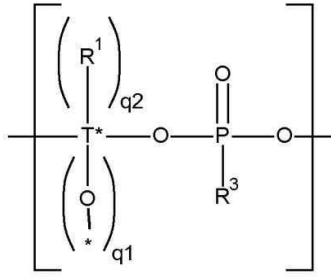
[0110] Q^2 는 화학결합, 또는 하나 이상의 하기 화학식 II.2의 단량체 단위를 갖는 단량체 기 또는 올리고머 기이다:

[0111] [화학식 II.1]



[0112]

[0113] [화학식 II.2]



[0114]

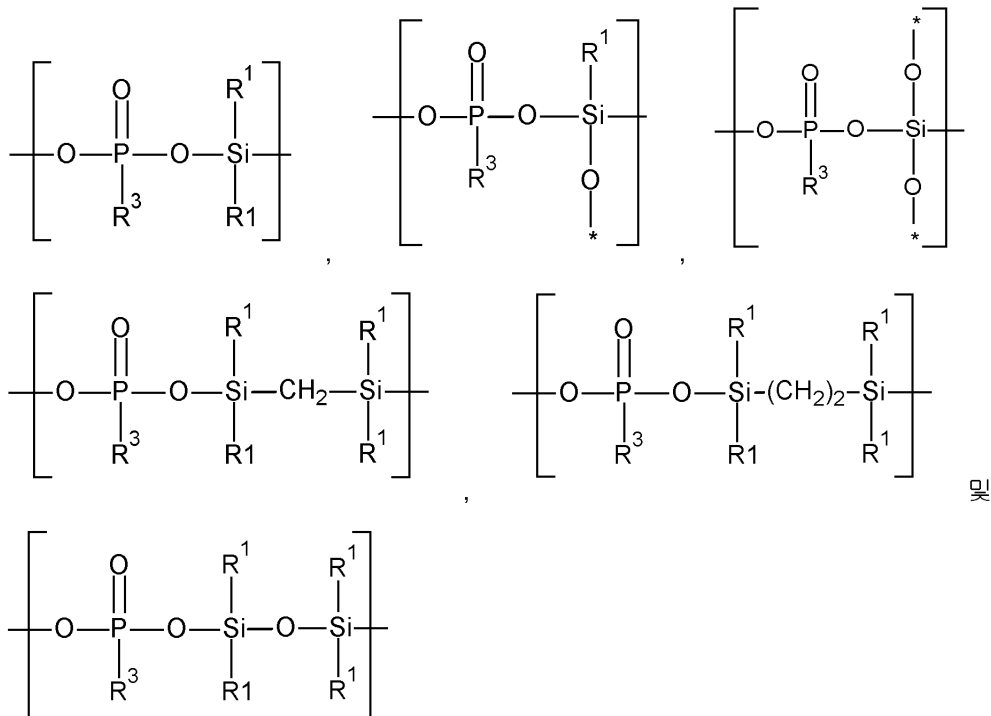
[0115] [상기 식에서,

[0116] T^* 은 독립적으로 각각의 경우 Si 또는 $Si-(CH_2)_p-Si$ 이되, p 는 0 내지 6의 정수, 즉 p 는 0, 1, 2, 3, 4, 5 및 6 으로부터 선택되고, $(CH_2)_p$ 의 하나 이상의 CH_2 기는 O로 대체될 수 있고, $(CH_2)_p$ 의 하나 이상의 H는 C_1-C_4 알킬로 대체될 수 있고, T^* 이 Si인 경우, q^1 은 0 내지 2의 정수이고, q^2 는 0 내지 2의 정수이고, q^1 과 q^2 의 합은 2인데, 즉 q^1 및 q^2 는 0, 1 및 2로부터 선택되되 q^1 과 q^2 의 합은 2이고, T^* 이 $Si-(CH_2)_p-Si$ 인 경우, q^1 은 0 내지 4의 정수이고, q^2 는 0 내지 4의 정수이고, q^1 과 q^2 의 합은 4인데, 즉 q^1 및 q^2 는 0, 1, 2, 3 및 4로부터 선택되되 q^1 과 q^2 의 합은 4이고;

[0117] *은 분지에 의한 실릴 에스터 포스포네이트 골격의 연장이고;

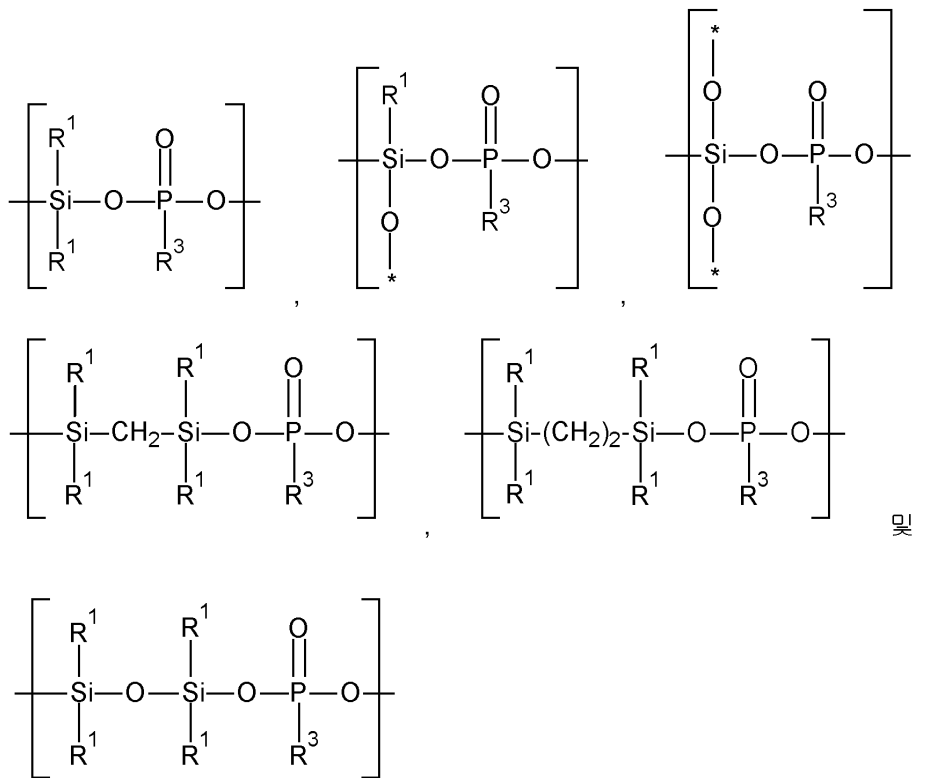
[0118] R^1 및 R^3 은 상기 정의된 바 및 바람직하게 정의된 바와 같다].

[0119] Q^1 의 예는 하기와 같다.



[0120]

[0121] Q²의 예는 하기와 같다.



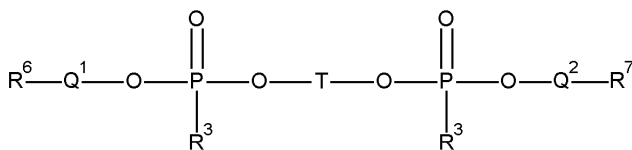
[0122]

[0123] Q¹ 및 Q²의 단량체 단위는 임의의 방식, 예컨대 무작위, 블록 또는 교대하는 순서로 정렬될 수 있다.

[0124] 바람직하게는, Q¹ 및/또는 Q²는 하나 이상의 화학식 II.1 또는 II.2의 단량체 단위를 포함하고, 이는 각각 분지 또는 가교결합 단위가 아닌데, 즉 T*은 독립적으로 각각의 경우 Si 또는 Si-(CH₂)_p-Si이고, p는 0 내지 6의 정수이고, (CH₂)_p의 하나 이상의 CH₂ 기는 0로 대체될 수 있고, (CH₂)_p의 하나 이상의 H는 C₁-C₄ 알킬로 대체될 수 있고, T*이 Si인 경우, q¹은 0이고 q²는 2이고, T*이 Si-(CH₂)_p-Si인 경우, q¹은 0이고 q²는 4이다.

[0125] 또 다른 양태에 따라, 실릴 에스터 포스포네이트는 하기 화학식 III의 화합물이다:

[0126] [화학식 III]



[0127]

[0128] 상기 식에서,

[0129] Q¹, Q², T 및 R³은 상기 정의된 바와 같고;

[0130] R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 R⁸, Si(OR⁸)₃ 및 Si(R⁹)₃으로부터 선택되고;

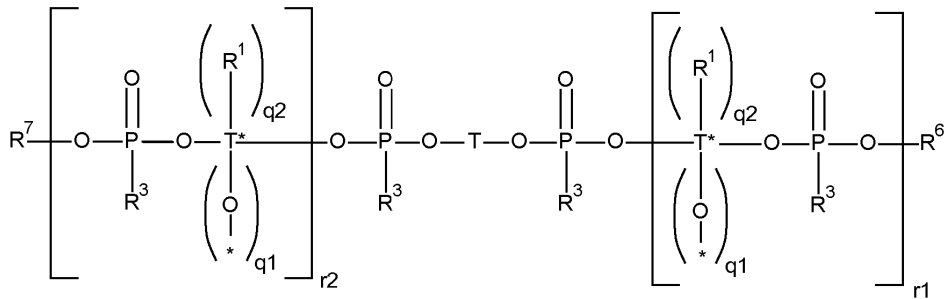
[0131] R⁸은 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₀ 알킬, C₃-C₇ (헤테로)사이클로알킬, C₂-C₁₀ 알켄일, C₂-C₁₀ 알킨일, C₅-C₇ (헤테로)아릴, 및 C₆-C₁₃ (헤테로)아르알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 0 원자 또는 Si 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH₂ 기는 0로 대체될 수 있음)로부터 선택되고;

[0132] R^9 는 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, C_1-C_{10} 알킬, C_3-C_7 (헤테로)사이클로알킬, C_2-C_{10} 알켄일, C_2-C_{10} 알킨일, C_5-C_7 (헤테로)아릴, 및 C_6-C_{13} (헤테로)아르알킬(이는 CN 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, O 원자에 직접 결합하지 않은 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일의 하나 이상의 CH_2 기는 O로 대체될 수 있음)로부터 선택된다.

[0133] R^6 및 R^7 이 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬, $Si(OC_1-C_{10} \text{ 알킬})_3$ 및 $Si(R^9)_3$ (여기서 R^9 는 독립적으로 각각의 경우 H, F, Cl, 및 C_1-C_{10} 알킬로부터 선택되고, 보다 바람직한 R^9 는 H, F, Cl 및 C_1-C_4 알킬로부터 선택됨)로부터 선택되는 것이 바람직하다. R^6 및 R^7 이 독립적으로 C_1-C_4 알킬로부터 선택되는 것, 즉 실릴 에스터 포스포네이트가 알콕시 기, 예컨대 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및 n-부톡시로 종결되는 것이 보다 바람직하고, 메톡시 및 에톡시로 종결된 실릴 에스터 포스포네이트가 특히 바람직하다.

[0134] 특히, 실릴 에스터 포스포네이트는 하기 화학식 IV의 화합물일 수 있다:

[0135] [화학식 IV]



[0136]

[0137] 상기 식에서,

[0138] R^1 , R^3 , R^6 , R^7 , T, T*, q^1 및 q^2 는 상기 정의된 바 및 바람직하게 정의된 바와 같고;

[0139] r^1 및 r^2 는 독립적으로 0 내지 300의 정수이다.

[0140] 하나의 양태에 따라, 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터는 상이한 분자량을 갖는 상이한 실릴 에스터 포스포네이트의 혼합물, 특히 반복 단량체 단위를 함유하지 않는 화학식 I의 구조를 갖는 단량체 실릴 에스터 포스포네이트, 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 올리고머 또는 중합체 실릴 에스터 포스포네이트 및 하나 이상의 반복 단량체 단위의 혼합물, 예컨대 r^1 및 r^2 가 둘다 0인 화학식 IV의 화합물 및 r^1 과 r^2 의 합이 1 초과인 하나 이상의 화학식 IV의 올리고머 또는 중합체 실릴 에스터 포스포네이트의 혼합물로서 사용된다.

[0141] 화학식 I의 구조를 갖는 유사 실릴 에스터 포스포네이트의 제조는 당업계에 공지되어 있다(예컨대 문헌[K. Kellner, L. Rodewald, Monatshefte für Chemie, Vol. 121 (1990), pages 1031 to 1038] 참고). 본 발명에 따라 사용되는 올리고머 실릴 에스터 포스포네이트는 유사하게 제조될 수 있다. 출발 물질에 따라, 선형 화합물 또는 분지점 또는 가교결합 작용을 갖는 화합물이 수득가능하다. 예컨대 $(CH_3)_2SiCl_2$ 와 다이메틸 포스파이트의 반응은 선형 실릴 에스터 포스포네이트를 생성할 것이다. $(CH_3)_2SiCl_2$ 부분이 $(CH_3)SiCl_3$ 또는 $SiCl_4$ 로 치환된 경우, 단량체 단위는 실릴 에스터 포스포네이트에 도입되어 분지점 또는 가교점으로서 기능한다. 또한, $(CH_3)_2SiCl_2$ 는 알킬리텐으로 이격된 다이클로로 다이실란, 예컨대 $Cl(CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2Cl$ 로 치환될 수 있다. 출발 화합물, 몰비 및 반응 조건에 따라, 상이한 실릴 에스터 포스포네이트, 및 단량체 실릴 에스터 포스포네이트와 상이한 분자량을 갖는 하나 이상의 올리고머 및 중합체 실릴 에스터 포스포네이트의 혼합물이 수득된다.

[0142] 본 발명의 또 다른 양상은 전기화학 전지, 예컨대 리튬 이온 커패시터, 이중 층 커패시터 및 리튬 배터리, 특히 후술되는 2차 리튬 배터리를 위한 전해질 조성물 중 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트의 용도이다. 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 예컨대 환원전극 상에 막을 형성하여 전해질 조성물의 성분과 환원전극 활성 물질의 직접적 접촉을 억제하거나 전지 작동에 유해한 전해질 분해 생성물(예컨대 HF)의 생성을 억제함으로써 환원전극-전해질 계면에서 환원전극과 상호작용함으로써 환원전극 활성 물질과 전해

질 조성물의 바람직하지 않은 반응을 감소시킬 수 있는 환원전극 활성 첨가제로서 특히 적합하다. 전해질 조성물과 환원전극의 직접적 접촉은 종종 분해 반응을 야기한다.

- [0143] 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 전기화학 전지(예컨대 리튬 이온 캐퍼시터, 이중 층 캐퍼시터 및 리튬 배터리, 특히, 후술되는 2차 리튬 배터리)용 전해질 조성물에서 기체 발생을 감소시키기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. 전기화학 전지 내의 바람직하지 않은 기체 발생이 안전성 문제이고, 그 이유는 내부 압력의 증가가 전지 누출 및 전해질 조성물의 손실을 유발하여, 발화 가능성 및 건강에 해로운 화합물의 방출을 증가시킬 수 있기 때문이다.
- [0144] 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트는 통상적으로 전해질 조성물에 목적량의 화학식 I의 화합물을 첨가함으로써 전해질 조성물에 대해 후술되는 농도로 전해질 조성물에 사용된다. 분자량 및 분자/가교 단위의 존재에 따라, 실릴 에스터 포스포네이트는 비수성 용매(ii) 중 용해되거나 팽윤된다.
- [0145] 전해질 조성물은 1개의 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트를 함유할 수 있거나, 전해질 조성물은 1, 2, 3개 또는 그 이상의 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트를 함유할 수 있다.
- [0146] 통상적으로, 전해질 조성물은 상기 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상의 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트를 함유한다. 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트의 총 농도의 최대값은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 통상적으로 10 중량%, 바람직하게는 5 중량%이고, 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트의 총 농도의 보다 바람직한 상한값은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 3 중량%이다. 통상적으로, 전해질 조성물은 총 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%의 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트를 함유한다.
- [0147] 또한, 상기 전해질 조성물은 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트와 상이한 하나 이상의 추가의 첨가제를 함유할 수 있다. 화학식 I의 구조를 갖는 실릴 에스터 포스포네이트와 상이한 하나 이상의 추가의 첨가제는 중합체, 막 형성 첨가제, 난연제, 과충전 첨가제, 습윤제, HF 및/또는 H₂O 소거제, LiPF₆ 염을 위한 안정화제, 이온 용매화 개선제, 부식 억제제, 및 겔화제로부터 선택된다.
- [0148] 상기 하나 이상의 추가의 첨가제의 최소 농도는 일반적으로, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005 중량%이고, 바람직하게는 상기 최소 농도는 0.01 중량%이고, 보다 바람직하게는 상기 최소 농도는 0.1 중량%이다. 상기 하나 이상의 추가의 첨가제의 최대 농도는 통상적으로 25 중량%이다.
- [0149] 상기 추가의 첨가제의 하나의 부류는 중합체이다. 상기 중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 나피온(Nafion), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리부타다이엔, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리피롤 및/또는 폴리티오펜으로부터 선택될 수 있다. 액체 조성물을 준(quasi)-고체 또는 고체 전해질로 전환시키고 이에 따라 용매 의존율을 개선하기 위해, 특히 에이징 동안, 본 발명에 따른 조성물에 상기 중합체를 첨가할 수 있다. 이러한 경우, 상기 중합체는 겔화제로서 작용한다.
- [0150] 난연제의 예는 유기 인 화합물, 예컨대 사이클로포스파젠, 포스포르아마이드, 알킬 및/또는 아릴 삼치환된 포스페이트, 알킬 및/또는 아릴 이치환 또는 삼치환된 포스파이트, 알킬 및/또는 아릴 이치환된 포스포네이트, 알킬 및/또는 아릴 삼치환된 포스핀, 및 이들의 불화된 유도체이다.
- [0151] HF 및/또는 H₂O 소거제의 예는 임의적으로 할로겐화된 고리 및 비고리 실릴아민이다.
- [0152] 과충전 보호 첨가제의 예는 사이클로헥실벤젠, o-터페닐, p-터페닐, 및 바이페닐 등이고, 바람직하게는 사이클로헥실벤젠 및 바이페닐이다.
- [0153] 첨가제의 또 다른 부류는 막 형성 첨가제(SEI-형성 첨가제로도 지칭됨)이다. 본 발명에 따른 SEI 형성 첨가제는 전극 상에서 분해되어 부동태 층을 형성함으로써 전해질 및/또는 전극의 분해를 방지하는 화합물이다. 이러한 방식으로, 배터리의 수명이 상당히 연장된다. 바람직하게는, SEI-형성 첨가제는 산화전극 상에 부동태 층을 형성한다. 본 발명의 맥락에서 "산화전극"은 배터리의 음극으로서 이해된다. 바람직하게는, 산화전극은 리튬에 대해 1 V 이하의 환원 전위를 가진다(예컨대 리튬 충전삽입 혹은 산화전극). 어떤 화합물이 산화전극 막 형성 첨가제로서 자격이 있는지를 결정하기 위해서, 흑연 전극 및 금속 상대(counter) 전극, 및 소량(전형적으로,

상기 전해질 조성물의 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 상기 전해질 조성물의 0.2 내지 5 중량%)의 상기 화합물을 함유하는 전해질을 포함하는 전기화학 전지를 제조할 수 있다. 산화전극과 리튬 금속 간에 전압을 인가하는 경우, 상기 전기화학 전지의 미분 용량(differential capacity)을 0.5 V 내지 2 V 사이에서 기록한다. 제1 사이클 동안 상당한 미분 용량이 관찰되지만(예를 들어, 1 V에서 -150 mAh/V) 임의의 이후의 사이클 동안에는 상기 전압 범위에서 본질적으로 또는 전혀 관찰되지 않는 경우, 상기 화합물은 SEI-형성 첨가제로 간주될 수 있다.

- [0154] 본 발명에 따라, 상기 전해질 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 SEI-형성 첨가제를 함유한다. SEI-형성 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다. 보다 바람직하게는, 상기 전해질 조성물은 비닐렌 카보네이트 및 이의 유도체, 예컨대 비닐렌 카보네이트 및 메틸비닐렌 카보네이트; 불화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 예컨대 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 시스- 및 트랜스-다이플루오로카보네이트; 유기 설통, 예컨대 프로필렌 설통, 프로판 설통 및 이들의 유도체; 에틸렌 설펜이트 및 이의 유도체; 옥살레이트-함유 화합물, 예컨대 리튬 옥살레이트, 옥살레이토 보레이트, 예컨대 다이메틸 옥살레이트, 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, 리튬 다이플루오로(옥살레이토) 보레이트, 및 암모늄 비스(옥살레이토) 보레이트, 및 옥살레이토 포스페이트, 예컨대 리튬 테트라플루오로(옥살레이토) 포스페이트; 및 WO 2013/026854 A1에 자세히 기재된 황-함유 첨가제(특히, 상기 황-함유 첨가제는 페이지 12, 22행 내지 페이지 15, 10행에 제시됨)로부터 선택되는 하나 이상의 SEI-형성 첨가제를 함유한다.
- [0155] 첨가되는 화합물은 상기 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지에 하나보다 많은 영향을 미칠 수 있다. 예컨대 리튬 옥살레이토 보레이트는 SEI 형성을 개선하는 첨가제로서 첨가될 수 있을 뿐만 아니라, 전도성 염으로서 기능할 수도 있다.
- [0156] 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 전해질 조성물 중의 물 함량은 각각의 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로, 바람직하게는 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만이다. 물 함량은 예컨대 DIN 51777 또는 ISO760: 1978에 자세히 기재된, 칼 피셔(Karl Fischer)에 따른 적정으로 결정될 수 있다. 전해질 조성물의 최소 물 함량은 3 ppm, 바람직하게는 5 ppm으로 선택될 수 있다.
- [0157] 본 발명의 하나의 양태에서, 상기 전해질 조성물의 HF-함량은 각각의 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로, 바람직하게는 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만이다. HF 함량은 적정에 의해 결정될 수 있다.
- [0158] 상기 전해질 조성물은 바람직하게는 작동 조건에서 액체이고, 보다 바람직하게는 이는 1 bar 및 25°C에서 액체이고, 보다 더 바람직하게는 상기 전해질 조성물은 1 bar 및 -15°C에서 액체이고, 특히 상기 전해질 조성물은 1 bar 및 -30°C에서 액체이고, 보다 더 바람직하게는 상기 전해질 조성물은 1 bar 및 -50°C에서 액체이다. 상기 액체 전해질 조성물은 야외 용도, 예를 들어 자동차 배터리에 사용하기에 특히 적합하다.
- [0159] 상기 전해질 조성물(A)은 전해질 제조 분야의 당업자에게 공지된 방법으로, 일반적으로 상기 리튬 전도성 염(i)을 대응 용매 또는 용매 혼합물(ii)에 용해시키고, 전술된 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 실릴 에스터 포스포네이트 및 임의적으로 추가의 첨가제(iv)를 가함으로써, 제조할 수 있다.
- [0160] 전해질 조성물(A)을 포함하는 전기화학 전지는 리튬 배터리, 이중 층 커패시터, 또는 리튬 이온 커패시터일 수 있다. 배터리의 경우, 이러한 전기화학 장치의 일반적인 구축은 당업자에게 친숙하다.
- [0161] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전기화학 전지는 리튬 배터리이다. 본원에서 용어 "리튬 배터리"는 전지의 충전/방전 동안 산화전극이 때때로 리튬 금속 또는 리튬 이온을 포함하는 전기화학 전지를 의미한다. 상기 산화전극은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금, 리튬 이온을 내포(occluding) 및 방출하는 물질, 또는 다른 리튬-함유 화합물을 포함할 수 있다. 리튬 배터리는 바람직하게는 2차 리튬 배터리(즉 재충전가능 리튬 배터리)이다.
- [0162] 특히 바람직한 양태에서, 상기 전기화학 전지는 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있는 환원전극 활성 물질을 포함하는 환원전극(A), 및 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있는 산화전극 활성 물질을 포함하는 산화전극(B)을 포함하는 리튬 이온 배터리(즉 2차 리튬 이온 전기화학 전지)이다.
- [0163] 산화전극(A)은 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있거나 리튬과 합금을 형성할 수 있는 산화전극 활성 물질을 포함한다. 특히, 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있는 탄소질 물질이 산화전극 활성 물질로서 사용될 수 있다. 적합한 탄소질 물질은 결정질 탄소, 예컨대 흑연 물질, 보다 특히, 천연 흑연, 흑연화된 코크스, 흑연화된 MCMB, 및 흑연화된 MPCF; 비결정질 탄소, 예컨대 코크스, 1500°C미만에서 소성된 메조탄소 마이크로비드(MCMB), 및 메조상 피치계(pitch-based) 탄소 섬유(MPCF); 경질 탄소; 및 탄소성 산화전극 활성 물질

(열분해된 탄소, 코크스, 흑연), 예컨대 탄소 복합체, 연소된 유기 중합체, 및 탄소 섬유이다. 바람직한 탄소 질 물질은 흑연이다.

[0164] 산화전극 활성 물질의 추가의 예는 리튬 금속 및 리튬 금속 합금, 즉 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질이다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질의 비제한적인 예는 금속, 반금속, 또는 이들의 합금을 포함한다. 본원에서 용어 "합금"은 2종 이상의 금속의 합금 뿐만 아니라 하나 이상의 금속과 하나 이상의 반금속의 합금을 모두 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 합금이 전체적으로 금속성 특성을 갖는 경우, 상기 합금은 비금속 원소를 함유할 수 있다. 상기 합금의 텍스처 내에는 고용체, 공용물(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 2종 이상의 이들이 함께 존재한다. 상기 금속 또는 반금속 원소의 예는 비제한적으로 티타늄(Ti), 주석(Sn), 납(Pb), 알루미늄, 인듐(In), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr) 이트륨(Y), 및 규소(Si)를 포함한다. 장주기형(long-form) 원소 주기율표에서 4족 또는 14족의 금속 및 반금속 원소가 바람직하고, 티타늄, 규소 및 주석, 특히 규소가 특히 바람직하다. 주석 합금의 예는 주석 이외의 제2 구성 원소로서, 규소, 마그네슘(Mg), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄(Ti), 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다. 규소 합금의 예는 규소 이외의 제2 구성 원소로서, 주석, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다.

[0165] 다른 가능한 산화전극 활성 물질은 규소-함유 물질이다. 규소-함유 물질은 규소 자체, 예컨대 비결정질 및 결정질 규소, 규소-함유 화합물, 예컨대 SiO_x (이때, $0 < x < 1.5$) 및 Si 합금, 및 규소 및/또는 규소-함유 화합물을 함유하는 조성물, 예컨대 규소/흑연 복합체 및 탄소-코팅된 규소-함유 물질을 포함한다. 규소 자체가, 상이한 형태(예컨대 나노와이어, 나노튜브, 나노입자, 막, 나노다공성 규소 또는 규소 나노튜브 형태)로 사용될 수 있다. 규소는 집전체 상에 침착될 수 있다. 집전체는 코팅된 금속 와이어, 코팅된 금속 그리드, 코팅된 금속 웹, 코팅된 금속 시트, 코팅된 금속 호일 및 코팅된 금속 플레이트로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 집전체는 코팅된 금속 호일, 예컨대 코팅된 구리 호일이다. 당업자에게 공지된 임의의 기법에 의해, 예컨대 스퍼터링 기법에 의해, 규소의 박막이 금속 호일 상에 침착될 수 있다. 규소 박막 전극을 제조하는 하나의 방법이 문헌[R. Elazari et al.; Electrochem. Comm. 2012, 14, 21-24]에 기재되어 있다.

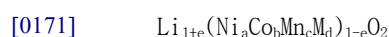
[0166] 다른 가능한 산화전극 활성 물질은 Ti의 리튬 이온 층간삽입 옥사이드이다.

[0167] 바람직하게는, 상기 산화전극 활성 물질은 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있는 탄소질 물질을 포함하고, 특히 바람직하게는, 리튬 이온을 가역적으로 내포 및 방출할 수 있는 탄소질 물질은 결정질 탄소, 경질 탄소 및 비결정질 탄소로부터 선택되고, 흑연이 특히 바람직하다. 또한, 상기 산화전극 활성 물질이 규소-함유 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 산화전극 활성 물질이 Ti의 리튬 이온 층간삽입 옥사이드인 것이 바람직하다.

[0168] 본 발명에 따른 전기화학 전지는 하나 이상의 환원전극 활성 물질을 포함하는 환원전극(B)을 포함한다. 상기 하나 이상의 환원전극 활성 물질은 리튬 이온을 내포(occluding) 및 방출할 수 있는 물질을 포함하고, Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 옥사이드; Ni, Al 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 리튬 층간삽입 혼합된 옥사이드; $LiMnPO_4$; $LiNiPO_4$; 및 $LiCoPO_4$ 로부터 선택된다.

[0169] Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 옥사이드의 예는 하기 화학식 2의 층 구조를 갖는 리튬 전이 금속 옥사이드이다:

[0170] [화학식 2]



[0172] 상기 식에서,

[0173] a는 0.05 내지 0.9, 바람직하게는 0.1 내지 0.8이고,

[0174] b는 0 내지 0.35이고,

[0175] c는 0.1 내지 0.9, 바람직하게는 0.2 내지 0.8이고,

[0176] d는 0 내지 0.2이고,

- [0177] e는 0 내지 0.3, 바람직하게는 0 초과 내지 0.3, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.3이고,
- [0178] 이때 $a + b + c + d = 1$ 이고,
- [0179] M은 Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr, 및 Zn으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이다.
- [0180] 화학식 2의 코발트-함유 화합물은 NCM으로도 지칭된다.
- [0181] 화학식 2의 층 구조를 갖는 리튬 전이 금속 옥사이드(이때, e는 0 초과임)는 과-리튬화된 것으로도 지칭된다.
- [0182] 바람직한 화학식 2의 층 구조를 갖는 리튬 전이 금속 옥사이드는 고용체를 형성하는 화합물이고, 여기서는 $LiM'O_2$ 상(이때, M'은 Ni, 및 임의적으로 Co 및 Mn으로부터 선택되는 하나 이상의 전이 금속임)과 Li_2MnO_3 상이 혼합되고, 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 금속 M이 존재할 수 있다. 하나 이상의 금속 M은 "도판트" 또는 "도핑 금속"으로도 지칭되고, 그 이유는 M이 일반적으로 미량(예컨대 상기 전이 금속 옥사이드 중에 존재하는 리튬 금속을 제외하고 금속의 총량을 기준으로, 최대 10 mol%의 M, 또는 최대 5 mol%의 M, 또는 최대 1 mol%의 M)으로 존재하기 때문이다. 하나 이상의 금속 M이 존재하는 경우, 이는 일반적으로, 상기 전이 금속 옥사이드 중에 존재하는 리튬 금속을 제외하고 금속의 총량을 기준으로, 0.01 mol% 이상, 또는 0.1 mol% 이상의 양으로 존재한다. 상기 화합물은 또한 하기 화학식 2a로도 표현된다:
- [0183] [화학식 2a]
- [0184] $z LiM'O_2 \cdot (1-z) Li_2MnO_3$
- [0185] 상기 식에서,
- [0186] M'은 Ni, 및 Mn 및 Co로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고;
- [0187] z는 0.1 내지 0.8이고,
- [0188] Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr, 및 Zn으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이 존재할 수 있다.
- [0189] 전기화학적으로, $LiM'O_2$ 상에서 Ni, 및 존재하는 경우, Co 원자는 가역적인 산화 및 환원 반응에 참여하여, Li-이온 탈-층간삽입(deintercalation) 및 층간삽입(각각, Li^+/Li 에 대해 4.5 V 미만에서)을 유발하고, Li_2MnO_3 상은 Li_2MnO_3 상에서 Mn이 이의 +4 산화 상태인 경우에, Li^+/Li 에 대해 4.5 V 이상의 전압에서만 산화 및 환원 반응에 참여한다. 따라서, 전자는 상기 Li_2MnO_3 상의 Mn 원자로부터가 아니라 산소 이온의 2p 오비탈로부터 제거되어, 적어도 제1 충전 사이클에서 O_2 기체 형태로 격자(lattice)에 대한 산소 제거를 유발한다.
- [0190] 상기 화합물은 또한, 통상적인 NCM에 비해 더 높은 에너지 밀도로 인하여, HE-NCM으로도 지칭된다. HE-NCM 및 NCM은 둘 다, Li/Li^+ 에 대해 약 3.0 내지 3.8 V의 작동 전압을 갖지만, 실제로 완전 충전 및 이의 더 높은 에너지 밀도로부터의 이점을 달성하기 위해, HE-NCM의 활성화 및 사이클링 둘 다에 대해 높은 컷오프 전압이 사용되어야 한다. 일반적으로, 상기 환원전극의 충전 동안 Li/Li^+ 에 대한 상한 컷오프 전압은 HE-NCM을 활성화시키기 위해서 4.5 V 이상, 바람직하게는 4.6 V 이상, 보다 바람직하게는 4.7 V 이상, 보다 더 바람직하게는 4.8 V 이상이다. 용어 전기화학 전지의 "충전 동안 Li/Li^+ 에 대한 상한 컷오프 전압"은 전기화학 전지가 충전되는 전압의 상한을 구성하는 Li/Li^+ 기준(reference) 산화전극에 대한 전기화학 전지의 환원전극의 전압을 의미한다. HE-NCM의 예는 $0.33Li_2MnO_3 \cdot 0.67Li(Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})O_2$, $0.42Li_2MnO_3 \cdot 0.58Li(Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})O_2$, $0.50Li_2MnO_3 \cdot 0.50Li(Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})O_2$, $0.40Li_2MnO_3 \cdot 0.60Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$, 및 $0.42Li_2MnO_3 \cdot 0.58Li(Ni_{0.6}Mn_{0.4})O_2$ 이다.
- [0191] 화학식 2의 층 구조를 갖는 망간-함유 전이 금속 옥사이드(이때, d는 0임)의 예는 $LiNi_{0.33}Mn_{0.67}O_2$, $LiNi_{0.25}Mn_{0.75}O_2$, $LiNi_{0.35}Co_{0.15}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{0.21}Co_{0.08}Mn_{0.71}O_2$, $LiNi_{0.22}Co_{0.12}Mn_{0.66}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, 및 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 이다. 화학식 2의 전이 금속 옥사이드(이때, d는 0임)가 상당량의 추가의 양이온 또는 음이온을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

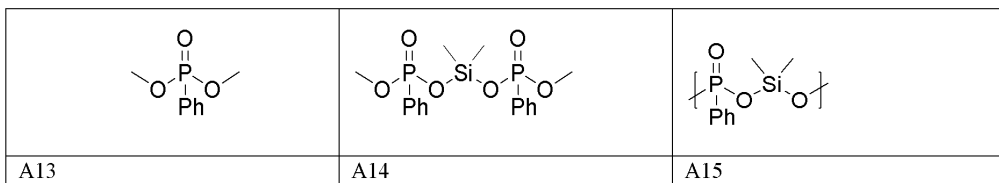
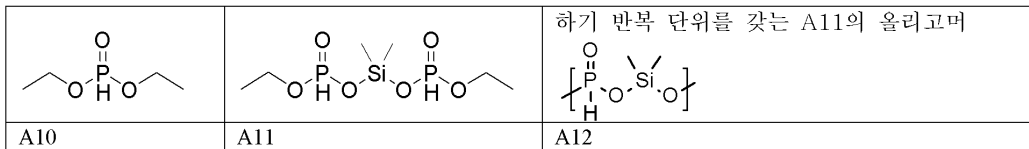
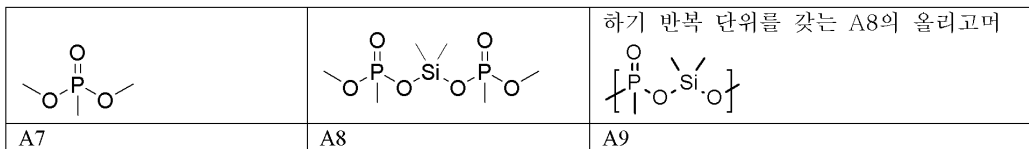
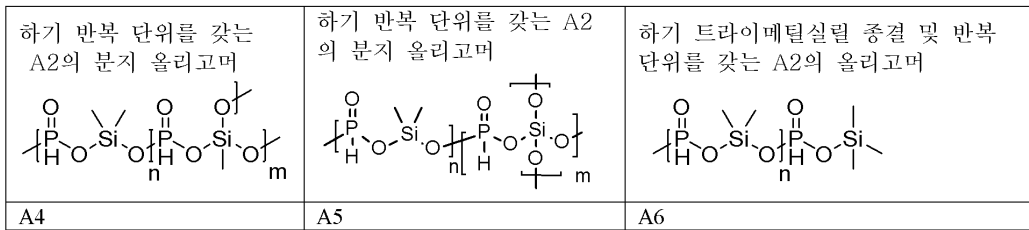
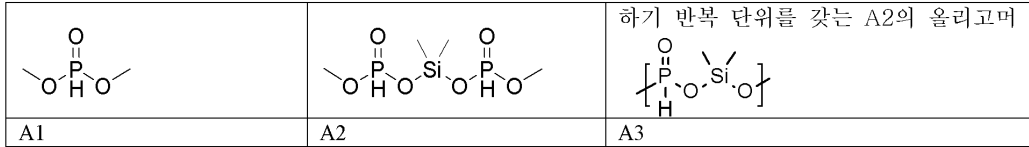
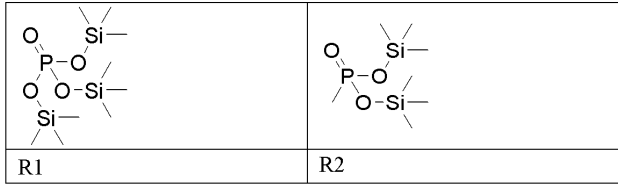
- [0192] 화학식 2의 층 구조를 갖는 망간-함유 전이 금속 옥사이드(이때, d는 0 초과임)의 예는 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, 및 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 이고, 이때 Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr, 및 Zn으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 M이 존재할 수 있다. 하나 이상의 도핑 금속은 바람직하게는, 상기 전이 금속 옥사이드 중에 존재하는 리튬을 제외하고 금속의 총량을 기준으로, 1 mol% 이하로 존재한다.
- [0193] 다른 바람직한 화학식 2의 화합물은 Ni-풍부 화합물이고, 이때 Ni의 함량은 존재하는 전이 금속의 총량을 기준으로 50 mol% 이상이다. 이는 하기 화학식 2b의 화합물을 포함한다:
- [0194] [화학식 2b]
- [0195] $\text{Li}_{1+e}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-e}\text{O}_2$
- [0196] 상기 식에서,
- [0197] a는 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.5 내지 0.8이고,
- [0198] b는 0 내지 0.35이고,
- [0199] c는 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 0.2 내지 0.5이고,
- [0200] d는 0 내지 0.2이고,
- [0201] e는 0 내지 0.3이고,
- [0202] 이때 $a + b + c + d = 1$ 이고,
- [0203] M은 Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr, 및 Zn으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이다.
- [0204] 화학식 2의 Ni-풍부 화합물의 예는 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2(\text{NCM811})$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2(\text{NCM622})$, 및 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2(\text{NCM523})$ 이다.
- [0205] Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 옥사이드의 다른 예는 하기 화학식 3의 망간-함유 스피넬이다:
- [0206] [화학식 3]
- [0207] $\text{Li}_{1+t}\text{M}_{2-t}\text{O}_{4-s}$
- [0208] 상기 식에서,
- [0209] s는 0 내지 0.4이고,
- [0210] t는 0 내지 0.4이고,
- [0211] M은 Mn, 및 Co 및 Ni로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 금속이고, 바람직하게는 M은 Mn 및 Ni 및 임의적으로 Co이다(즉 M의 일부는 Mn이고, 또 다른 일부는 Ni이고, 임의적으로, M의 또 다른 부분은 Co로부터 선택됨).
- [0212] 상기 환원전극 활성 물질은 또한, Ni, Al 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 리튬 층간삽입 혼합된 옥사이드, 예컨대 Ni, Co 및 Al의 리튬 층간삽입 혼합된 옥사이드로부터 선택될 수 있다. Ni, Co 및 Al의 혼합된 옥사이드의 예는 하기 화학식 4의 화합물이다:
- [0213] [화학식 4]
- [0214] $\text{Li}[\text{Ni}_i\text{Co}_j\text{Al}_k]\text{O}_2$
- [0215] 상기 식에서,
- [0216] h는 0.7 내지 0.9, 바람직하게는 0.8 내지 0.87, 보다 바람직하게는 0.8 내지 0.85이고;
- [0217] i는 0.15 내지 0.20이고;
- [0218] j는 0.02 내지 10, 바람직하게는 0.02 내지 1, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.1, 가장 바람직하게는 0.02 내지

0.03이다.

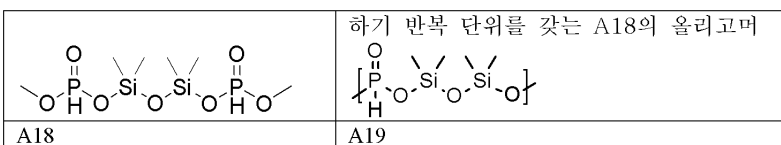
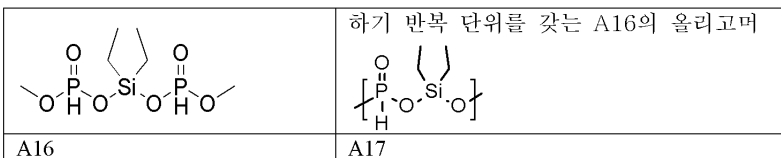
- [0219] 상기 환원전극 활성 물질은 또한 LiMnPO_4 , LiNiPO_4 및 LiCoPO_4 로부터 선택될 수 있다. 상기 포스페이트는 일반적으로 올리빈 구조를 나타내고, 충전을 위해서는 일반적으로 4.5 V 이상의 상한 컷오프 전압이 사용되어야 한다.
- [0220] 환원전극(B)은 추가의 성분, 예컨대 결합제 및 전기 전도성 물질, 예컨대 전기 전도성 탄소를 함유할 수 있다. 예를 들어, 환원전극(B)은 예컨대 흑연, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 또는 전술된 성분들 중 2개 이상의 혼합물로부터 선택되는 전도성 다형체 형태의 탄소를 포함할 수 있다. 환원전극(B)에 사용되는 결합제의 예는 유기 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타다이엔, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리이소프렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스타이렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타다이엔으로부터 선택되는 2개 이상의 공단량체들의 공중합체, 특히 스타이렌-부타다이엔 공중합체, 및 할로겐화된 (공)중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 비닐리덴 플루오라이드와 폴리아크릴니트릴의 공중합체이다.
- [0221] 산화전극(A) 및 환원전극(B)은 용매 중의 전극 활성 물질, 결합제, 임의적으로 전도성 물질 및 필요한 경우 증점제를 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고, 상기 슬러리 조성물을 집전체 상에 코팅함으로써, 제조할 수 있다. 집전체는 금속 와이어, 금속 그리드, 금속 웹, 금속 시트, 금속 호일 또는 금속 플레이트일 수 있다. 바람직한 집전체는 금속 호일, 예컨대 구리 호일 또는 알루미늄 호일이다.
- [0222] 본 발명에 따른 전기화학 전지는 그 자체로 통상적인 다른 구성요소, 예를 들어 분리막, 하우징, 케이블 연결부 등을 추가로 포함할 수 있다. 하우징은 임의의 형태, 예를 들어 주사위(cuboidal) 또는 원통 형태일 수 있고, 각기둥 형태의 사용되는 하우징은 파우치로서 가공된 금속-플라스틱 복합체 막이다. 적합한 분리막은 예를 들어 유리 섬유 분리막 및 중합체계 분리막, 예컨대 폴리올레핀 또는 나피온 분리막이다.
- [0223] 본 발명의 몇몇 전기화학 전지는 서로, 예를 들어 직렬 연결로 또는 평행 연결로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명은 또한, 장치(특히, 이동식 장치)에서의, 전술된 본 발명의 전기화학 전지의 용도를 제공한다. 이동식 장치의 예는 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기, 또는 수상 차량, 예컨대 보트 또는 선박이다. 이동식 장치의 다른 예는 휴대용 장치, 예를 들어 컴퓨터, 특히 랩탑, 전화기, 또는 예를 들어 건축 부문으로부터의 전동 공구, 특히 드릴, 배터리-구동식 스크류드라이버 또는 배터리-구동식 스테이플러이다. 그러나, 본 발명에 따른 전기화학 전지는 또한 고정식 에너지 충전소(stationary energy store)에도 사용될 수 있다.
- [0224] 본 발명은 또한 하기 실시예에 의해 추가로 설명되지만, 이러한 실시예가 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0225] 실험 부문:
- [0226] I. 첨가제

[0227]

I.1 사용되는 전해질 첨가제의 개관



[0228]



[0229]

Ph는 페닐임.

[0230]

사각 괄호 안의 단위는 반복 단량체 단위를 나타낸다. 올리고머는 Si(CH₃)₃ 말단 기를 갖는 올리고머를 제외하

고는 통상적으로 $-OP(O)H-OCH_3$ 또는 $-OP(O)H-OCH_2CH_3$ 으로 종결된다.

- [0231] I.2 첨가제의 제조
- [0232] 비교용 첨가제 R1은 시판된다. 비교용 첨가제 R2는 문헌[R. Rabinowitz, J. Org. Chem., Vol. 28 (1963), pages 2975 to 2978]에 따라 제조하였다. 분자적 실체(molecular entity) A1 내지 A19를 함유하는 첨가제 혼합물 M1 내지 M12는 문헌[K. Kellner, L. Rodewald, Monatshefte fur Chemie, Vol. 121 (1990), pages 1031 to 1038]에 따라 제조하였다.
- [0233] 모든 화합물을 제조 직후 1H NMR 스펙트럼 분석 및 ^{31}P NMR 스펙트럼 분석을 사용하여 분석하였다. 샘플을 제조하고 기준으로서 $CDCl_3$ (7.26 ppm)을 사용하여 불활성 대기하에 측정하고, 전해질을 측정할 때, 스크류-마개(screw-cap) NMR 관에 기준으로서 C_6D_6 (7.16 ppm)을 채운 내부 관을 장착하였다. 스펙트럼을 크라이오 프로디지 프로브 헤드(CryoProbe Prodigy probe head)가 장착된 브루커 어밴스 III(Bruker Avance III) 또는 바리안 NMR 시스템 400(Varian NMR system 400)(1H : 500.36 MHz, ^{31}P : 202.56 MHz의 주파수에서 작동함)에서 기록하였다. ^{31}P NMR 데이터를 양성자 {1H}로부터의 디커플링된 선명함에 기반하여 수집하였다. ^{31}P NMR 측정에 대한 완화 시간 D1을 60초로 증가시켜 각각의 P-종의 양을 측정하였다. 엠노바(MNova) 소프트웨어를 사용하여 스펙트럼을 분석하였다.
- [0234] 점도 측정을 위해, 안톤 파아르 피지카 MCR51(Anton Paar Physica MCR 51)을 사용하였다. 측정을 20°C에서 1 내지 1000 초 $^{-1}$ 의 전단 응력 프로파일에 의해 수행하고, 평균을 계산하여 소정 값들을 취득하였다. 제조된 모든 첨가제 혼합물을 하기 표 1에 요약하였다.
- [0235] 실험 1 - 혼합물 M1:
- [0236] 전술된 방법에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 800 mmol, 104.8 g)를 실온(RT)에서 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 800 mmol, 88.0 g)에 첨가하고 90°C에서 1시간 동안 휘발성 메틸클로라이드의 형성이 멈출 때까지 교반하였다. 형성된 무색 잔사가 담긴 플라스크에 증류 브릿지를 장착하고 가열(1시간, 100°C, 0.2 mbar)하여 실릴-H-포스포네이트 M1을 무색 오일(105 g, 95% 수율, 클로라이드 함량 55 ppm)로서 취득하였다.
- [0237] M1을 A1, 이량체 A2 및 올리고머 A3([$PHO(OSiMe_2O)$] 반복 단위 및 $CH_3OP(O)H$ 종결을 가짐)의 혼합물로서 취득하였다. A1:A2:A3의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A3에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호의 적분에 의해 평가하였다. 전술된 조건에 대해, 1:27:72의 A1:A2:A3의 비를 찾았다.
- [0238] 점도: 170 mPas.
- [0239] 957 g/mol의 $M_n(M1)$ 을 하기 방법에 의해 측정하였다. 올리고머 A3은 이론적으로 구조
- $$Me-O-P(=O)(OH)-O-Si(CH_3)_2-O-P(=O)(OH)-O-Si(CH_3)_2-O-P(=O)(OH)-O-Me$$
- [0240] 에 따라 2개의 상이한 단위 P-함유 종결 기[2 x $CH_3OP(O)H$ -, 합으로 158.03 g/mol], n개의 Si- 및 P-함유 반복 단위[n x $(CH_3)_2SiO_2P(O)H$ -단위, 단위당 138.14 g/mol] 및 하나의 추가적인 $(CH_3)_2SiO_2$ -단위(90.15 g/mol)로 구분될 수 있다.
- [0242] 수 평균 분자량의 측정을 위해, ^{31}P NMR 스펙트럼(60초의 완화시간 D1에 의해 정량적 측정됨)에서 종결 기의 신호를 2로 설정하였다. 결과적으로, 반복 단위의 신호는 반복 단위의 개수 n을 나타냈다. 종결 기의 분자량, n x 반복 단위의 분자량 및 추가적인 $(CH_3)_2SiO_2$ -단위의 분자량을 더하여 수 평균 분자량을 계산하였다.
- [0243] 반응 수율을 출발 물질의 양, 알킬 클로라이드의 방출량 및 취득된 올리고머 혼합물의 중량의 차이에 기반하여 계산하였다.
- [0244] 실험 2 - 혼합물 M2:

- [0245] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (0.9 당량, 765 mmol, 98.7 g), MeSiCl_3 (0.1 당량, 85 mmol, 12.7 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 850 mmol, 93.5 g)를 전환하여 M2(95.0 g, 87% 수율)를 획득하였다. A1:A2:A4의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A4에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 2:35:63의 B를 찾았다.
- [0246] 점도: 180 mPas.
- [0247] 실험 3 - 혼합물 M3:
- [0248] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (0.9 당량, 72 mmol, 9.47 g), SiCl_4 (0.1 당량, 8 mmol, 1.4 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 80 mmol, 8.8 g)를 전환하여 M3를 획득하였다. A1:A2:A5의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A5에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:20:79의 A1:A2:A5의 비를 찾았다.
- [0249] 실험 4 - 혼합물 M4:
- [0250] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (0.9 당량, 99 mmol, 12.9 g), Me_3SiCl (0.1 당량, 11 mmol, 1.21 g) 및 다이메틸포스파이트(0.73 당량, 80 mmol, 8.80 g)를 전환하여 M4(8.80 g, 80% 수율)를 획득하였다. A1:A2:A6의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A6에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:34:65의 A1:A2:A6의 비를 찾았다.
- [0251] 실험 5 - 혼합물 M5:
- [0252] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 850 mmol, 109.7 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 850 mmol, 93.5 g)를 -10°C 에서 냉각 매질에 의해 비수직(avertical) - 강도 응축기를 사용하여 지속 시간(4시간) 동안 반응시켜 모든 휘발물질의 증류 후 M5(116.0 g, 98% 수율)를 획득하였다. A1:A2:A3의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A3에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:11:88의 A1:A2:A3의 비를 찾았다.
- [0253] 2021 g/mol의 M_n 을 실험 1에 대해 논의된 ^{31}P NMR에 의해 측정하였다.
- [0254] 점도: 750 mPas
- [0255] 실험 6 - 혼합물 M6:
- [0256] 실험 5에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 83 mmol, 107.5 g) 및 다이메틸포스파이트(0.90 당량, 75 mmol, 82.5 g)를 전환하여 M6(103.0 g, 99% 수율)을 획득하였다. A1:A2:A3의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A3에 대해), -2.5 ppm(A2에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 0:3:97의 A1:A2:A3의 비를 찾았다.
- [0257] 실험 7 - 혼합물 M7:
- [0258] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 70 mmol, 9.12 g) 및 다이메틸포스포네이트(1.0 당량, 70 mmol, 8.95 g)를 전환하여 M7(9.80 g, 92% 수율)을 획득하였다. A7:A8:A9의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 8 내지 12 ppm(A9에 대해), 21 내지 23 ppm(A8에 대해) 및 33 ppm(A7에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:30:69의 A7:A8:A9의 비를 찾았다.
- [0259] 실험 8 - 혼합물 M8:
- [0260] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 50 mmol, 6.45 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 50 mmol, 7.12 g)를 전환하여 M8(3.80 g, 53% 수율)을 획득하였다. A10:A11:A12의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A12에 대해), -4.2 ppm(A11에 대해) 및 7.2 ppm(A10에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:81:18의 A10:A11:A12의 비를 찾았다.
- [0261] 실험 10 - 혼합물 M10:

[0262] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Me_2SiCl_2 (1.0 당량, 70 mmol, 9.17 g) 및 다이메틸 페닐포스포네이트(1.0 당량, 70 mmol, 13.30 g)를 전환하여 M10(13.6 g, 88% 수율)을 수득하였다. A13 신규:A14 신규:A15 신규의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -0.2 내지 -2.5 ppm(A15 신규에 대해), 10.4 ppm(A14 신규에 대해) 및 21.5 ppm(A13 신규에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:55:44의 A13:A14:A15의 비를 찾았다.

[0263] 점도: 1519 mPas

[0264] 753 g/mol의 M_n 을 실험 1에 대해 논의된 ^{31}P NMR에 의해 측정하되, 구조에 따라 종결 기 [$2 \times \text{CH}_3\text{OP}(\text{O})\text{H}$ -, 함으로 310.24 g/mol], n개의 Si- 및 P-함유 반복 단위 [$n \times (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ -단위, 단위당 214.25 g/mol] 및 하나의 추가적인 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ -단위(90.15 g/mol)를 계산하였다.

[0265] 실험 11 - 혼합물 M11:

[0266] 실험 1에 기재된 조건에 따라, Et_2SiCl_2 (1.0 당량, 70 mmol, 7.86 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 70 mmol, 11.34 g)를 전환하여 M11(15.3 g, 98% 수율)을 수득하였다. A17:A16:A12의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -14 내지 -17.5 ppm(A17에 대해), -4.2 ppm(A16에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 2:90:8의 A1:A16:A17의 비를 찾았다.

[0267] 실험 12 - 혼합물 M12:

[0268] 실험 1에 기재된 조건에 따라, $\text{ClMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ (1.0 당량, 80 mmol, 6.45 g) 및 다이메틸포스파이트(1.0 당량, 80 mmol, 9.00 g)를 전환하여 M12(15.40 g, 87% 수율)를 수득하였다. A1:A18:A19의 비를 ^{31}P NMR 스펙트럼에서 -15 내지 -17.5 ppm(A12에 대해), -2.7 ppm(A11에 대해) 및 10.4 ppm(A1에 대해)에서의 모든 신호를 적분함으로써 평가하였다. 상기 기재된 조건에 대해 1:9:80의 A1:A18:A19의 비를 찾았다.

[0269] 실험 9 내지 12 - 혼합물 M9 내지 M12:

[0270] 혼합물 M9 내지 M12를 실험 하기 표 1에 제시된 에덕트(educt), 에덕트의 비 및 반응 조건에 의해 실험 1에 기재된 바와 같이 제조하고 평가하였다. 수득된 혼합물의 조성도 하기 표 1에 제시하였다.

표 1

제조된 실험 에스터 포스포네이트 혼합물				
실험	출발 물질의 비	추가 성분 [당량]	조건	화합물
1	1:1 $\text{HPO}(\text{OMe})_2 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2$	-	90°C, 60분	M1: A1:A2:A3 = 1:27:72
2	1:0.9(")	0.1(MeSiCl_3)	90°C, 60분	M2: A1:A2:A4 = 2:35:63
3	1:0.9(")	0.1(SiCl_4)	90°C, 60분	M3: A1:A2:A5 = 1:20:79
4	0.73:0.9(")	0.1(Me_3SiCl)	90°C, 60분	M4: A1:A2:A6 = 1:34:65
5	1:1(")	-	-10°C에서 240분, 응축기	M5: A1:A2:A3 = 1:11:88
6	0.9:1(")	-	-10°C에서 240분, 응축기	M6: A1:A2:A3 = 0:3:97
7	1:1 $\text{MePO}(\text{OMe})_2 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2$	-	90°C, 60분	M7: A7:A8:A9 = 1:30:69
8	1:1 $\text{HPO}(\text{OEt})_2 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2$	-	90°C, 60분	M8: A10:A11:A12 = 1:81:18
10	1:1 $\text{PhPO}(\text{OMe})_2 : \text{Me}_2\text{SiCl}_2$	-	90°C, 60분	M10: A13:A14:A15 = 1:55:44

11	1:1 HPO(OMe) ₂ : Et ₂ SiCl ₂	-	90℃, 60분	M11: A1:A16:A17 = 2:90:8
12	1:1 HPO(OMe) ₂ : ClSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	-	90℃, 60분	M12: A1:A18:A19 = 1:19:80
Me는 CH ₃ 이고; Et는 CH ₂ CH ₃ 이다.				

[0272] II. 전해질 조성물

[0273] 1.0 M LiPF₆을 에틸 카보네이트(EC, 바스프), 디에틸 카보네이트(DEC, 바스프), 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 바스프) 및 1H,1H,5H-퍼플루오로펜탈-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H, FPPE, 후성 컴퍼니 리미티드(Foosung co., Ltd))의 상이한 혼합물 중 용해시켜 전해질 조성물을 제조하였다. 비교용 첨가제 R1 및 R2, 및 본 발명의 첨가제 혼합물 M1, M2 및 M7을 하기 표 2에 제시한 바와 같이 상기 조성물에 첨가하였다. R2, M1, M2 및 M7은 추가의 정제 없이 사용하였다. "부피%"는 전해질 조성물 중 용매의 부피를 지칭하고, "중량%"는 전해질 조성물의 총 중량을 지칭한다. 모든 용매를 건조시켰다(물 함량 3 ppm 미만). 모든 전해질 조성물을 제조하고 산소 및 물(1.0 ppm 미만 수준)을 갖는 Ar으로 채운 글러브 박스에 저장하였다. 사용된 전해질 조성물을 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

[0274]

전해질 조성물											
전해질 조성물	용매				첨가제						
	[부피%]				[중량%]						
	EC	FEC	DEC	FPEE	FEC	VC	R1	R2	M1	M2	M7
EL 1(비교용)	-	12	64	24	-	-	-	-	-	-	-
EL 2(비교용)	-	12	64	24	-	-	2	-	-	-	-
EL 3(비교용)	-	12	64	24	-	-	-	2	-	-	-
EL 4(본 발명)	-	12	64	24	-	-	-	-	2	-	-
EL 5(본 발명)	-	12	64	24	-	-	-	-	-	2	-
EL 6(비교용)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	-	-	-
EL 7(비교용)	30	-	70	-	1.5	1	2	-	-	-	-
EL 8(비교용)	30	-	70	-	1.5	1	-	2	-	-	-
EL 9(본 발명)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	2	-	-
EL 10(비교용)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	-	-	2

[0275] III. 전기화학 전지

[0276] III.1 HE-NCM/흑연 2032 풀 코인(full coin) 전지

[0277] 알루미늄 호일 상에 92.5 중량%의 환원전극 활성 물질, 2 중량%의 흑연, 2 중량%의 슈퍼 C65 카본 블랙(Super C65 carbon black) 및 3.5 중량%의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 결합제(N-에틸-2-피롤리딘온(NEP) 중 현탁됨)를 함유하는 슬러리를 코팅함으로써 화학전지 사이클링 실험을 위한 양극을 제조하였다. 환원전극 활성 물질은 HE-NCM 0.42Li₂MnO₃ · 0.56Li(Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2})O₂, HE-NCM, BASF)였다. 일렉셀 코포레이션 리미티드(Elexcel Corporation Ltd.)로부터 시판되는 흑연-코팅 테이프를 음극으로서 사용하였다. 양, 음 복합 전극, 폴리비닐리덴 격리판(셀가드(Celgard)) 및 각각의 전해질을 사용하여 2032 코인 전지를 제조하였다. 모든 전지를 산소 및 물(1.0 ppm 미만 수준)을 갖는 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 제조하고 이의 전기화학 시험을 마코르 4000(Maccor 4000) 배터리 시험 시스템에서 수행하였다.

[0278] III.2 NCM622/흑연 및 NCM811/흑연 파우치 전지

[0279] 파우치 전지 내의 전기화학 사이클링 시험을 위한 산화전극은 롤 코터를 사용하여, N-메틸-2-피롤리딘온(NMP)에 현탁된 환원전극 활성 물질, 카본 블랙 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 결합제를 함유하는 슬러리를 알루미늄 호일(두께 = 17 μm) 상에 코팅함으로써 제조하였다. 상기 전극 테이프를 고온 공기 챔버 내에서 건조하고, 진공 하에 130℃에서 8시간 동안 추가로 건조하고, 롤 프레서를 사용하여 전극을 프레스하였다. 사용된 환

원전극 활성 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2(\text{NCM811})$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2(\text{NCM622})$ 였다. 환원전극의 경우, 흑연 및 카본 블랙을 CMC(카복시메틸 전지물로스) 및 SBR(스타이렌 부타다이엔 고무)과 혼합함으로써 수성 슬러리를 제조하였다. 수득된 슬러리를, 롤 코터를 사용하여 구리 호일(두께 = 9 μm) 상에 코팅하고, 고온 공기 챔버(80°C 내지 120°C) 하에 건조하였다. 결과적인 전극의 적재량은 10 mg/cm^2 로 확인되었다. 상기 전극을 롤 프레스로 약 72 μm 의 두께로 프레스하였다. Ar로 채워진 글러브 박스 내에서, NCM 산화전극, 흑연 환원전극, 및 환원전극과 산화전극 사이에 놓인 분리막을 포함하는 파우치 전지(250 mAh)을 조립하였다. 이후, 1.0 ppm 미만의 산소 및 물 수준을 갖는 Ar로 채워진 글러브 박스 내에서, 하기 표 2에 기재되는 바와 같이, 모든 전지에 전해질을 채우고, 이들의 전기화학 시험을 마코 4000 배터리 시험 시스템에서 수행하였다.

IV. 전기화학 전지의 평가

IV.1 25°C에서 HE-NCM/흑연 2032 코인 풀 전지의 사이클링 및 전지 저항 평가

25°C에서, 전지를 0.067 C의 일정한 전류에서 4.7 V로 충전하고 0.067 C의 일정한 전류에서 2.0 V의 방전 전압으로 방전시켰다(제1 활성화 사이클).

직후, 전지를 25°C에서 0.1 C의 일정한 전류에서 4.6 V의 전압으로 충전하였다. 전지를 0.05 C의 값의 전류에 도달할 때까지 4.6 V의 전압에서 추가로 충전하고 0.1 C의 일정한 전류에서 2.0 V의 방전 전압으로 방전시켰다(제2 사이클). 제2 사이클과 동일한 절차를 1회 반복하였다(제3 사이클). 이어서, 전지를 0.1 C의 일정한 전류에서 4.6 V의 전압으로 충전한 후, 1.0 C의 일정한 전류에서 2.0 V의 방전 전압으로 방전시켰다(제4 사이클). 상기 사이클로부터의 충전 용량을 후속 사이클(제5 사이클)에 대한 기준값으로서 사용하고, 여기서 전지를 0.1 C의 일정한 전류에서 제5 사이클의 충전 전압의 40%(40% SOC)까지 충전하였다. 전지가 40% SOC에 도달할 때, 10초 동안 0.2 C 전류 간섭을 인가함에 의해 직류 내부 저항(DCIR) 측정을 수행하였다.

제6 및 제7 사이클에서, 전지를 25°C에서 0.2 C의 일정한 전류에서 4.6 V의 전압으로 충전하였다. 전지를 0.05 C의 값의 전류에 도달할 때까지 4.6 V에서 추가로 충전한 후, 0.5 C의 일정한 전류에서 2.0 V의 방전 전압으로 방전시켰다. 이어서, 전지를 0.7 C의 일정한 전류에서 4.6 V의 전압으로 충전하고 0.05 C의 값의 전류에 도달할 때까지 4.6 V에서 충전하는 동안 상기 충전 조건들을 유지하였고, 이어서 전지를 1 C(2회, 제8 사이클 및 제9 사이클), 2C(2회, 제10 사이클 및 제11 사이클) 및 3C(2회, 제12 사이클 및 제13 사이클)의 일정한 전류에서 2.0 V의 방전 전압으로 방전시켰다. 제13 사이클에 대해 기록된 방전 용량을 제3 사이클에서 수득된 방전 용량의 퍼센트로서 나타냈다(하기 표 3의 방전 용량 비 3 C/0.1 C(%) 참고).

방전을 변동 후, 전지를 0.7 C의 일정한 전류에서 4.6 V로 충전하고, 0.05 C의 값의 전류에 도달할 때까지 4.6 V에서 충전하고 1 C의 일정한 전류로 2.0 V의 방전 전압으로 충전함으로써 지속 사이클링을 수행하였다(제 14 사이클). 상기 충전 및 방전 절차를 200회 이상, 또는 측정되는 충전 용량이 제14 사이클의 충전 용량의 70% 미만일 때까지 반복하였다. 지속 사이클링 시험 동안, 직류 내부 저항(DCIR) 측정을 매 100회 사이클마다 40% SOC로 수행하였다. 후자는 모든 100회의 1C-사이클에 제2 및 제5 사이클에 대해 기재된 사이클링 순서를 반복함으로써 수행하였다. 다양한 실시예들로부터의 결과를 하기 표 3에 나타냈다.

표 3

25°C에서 HE-NCM/흑연 전지 사이클링 시험으로부터 수득된 결과					
	전해질	방전 용량 비 3C/0.1C (%)	1 C에서 100회 사이클 후 용량 보전율 (%)	1 C에서 200회 사이클 후 용량 보전율 (%)	1 C에서 200회 사이클 후 전지 저항 (Ωcm^2)
비교 실시예 1	EL1	53%	82.2%	73.3%	343
비교 실시예 2	EL2	52%	89.5%	83.3%	234
비교 실시예 3	EL3	56%	92.7%	89.3%	222
본 발명의 실시예 1	EL4	57%	99.4%	96.3%	171
본 발명의 실시예 2	EL5	61%	97.8%	94.4%	152

[0287] 올리고머 실릴 에스터 포스포네이트를 함유하는 전지의 방전 용량 및 전지 저항은 단량체 첨가제와 필적하거나 명백히 더 우수하였고, 상기 올리고머 첨가제는 덜 휘발성인 장점을 가진다. 이는 전해질 조성물의 취급 및 제조, 상기 전해질 조성물을 전지에 충전하는 동안 첨가제 농도가 일정함을 용이하게 한다. 통상적으로, 액체 전해질이 전지에 충전되기 전 진공이 상기 전지에 적용되어 전지의 우수한 충전 및 액체 전해질 조성물에 의한 모든 부분의 우수한 습윤을 용이하게 한다.

[0288] IV.2 NCM622 및 NCM811 환원전극 및 흑연 산화전극을 포함하는 파우치 전지의 사이클링 평가

[0289] IV.2.1 형성(formation)

[0290] NCM622 또는 NCM811 환원전극 및 흑연 산화전극을 포함하는 파우치 풀-전지를 0.1 C의 일정한 전류로 3.7 V의 전압까지 또는 최대 2시간 동안 충전하였다. 이어서, 상기 전지를 45°C에서 17시간 저장하고, 이어서 탈기시키고, 초기 부피 측정을, 아르키메데스(Archimedes) 측정을 통해, 주위 온도에서 물 중에서 수행하였다.

[0291] IV.2.2 NCM622//흑연 및 NCM811//흑연을 포함하는 파우치 풀-전지(pouch full-cell)의 60°C 고온 저장

[0292] 형성 절차가 완료된 후, 상기 전지를 주위 온도에서 4.2 V까지 충전하고, 이어서 60°C에서 14일 동안 저장하였다. 상기 저장 동안 생성된 기체의 양(mL)을, 아르키메데스 측정에 의해, 물 중에서 주위 온도에서 결정하였고, 결과를 하기 표 3에 요약한다. 저장 시험 이후에 최종 충전(CCCV 충전, 0.2 C, 4.2 V, 0.015 C 컷오프) 및 방전(CC 방전, 0.2 C, 3.0 V 컷오프) 용량을 측정하였다. 사이클링 이후의 용량 보전율은 최종 및 초기 방전 용량 간의 비로서 표현된다. 상기 전지를 50% SOC까지 충전하고, 전류 차단을 적용하여 직류 내부 저항(DCIR)을 측정함으로써, 사이클링 이후의 전지 저항을 결정하였다. 다양한 실시예들로부터의 결과를 하기 표 4 및 5에 제시한다. 본 발명의 전기화학 전지는 비교예의 전지보다 분명히 더 적은 기체 발생을 나타낸다.

표 4

[0293]

60°C에서 NCM622/흑연 전지 저장 실험으로부터 수득된 결과				
	전해질	60°C에서 저장 3일 후 전지 부피 변화 [mL]	60°C에서 저장 6일 후 전지 부피 변화 [mL]	60°C에서 저장 14일 후 전지 부피 변화 [mL]
비교 실시예 4	EL 6	1.86	2.06	1.86
비교 실시예 5	EL 7	1.46	2.06	1.29
비교 실시예 6	EL 8	0.91	1.03	0.79
본 발명의 실시예 3	EL 9	0.12	0.13	0.14
비교 실시예 7	EL 10	-	0.24	0.15

표 5

[0294]

60°C에서 NCM811/흑연 전지 저장 실험으로부터 수득된 결과				
	전해질	60°C에서 저장 1일 후 전지 부피 변화 [mL]	60°C에서 저장 6일 후 전지 부피 변화 [mL]	60°C에서 저장 14일 후 전지 부피 변화 [mL]
비교 실시예 8	EL 6	0.29	0.63	0.90
비교 실시예 9	EL 7	0.38	0.52	0.65
비교 실시예 10	EL 8	0.26	0.36	0.43
비교 실시예 11	EL 10	0.13	0.15	0.16
본 발명의 실시예 4	EL 9	0.06	0.03	0.07