



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063721
(43) 공개일자 2017년06월08일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 4/485</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/587</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0567</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7010182
 (22) 출원일자(국제) 2015년09월11일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년04월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/049642
 (87) 국제공개번호 WO 2016/044088
 국제공개일자 2016년03월24일
 (30) 우선권주장
 14/490,785 2014년09월19일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 솔베이(소시에떼아노님)
 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 튀 드 랑스비크 310</p> <p>(72) 발명자
 버크하트, 스티븐 이.
 미국 19802 델라웨어주 윌밍턴 웨스트 27썸 스트리트 904
 코우르타키스, 코스탄티노스
 미국 19063 펜실베이니아주 미디어 스포링톤 드라이브 804
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 정진일</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 비-수성 전해질 조성물

(57) 요약

본 개시는 플루오르화 에스테르 용매, 비-플루오르화 카보네이트, 리튬/붕소 화합물 및 리튬 염을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 전해질 용매를 포함하는 전기화학적 전지는 증가된 사이클 수명을 갖는다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
H01M 2300/0034 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

(72) 발명자

로엘로프스, 마크 게럿

미국 21919 메릴랜드주 얼빌 스톤 배터리 로드
255

두보이스, 찰스 제이.

미국 77632 텍사스주 오렌지 베어 트레일 2503

명세서

청구범위

청구항 1

- a) R^1COOR^2 로 나타내는 적어도 하나의 플루오르화 화합물;
- b) 비-플루오르화 카보네이트;
- c) 리튬/붕소 화합물; 및
- d) 리튬 염을 포함하며,

식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 선형 또는 분기형 알킬기를 나타내며; R^1 및 R^2 에서 탄소 원자의 합은 2 내지 7이고; R^1 및/또는 R^2 에서 적어도 2개의 수소 원자는 불소 원자에 의해 대체되고; R^1 이나 R^2 중 어느 것도 $-CH_2F$ 또는 $-CHF_2$ -기를 함유하지 않는, 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

최대 10 중량%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

비-플루오르화 카보네이트가 고리형 카보네이트인 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

R^1 이 $-CH_3$, C_2H_5 또는 C_3H_7 이고, R^2 가 불소를 함유하는 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

플루오르화 화합물이 $CH_3CO_2CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2CO_2CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2CO_2CH_3$, $F_2CHCH_2CO_2CH_2CH_3$, $CH_3CO_2CH_2CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2CO_2CH_2CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2CH_2CO_2CH_2CH_3$, $CH_3CO_2CH_2CF_3$, 또는 이들의 조합인 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

비-플루오르화 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합인 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

리튬/붕소 화합물이 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$ (식에서, x는 0 내지 8임), 또는 이들의 조합인 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

리튬 염이 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설폰닐)이미드, 리튬 (플루오로설폰닐)(노나플루오로부탄설폰닐)이미드, 리튬 비스(플루오로설폰닐)이미드, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트, 리튬 트리스(트리플루오로메탄설폰닐)메티드 또는 이들의 조합인 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

조성물이

- a) 5 내지 90 중량% 범위의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트;
- b) 10 내지 80 중량% 범위의 에틸렌 카보네이트;
- c) 0.1 내지 10 중량% 범위의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트; 및
- d) 리튬 헥사플루오로포스페이트를 포함하며;

모든 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 하는, 전해질 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

2,2-디플루오로에틸 아세테이트의 양이 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량% 범위인 전해질 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

0.1 내지 5.0 중량% 범위의 e) 플루오로에틸렌 카보네이트를 추가로 포함하며, 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 전해질 조성물.

청구항 12

(a) 하우징;

(b) 하우징 내에 배치되고 서로 이온 전도성 접촉을 하고 있는 애노드 및 캐소드;

(c) 하우징 내에 배치되고 애노드 및 캐소드 간 이온 전도성 경로를 제공하는 제1항의 전해질 조성물; 및

(d) 애노드 및 캐소드 간 다공성 분리막

을 포함하는 전기화학적 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

리튬 이온 배터리인 전기화학적 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

애노드가 애노드 활성 물질을 포함하며 애노드 활성 물질이 리튬 티타네이트 또는 흑연인 전기화학적 전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

캐소드가 Li/Li^+ 참조 전극 대비 4.6 V를 초과하는 전위 범위에서 30 mAh/g 초과 용량을 나타내는 캐소드 활성

물질을 포함하는 전기화학적 전지.

청구항 16

제13항에 있어서,

캐소드가 Li/Li^+ 참조 전극 대비 4.20 V 이상 전위까지 충전되는 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학적 전지.

청구항 17

제13항에 있어서,

캐소드가 캐소드 활성 물질을 포함하며, 캐소드 활성 물질이 하기 화학식으로 나타내는 리튬-함유 망간 복합 산화물인 전기화학적 전지:



식에서, x는 0.03 내지 1.0이며; x는 충전 및 방전 동안 리튬 이온 및 전자의 방출 및 흡수에 따라 변화하고; y는 0.3 내지 0.6이고; M은 Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V, 및 Cu 중 하나 이상을 포함하고; z는 0.01 내지 0.18이고; d는 0 내지 0.3이다.

청구항 18

제13항에 있어서,

캐소드가 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Z}_f$ 를 포함하는 전기화학적 전지:

식에서, R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.7$, $0.05 \leq d \leq 0.4$, $0 \leq e \leq 0.2$ 이고, 합 $b+c+d+e$ 는 약 1이며; $0 \leq f \leq 0.08$ 이다.

청구항 19

제13항의 전기화학적 전지를 포함하는 컴퓨터, 카메라, 라디오, 전기 기구, 통신 장치, 또는 운송 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 교차 참조

[0002]

본 출원은 2014년 9월 19일에 출원된 미국 특허 출원 제14/490785호의 이익을 청구하며, 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0003]

개시 분야

[0004]

본 개시는 플루오르화 화합물, 비-플루오르화 카보네이트, 리튬/붕소 화합물 및 리튬 염을 함유하는 전해질 조성물에 대한 것이다. 전해질 조성물은 전기화학적 전지, 예컨대 리튬 이온 배터리에서 유용하다.

배경 기술

[0005]

카보네이트 화합물은 현재 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들 금속을 포함하는 화합물로 제조된 전극을 함유하는 비-수성 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리를 위한 전해질 용매로서 이용된다. 현재의 리튬 이온 배터리 전해질은 전형적으로 하나 이상의 선형 카보네이트, 예컨대 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 또는 디에틸 카보네이트; 및 고리형 카보네이트, 예컨대 에틸렌 카보네이트를 함유한다. 그러나 Li/Li^+ 참조 전극 대비 4.25 V를 초과하는 캐소드 전위에서는 이들 전해질이 분해될 수 있고, 이는 배터리 성능 손실을 일으킬 수 있다. 추가적으로, 이들 전해질의 이용 시, 낮은 비점 및 높은 가연성으로 인해, 안전성에 대한 우려가 존재한다.

[0006]

일반적으로 이용되는 비-수성 전해질의 한계를 극복하기 위해 다양한 접근법이 연구되어 왔다. 예를 들어, 첨가

제, 예컨대 고리형 카복실산 무수물이 특정 전해질 용매와의 조합으로 이용되었다(예를 들어, Jeon et al. 미국 특허 출원 공개 제2010/0273064 A1호 참고). 추가적으로, 다양한 플루오르화 카복실산 에스테르 전해질 용매가 리튬 이온 배터리에서의 이용을 위해 연구되었다(예를 들어, Nakamura et al, JP 4/328,915-B2, JP 3/444,607-B2, 및 미국 특허 제8,097,368호 참고). 이들 전해질은 고전위 캐소드, 예컨대 4 V 스피넬 LiMn_2O_4 캐소드를 갖는 리튬 이온 배터리에서 이용될 수 있지만, 특히 고온에서, 사이클링 성능이 제한될 수 있다.

[0007] 상술된 당분야에서의 노력에도 불구하고, 리튬 이온 배터리, 특히 고전위 캐소드(즉, 최대 약 5V)로 작동하는 배터리에서 이용되는 경우, 고온에서 개선된 사이클링 성능을 가질 전해질 및 이들의 조성물에 대한 필요성이 남아있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시는

[0009] a) R^1COOR^2 로 나타내는 적어도 하나의 플루오르화 화합물;

[0010] b) 비-플루오르화 카보네이트;

[0011] c) 리튬/붕소 화합물; 및

[0012] d) 리튬 염을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이며,

[0013] 식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 선형 또는 분기형 알킬기를 나타내며; R^1 및 R^2 에서 탄소 원자의 합은 2 내지 7이고; R^1 및/또는 R^2 에서 적어도 2개의 수소 원자는 불소 원자에 의해 대체되고; R^1 이나 R^2 중 어느 것도 $-\text{CHF}_2$ 또는 $-\text{CHF}-$ 기를 함유하지 않는다.

[0014] 본 개시는 또한 개시된 전해질 조성물을 포함하는 전기화학적 전지 및 전기화학적 전지를 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 개시의 특징 및 장점은 하기 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에게 더욱 쉽게 이해될 것이다. 명확성을 위해 개별적인 구현예들의 맥락에서 상기 및 하기에 기재되는 본 개시의 특정 특징이 또한 단일 요소로 조합되어 제공될 수 있음이 이해되어야 한다. 반대로, 간결성을 위해 단일 구현예의 맥락에서 기재되는 본 개시의 다양한 특징이 또한 개별적으로, 또는 임의의 하위-조합으로 제공될 수 있다. 또한, 단수형에 대한 언급에는 문맥 상 구체적으로 달리 나타내지 않는 한, 복수가 또한 포함될 수 있다(예를 들어, "하나" 및 "하나의"는 하나 이상을 나타낼 수 있다).

[0016] 명시적으로 달리 나타내지 않는 한, 언급된 범위 내의 최소 및 최대값에 모두 "약"이라는 단어가 선행되는 것과 마찬가지로, 본 출원에 명시된 다양한 범위에서의 수치 값의 이용은 근사치로서 언급된다. 상기 방식으로, 언급된 범위의 약간 초과 및 미만인 변이가 이용되어 범위 내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성할 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는 최소 및 최대값 사이의 각각의 모든 값을 포함하는 연속 범위로서 의도된다.

[0017] 본원에 있어서,

[0018] 본원에서 이용되는 "전해질 조성물"이라는 용어는 전기화학적 전지에서 전해질로서의 이용에 적합한 화학적 조성물을 나타낸다.

[0019] 본원에서 이용되는 "전해질 염"이라는 용어는 전해질 조성물에서 적어도 부분적으로 가용성이며, 전해질 조성물에서 적어도 부분적으로 이온으로 해리되어 전도성 전해질 조성물을 형성하는 이온성 염을 나타낸다.

[0020] "애노드"라는 용어는 산화가 일어나는, 전기화학적 전지의 전극을 나타낸다. 배터리와 같은 갈바닉 전지에서, 애노드는 음으로 하전된 전극이다. 이차(즉 재충전 가능한) 배터리에서, 애노드는 방전 동안 산화가 일어나고 충전 동안 환원이 일어나는 전극이다.

[0021] "캐소드"라는 용어는 환원이 일어나는, 전기화학적 전지의 전극을 나타낸다. 배터리와 같은 갈바닉 전지에서,

캐소드는 양으로 하전된 전극이다. 이차(즉 재충전 가능한) 배터리에서, 캐소드는 방전 동안 환원이 일어나고 충전 동안 산화가 일어나는 전극이다.

[0022] "리튬 이온 배터리"라는 용어는 리튬 이온이 방전 동안 애노드로부터 캐소드로 그리고 충전 동안 캐소드로부터 애노드로 이동하는 재충전 가능한 배터리의 한 유형이다.

[0023] 리튬 및 리튬 이온 간 평형 전위는 약 1 몰/리터의 리튬 이온 농도를 제공하기 충분한 농도로 리튬 염을 함유하는 비-수성 전해질과 접촉하는 리튬 금속을 이용하고 참조 전극의 전위가 그 평형값(Li/Li^+)으로부터 유의미하게 변경되지 않도록 충분히 작은 전류를 거치는 참조 전극의 전위이다. 이러한 Li/Li^+ 참조 전극의 전위에는 0.0V의 값이 할당된다. 애노드 또는 캐소드의 전위는 애노드 또는 캐소드 및 Li/Li^+ 참조 전극 간 전위차를 의미한다. 본원에서 전압은 전지의 캐소드 및 애노드 간 전압차를 의미하며, 어느 전극도 0.0V의 전위에서는 작동할 수 없다.

[0024] "리튬/붕소 화합물"이라는 용어는 그 실험식에 리튬 및 붕소를 모두 가지는 화합물을 나타낸다. 리튬 및 붕소가 반드시 서로 직접 결합될 필요는 없지만, 동일한 화합물에 존재한다.

[0025] 플루오르화 화합물, 비-플루오르화 카보네이트 및 리튬/붕소 화합물을 포함하거나 이로 본질적으로 구성되는 전해질 조성물은 높은 에너지 밀도, 감소된 오프-가스화 가능성 및 긴 충전/재충전 수명 기간을 갖는 이차 배터리를 제공할 수 있음이 확인되었다.

[0026] 전해질 조성물은

[0027] a) R^1COOR^2 로 나타내는 적어도 하나의 플루오르화 화합물;

[0028] b) 비-플루오르화 카보네이트;

[0029] c) 리튬/붕소 화합물, 및

[0030] d) 리튬 염을 포함하거나 이로 본질적으로 구성되며,

[0031] 식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 선형 또는 분기형 알킬기를 나타내며; R^1 및 R^2 에서 탄소 원자의 합은 2 내지 7이고; R^1 및 R^2 에서 적어도 2개의 수소는 불소에 의해 대체되고; R^1 이나 R^2 중 어느 것도 $-\text{CH}_2\text{F}$ 또는 $-\text{CHF}_2$ 기를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, R^1 은 $-\text{CH}_3$, C_2H_5 또는 C_3H_7 이고 R^2 는 불소를 함유한다. 다른 구현예에서, 전해질 조성물은 최대 10 중량%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 추가로 포함한다.

[0032] "로 본질적으로 구성되는"이라는 어구는 전해질 조성물이 선택적 플루오로에틸렌 카보네이트와 더불어, a) 및 b)로 기재된 성분을 용매로서 함유할 수 있음을 의미한다. 전해질 조성물은 플루오르화 카보네이트인 용매 또는 a) 또는 b) 성분 중 하나 또는 플루오로에틸렌 카보네이트로 기재되지 않은 다른 용매가 없거나 본질적으로 없다. "가 본질적으로 없는"이란 특정 성분이 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만 또는 0.5 중량% 미만으로 존재함을 의미한다. 추가적으로, ~로 본질적으로 구성되는이라는 언어는 전해질 조성물에 리튬 염이 아닌 다른 전해질 염이 없거나 본질적으로 없음을 의미한다.

[0033] 본 개시에서, 성분 a) 적어도 하나의 플루오르화 화합물, b) 비-플루오르화 카보네이트, c) 리튬/붕소 화합물 및 e) 선택적 플루오로에틸렌 카보네이트는 다양한 중량 백분율로 전해질 조성물에 존재한다. 달리 명시되지 않는 한, 중량 백분율에 대한 값은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 중량 백분율로 제공된다.

[0034] 적어도 하나의 플루오르화 화합물, R^1COOR^2 에 대해 적합한 예에는, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-디플루오로에틸 아세테이트, CAS No. 1550-44-3), $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ (2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, CAS No. 406-95-1), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, CAS No. 1133129-90-4), $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3,3-디플루오로프로필 아세테이트), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3,3-디플루오로프로필 프로피오네이트), $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (에틸 4,4-디플루오로부타노에이트, CAS No. 1240725-43-2) 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 하나의 구현예에서, 플루오르화 화합물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$)이다.

- [0035] 적어도 하나의 플루오르화 화합물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 90 중량% 범위로 전해질 조성물에 존재한다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 플루오르화 화합물은 하한 및 상한으로 정의되는 중량 백분율 범위로 전해질 조성물에 존재한다. 범위의 하한은 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 또는 50이고 범위의 상한은 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 또는 90이다. 모든 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0036] 전해질 조성물은 또한 비-플루오르화 카보네이트를 포함한다. 비-플루오르화 카보네이트의 적합한 예에는, 예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 일부 구현예에서, 비-플루오르화 카보네이트는 고리형 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트이다.
- [0037] 비-플루오르화 카보네이트는 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량% 범위로 전해질 조성물에 존재한다. 다른 구현예에서, 비-플루오르화는 하한 및 상한으로 정의되는 중량 백분율 범위로 존재한다. 범위의 하한은 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 또는 50이고 범위의 상한은 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 또는 80이다. 모든 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0038] 전해질 조성물은 또한 리튬/붕소 화합물을 포함한다. 리튬/붕소 화합물을 함유하지 않는 이차 배터리와 비교되는 경우, 성분 a), b), d) 및 선택적 e) 플루오로에틸렌 카보네이트와 조합된 하나 이상의 리튬/붕소 화합물의 첨가가 특정 이익, 예를 들어 더 높은 방전 용량 및/또는 더 긴 사이클 수명을 갖는 이차 배터리를 제공할 수 있는 것으로 나타났다. 적합한 리튬/붕소 화합물에는, 예를 들어, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트, 및 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ (식에서, x는 0 내지 8임), 리튬 플루오라이드와 음이온 수용체, 예컨대 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 의 혼합물이 포함될 수 있다. 상기 리튬/붕소 화합물의 조합도 이용될 수 있다. 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 약 10.0 중량% 범위인 양의 리튬/붕소 화합물을 함유할 수 있다. 다른 구현예에서, 리튬/붕소 화합물은 0.3 내지 약 4.0 중량% 범위, 추가 구현예에서는 0.5 내지 2.0 중량% 범위로 전해질 조성물에 존재할 수 있으며, 여기서 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0039] 전해질 염이 또한 전해질 조성물에 존재한다. 일부 구현예에서, 전해질 염은 리튬 염이다. 적합한 리튬 염에는, 예를 들어 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$), 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설폰)이미드, 리튬 (플루오로설폰)(노나플루오로부탄설폰)이미드, 리튬 비스(플루오로설폰)이미드, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트, 리튬 트리스(트리플루오로메탄설폰)메티드 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 리튬 염은 0.2 내지 2.0 몰/리터(M) 범위, 또는 0.3 M 내지 1.5 M, 또는 0.5 M 내지 1.2 M 범위로 전해질 조성물에 존재한다.
- [0040] 전해질 조성물은 최대 10 중량%의 e) 플루오로에틸렌 카보네이트를 추가로 포함할 수 있다. 다량의 플루오로에틸렌 카보네이트를 함유하는 일부 전해질 조성물은 이차 배터리의 고온 충전 및/또는 방전 동안 문제가 될 수 있는 가스를 형성할 수 있는 것으로 나타났다. 과량의 오프-가스화는 하우징의 파열을 유도할 수 있는 전해질 전지 내부의 압력 증가를 유도할 수 있다. 또한, 다량, 예를 들어 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과 내지 최대 약 40 중량%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 갖는 일부 전해질 조성물은 낮은 사이클 수명을 갖는 전기화학적 전지를 형성할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, 플루오로에틸렌 카보네이트의 양을 적게, 즉, 전해질 조성물의 10 중량% 이하로 유지하는 것이 중요하다. 일부 구현예에서, 플루오로에틸렌 카보네이트의 양은 9 중량% 미만, 또는 다른 구현예에서는 8, 7, 6, 5, 4.9, 4.8, 4.7, 4.6, 4.5, 4.4, 4.3, 4.2, 4.1, 4.0, 3.9, 3.8, 3.7, 3.6, 3.5, 3.4, 3.3, 3.2, 3.1, 3.0, 2.9, 2.8, 2.7, 2.6, 2.5, 2.4, 2.3, 2.2, 2.1, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 1.5, 1.4, 1.3, 1.2, 1.1, 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 또는 0.5 중량% 미만이다. 모든 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0041] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은

- [0042] a) 5 내지 90 중량% 범위의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트;
- [0043] b) 10 내지 80 중량% 범위의 에틸렌 카보네이트;
- [0044] c) 0.1 내지 10 중량% 범위의 리튬 비스(옥살레이트)보레이트; 및
- [0045] d) 리튬 헥사플루오로포스페이트를 포함하거나 이로 본질적으로 구성되며,
- [0046] 중량 백분율은 성분 a), b), c) 및 선택적 e) 플루오로에틸렌 카보네이트의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 구현예에서, 조성물은
- [0047] a) 5 내지 90 중량% 범위의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트;
- [0048] b) 10 내지 80 중량% 범위의 에틸렌 카보네이트;
- [0049] c) 0.1 내지 10 중량% 범위의 리튬 비스(옥살레이트)보레이트; 및
- [0050] d) 리튬 헥사플루오로포스페이트를 포함하거나 이로 본질적으로 구성되며;
- [0051] 모든 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 구현예에서, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량% 범위이다. 추가 구현예에서, 전해질 조성물은 0.1 내지 5.0 중량% 범위의 플루오로에틸렌 카보네이트를 추가로 포함하며, 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0052] 본원에 개시된 전해질 조성물은 통상적인 전해질 조성물에서, 특히 리튬 이온 배터리에서 이용하기에 유용한 것으로 당업자에게 공지된 첨가제를 추가적으로 또는 선택적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본원에 개시된 전해질 조성물에는 또한 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 동안 생성되는 가스의 양을 감소시키기에 유용한 가스-감소 첨가제가 포함될 수 있다. 가스-감소 첨가제는 임의의 유효량으로 이용될 수 있지만, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%를 포함하도록 함유될 수 있다. 대안적으로, 가스-감소 첨가제는 전해질 조성물의 0.05 내지 5 중량%, 추가 구현예에서는 전해질 조성물의 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위로 존재할 수 있다. 모든 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0053] 이용될 수 있는 적합한 가스화 첨가제는, 예를 들어, 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 요오도벤젠, 할로알킬벤젠, 1,3-프로판 설통, 숙신산 무수물, 에틸 설포닐 벤젠, 2-설포벤조산 고리형 무수물, 디비닐 설통, 트리페닐포스페이트(TPP), 디페닐 모노부틸 포스페이트(DMP), γ -부티로락톤, 2,3-디클로로-1,4-나프토크논, 1,2-나프토크논, 2,3-디브로모-1,4-나프토크논, 3-브로모-1,2-나프토크논, 2-아세틸푸란, 2-아세틸-5-메틸푸란, 2-메틸 이미다졸 1-(페닐설포닐)피롤, 2,3-벤조푸란, 플루오로-사이클로트리포스파젠, 2,4,6-트리플루오로-2-(페녹시)-4,6-디프로폭시-사이클로트리포스파젠, 2,4,6-트리플루오로-2-(3-(트리플루오로메틸)페녹시)-6-에톡시-사이클로트리포스파젠, 벤조트리아졸, 퍼플루오로에틸렌 카보네이트, 아니솔, 디에틸포스포네이트, 플루오로알킬-치환 디옥솔란, 2-트리플루오로메틸디옥솔란, 2,2-비스트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란, 트리메틸렌 보레이트, 디하이드로-3-하이드록시-4,5,5-트리메틸-2(3H)-푸라논, 디하이드로-2-메톡시-5,5-디메틸-3(2H)-푸라논, 디하이드로-5,5-디메틸-2,3-푸란디온, 프로펜 설통, 디글리콜산 무수물, 디-2-프로피닐 옥살레이트, 4-하이드록시-3-펜텐산 γ -락톤, $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$, α -메틸렌- γ -부티로락톤, 3-메틸-2(5H)-푸라논, 5,6-디하이드로-2-피라논, 디에틸렌 글리콜 디아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리글리콜 디아세테이트, 1,2-에탄디설포산 무수물, 1,3-프로판디설포산 무수물, 2,2,7,7-테트라옥사이드 1,2,7-옥사디티에판, 3-메틸-, 2,2,5,5-테트라옥사이드, 1,2,5-옥사디티올란, 헥사메톡시사이클로트리포스파젠, 4,5-디메틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 2-에톡시-2,4,4,6,6-펜타플루오로-2,2,4,4,6,6-헥사하이드로-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린, 2,2,4,4,6-펜타플루오로-2,2,4,4,6,6-헥사하이드로-6-메톡시-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 1,4-비스(에테닐설포닐)부탄, 비스(비닐설포닐)메탄, 1,3-비스(에테닐설포닐)프로판, 1,2-비스(에테닐설포닐)에탄, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 1,1'-[옥시비스(메틸렌설포닐)]비스에텐 또는 이들의 조합이다.
- [0054] 또 다른 구현예에서, 본 개시는 전해질 조성물의 형성 방법에 관한 것이다. 방법은
- [0055] a) R^1COOR^2 로 나타내는 적어도 하나의 플루오르화 화합물;
- [0056] b) 비-플루오르화 카보네이트;

- [0057] c) 리튬/붕소 화합물, 및
- [0058] d) 리튬 염을 조합하는 단계를 포함한다.
- [0059] 조합 단계는 전해질 조성물의 개별 성분을 순차적으로 또는 동시에 첨가하여 달성될 수 있다. 일부 구현예에서, 성분 a), b), c) 및 선택적 e) 플루오로에틸렌 카보네이트가 조합되어 제1 용액을 제조한다. 제1 용액의 형성 후, 원하는 농도의 리튬 염을 갖는 전해질 조성물을 제조하기 위한 양의 리튬 염이 제1 용액에 첨가된다. 전형적으로, 균질 혼합물을 형성하기 위해 성분의 첨가 동안 및/또는 이후 전해질 조성물이 교반된다.
- [0060] 또 다른 구현예에서, 본 개시는
- [0061] (a) 하우징;
- [0062] (b) 하우징 내에 배치되고 서로 이온 전도성 접촉을 하고 있는 애노드 및 캐소드;
- [0063] (c) 하우징 내에 배치되고 애노드 및 캐소드 간 이온 전도성 경로를 제공하는 전해질 조성물; 및
- [0064] (d) 애노드 및 캐소드 간 다공성 분리막을 포함하거나 이로 본질적으로 구성되는 전기화학적 전지에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 전기화학적 전지는 리튬 이온 배터리이다.
- [0065] 하우징은 전기화학적 전지 성분을 수용하기 위한 임의의 적합한 용기일 수 있다. 하우징 물질은 당분야에 널리 공지되어 있으며, 예를 들어, 금속 및 중합체성 하우징이 포함될 수 있다. 하우징의 형태가 특별히 중요한 것은 아니지만, 적합한 하우징은 실린더, 프리즘 케이스 또는 파우치 형태로 제작될 수 있다.
- [0066] 애노드 또는 캐소드로서 기능할 수 있는 여러 상이한 유형의 물질이 공지되어 있다. 일부 구현예에서, 캐소드에는, 예를 들어 리튬 및 전이 금속을 포함하는 캐소드 활성 물질, 예컨대 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, LiV_3O_8 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , 및 LiVPO_4F 가 포함될 수 있다. 다른 구현예에서, 캐소드 활성 물질에는, 예를 들어, 다음이 포함될 수 있다:
- [0067] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8 \text{ 및 } 0 \leq b \leq 0.5)$;
- [0068] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5 \text{ 및 } 0 \leq c \leq 0.05)$;
- [0069] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, \text{ 및 } 0.001 \leq b \leq 0.1)$;
- [0070] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d (0.9 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.05, \text{ 및 } 0 \leq d \leq 0.05)$
- [0071] $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2 (0 < x < 0.3, 0 < y < 0.1, \text{ 및 } 0 < z < 0.06)$;
- [0072] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Z}_f (0.8 \leq a \leq 1.2, 0.1 \leq b \leq 0.5, 0.2 \leq c \leq 0.7, 0.05 \leq d \leq 0.4, 0 \leq e \leq 0.2, \text{ 합 } b+c+d+e \text{ 는 약 } 1, \text{ 및 } 0 \leq f \leq 0.08)$.
- [0073] 상기 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이며; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고, R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P, 또는 이들의 조합이다. 적합한 캐소드 및 캐소드 활성 물질에는 미국 특허 제5,962,166호; 제6,680,145호; 제6,964,828호; 제7,026,070호; 제7,078,128호; 제7,303,840호; 제7,381,496호; 제7,468,223호; 제7,541,114호; 제7,718,319호; 제7,981,544호; 제8,389,160호; 제8,394,534호; 및 제8,535,832호, 그리고 여기에서의 참고문헌에 개시된 것들이 포함된다. "희토류 원소"란 La 내지 Lu까지의 란탄계 원소, 그리고 Y 및 Sc를 의미한다.
- [0074] 또 다른 구현예에서, 캐소드 활성 물질은 Li/Li^+ 참조 전극 대비 4.6 V를 초과하는 전위 범위에서 30 mAh/g 초과 용량을 나타내는 물질이다. 다른 구현예에서, 전기화학적 전지는 Li/Li^+ 참조 전극 대비 4.00 V, 4.10 V, 4.20 V, 4.30 V, 4.35 V, 4.40 V, 4.45 V, 4.5 V, 4.55 V 이상 또는 4.6 V 초과 전위로 충전된다. 이러한 캐소드 활성 물질의 하나의 예는 캐소드 활성 물질로서 스피넬 구조를 갖는 리튬-함유 망간 복합 산화물을 포함하는 안정화 망간 캐소드이다. 캐소드 활성 물질로서의 리튬-함유 망간 복합 산화물은 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_{4-d}$ 를 가질 수 있고, 식에서 x는 0.03 내지 1.0이며; x는 충전 및 방전 동안 리튬 이온 및 전자의 방출 및 흡수에 따라 변화하고; y는 0.3 내지 0.6이고; M은 Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V, 및 Cu 중 하나 이

상이고; z는 0.01 내지 0.18이고; d는 0 내지 0.3이다. 일부 구현예에서, 상기 식에서 y는 0.38 내지 0.48이고, z는 0.03 내지 0.12이고, d는 0 내지 0.1이다. 상기 화학식의 일부 구현예에서, M은 Li, Cr, Fe, Co 및 Ga 중 하나 이상이다. 안정화 망간 캐소드는 또한 미국 특허 제7,303,840호에 기재된 바와 같이, 망간-함유 스피넬 성분 및 리튬 풍부 층화 구조를 함유하는 스피넬-층화 복합체를 포함할 수 있다. 다른 예는 4.5 V를 초과하는 상한 충전 전위까지 충전되는, 미국 특허 제7,468,223호에 기재된 바와 같은 층화-층화 고-용량 산소-방출 캐소드이다.

[0075] 캐소드 활성 물질은, 예를 들어 문헌[Liu et al, *J. Phys. Chem. C* 13:15073-15079, 2009]에 기재된 하이드록사이드 전구체 방법과 같은 방법을 이용해서 제조될 수 있다. 이 방법에서, 하이드록사이드 전구체는 KOH의 첨가에 의해 요구되는 양의 망간, 니켈 및 다른 바람직한 금속(들) 아세테이트를 함유하는 용액으로부터 침전된다. 생성되는 침전물은 오븐-건조된 후, 본원에서 실시예에 상세히 기재된 바와 같이, 3 내지 24시간 동안 산소 중에 약 800 내지 약 950°C에서 요구되는 양의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 연소된다. 대안적으로, 캐소드 활성 물질은 미국 특허 제5,738,957호에 기재된 바와 같은 고상 반응 방법 또는 졸-겔 방법을 이용해서 제조될 수 있다.

[0076] 캐소드 활성 물질이 함유되는 캐소드는 유효량, 예를 들어, 약 70 중량% 내지 약 97 중량%의 캐소드 활성 물질을 중합체 결합체, 예컨대 폴리비닐리덴 디플루오라이드, 및 전도성 카본과 함께 적합한 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 중에 혼합하여 페이스트를 생성함으로써 제조될 수 있고, 이어서 집전체, 예컨대 알루미늄 호일 상에 코팅되고 건조되어 캐소드를 형성한다. 중량 백분율은 캐소드의 총 중량을 기준으로 한다.

[0077] 전기화학적 전지는 애노드를 추가로 함유하며, 이는 리튬 이온을 저장하고 방출할 수 있는 애노드 활성 물질을 포함한다. 적합한 애노드 활성 물질의 예에는, 예를 들어, 리튬 합금, 예컨대 리튬-알루미늄 합금, 리튬-납 합금, 리튬-실리콘 합금, 리튬-주석 합금; 카본 물질, 예컨대 흑연 및 메조카본 마이크로비드(MCMB); 인-함유 물질, 예컨대 흑인(black phosphorus), MnP_4 및 CoP_3 ; 금속 산화물, 예컨대 SnO_2 , SnO 및 TiO_2 ; 안티몬 또는 주석 함유 나노복합체, 예를 들어 안티몬, 알루미늄, 티타늄, 또는 몰리브덴 산화물, 및 카본 함유 나노복합체, 예컨대 문헌[Yoon et al., *Chem. Mater.* 21, 3898-3904, 2009]에 기재된 것들; 및 리튬 티타네이트, 예컨대 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 LiTi_2O_4 가 포함된다. 일부 구현예에서, 애노드 활성 물질은 리튬 티타네이트 또는 흑연이다.

[0078] 애노드는 캐소드에 대해 상술된 것과 유사한 방법에 의해 제조될 수 있고, 예를 들어, 결합체, 예컨대 비닐 플루오라이드계 공중합체가 유기 용매 중에 용해 또는 분산되거나, 물이 애노드 활성 물질과 혼합되어 페이스트를 수득한다. 페이스트는 집전체로 이용될 금속 호일, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리 호일 상에 코팅된다. 바람직하게는 열로, 페이스트가 건조되어, 애노드 활성 물질이 집전체에 결합된다. 적합한 애노드 활성 물질 및 애노드는 Hitachi, NEI Inc.(Somerset, NJ), 및 Farasis Energy Inc.(Hayward, CA) 등의 회사로부터 상업적으로 이용 가능하다.

[0079] 전기화학적 전지는 애노드 및 캐소드 사이에 다공성 분리막을 추가로 포함한다. 다공성 분리막은 애노드 및 캐소드 간 단락을 방지하는 작용을 한다. 다공성 분리막은 전형적으로 마이크로다공성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 폴리이미드, 또는 이들의 조합의 단층 또는 다층 시트로 구성된다. 다공성 분리막의 포어 크기는 애노드 및 캐소드 간 이온 전도성 접촉을 제공하기 위한 이온의 수송을 허용하기에 충분히 크지만, 애노드 및 캐소드의 직접 접촉을 또는 입자 침투 또는 애노드 및 캐소드 상에 형성될 수 있는 수지상 물질로부터의 접촉을 방지하기에 충분히 작다. 본원에서 이용하기에 적합한 다공성 분리막의 예는 이제 미국 특허 제8,518,525호인 미국 특허 출원 공보 제2012/0149852호에 개시된다.

[0080] 본원에 개시되는 전기화학적 전지는 다양한 적용에서 이용될 수 있다. 예를 들어, 전기화학적 전지는 컴퓨터, 카메라, 라디오, 전기 기구, 통신 장치, 또는 운송 장치와 같은 다양한 전기 구동 또는 보조 장치에서 그리드 저장장치에 또는 전원으로로서 이용될 수 있다. 본 개시는 또한 개시된 전기화학적 전지를 포함하는 전자 장치, 통신 장치, 또는 운송 장치에 관한 것이다.

[0081] 실시예

[0082] 달리 주지되지 않는 한, 모든 성분은 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri로부터 이용 가능하다.

[0083] TimCal Super C-65 카본 블랙은 TimCal Graphite and Carbon, Westlake, Ohio로부터 이용 가능하다.

[0084] SOLEF[®] 및 SF-6020 PVDF 중합체는 Solvay, West Deptford, New Jersey로부터 이용 가능하다.

- [0085] Farasis NMC 111 Ni, Mn, Co 캐소드 활성 분말은 Farasis Energy, Hayward, California로부터 이용 가능하다.
- [0086] Denka 카본 블랙은 Denka Corporation, Tokyo, Japan으로부터 이용 가능하다.
- [0087] THINKY[®] 용기 및 ARE-310 혼합장치는 THINKY USA Inc., Laguna Hills, California로부터 이용 가능하다.
- [0088] 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 및 NOVOLYTE[®] 전해질은 BASF, Florham Park, New Jersey로부터 이용 가능하다.
- [0089] 무수 철(II) 아세테이트는 Alfa Aesar, Ward Hill Massachusetts로부터 이용 가능하다.
- [0090] 아래 실시예에서, 하기 약어가 이용된다:
- [0091] wt%는 중량%를 의미한다.
- [0092] pbw는 중량부를 의미한다.
- [0093] ppm은 백만분율(parts per million)를 의미한다.
- [0094] DFEA는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 의미한다.
- [0095] EC는 에틸렌 카보네이트를 의미한다.
- [0096] FEC는 4-플루오로에틸렌 카보네이트를 의미한다.
- [0097] EMC는 에틸 메틸 카보네이트를 의미한다.
- [0098] Et 프로피오네이트는 에틸 프로피오네이트를 의미한다.
- [0099] LiBOB는 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 의미한다.
- [0100] **전해질 성분의 제조**
- [0101] **2,2-디플루오로에틸 아세테이트의 제조**
- [0102] 칼륨 아세테이트를 4 내지 5시간 동안 0.5~1 mm 수은 진공(66.7~133 Pa) 하에 100℃에서 건조하였다. 건조된 물 질은 칼 피셔(Karl Fischer) 적정으로 결정되는, 5 ppm 미만의 수분 함량을 가졌다. 드라이 박스에서, 212그램 (2.16몰, 8 몰% 과량)의 건조 칼륨 아세테이트를 무거운 자기 교반 막대를 함유하는 1.0-L, 3목 둥근 바닥 플라스크 내에 넣었다. 플라스크를 드라이 박스로부터 제거하고, 증기 후드 내로 옮기고, 열전대 웰, 드라이-아이스 응축기, 및 첨가 깔때기를 장착하였다.
- [0103] 설펀(500 mL, 칼 피셔 적정에 의해 결정되는 600 ppm의 수분)을 용융시키고 질소 흐름 하에 액체로서 3목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 교반을 시작하고, 반응 매질의 온도를 약 100℃로 만들었다. HCF₂CH₂Br(290그램, 2몰, E.I. du Pont de Nemours and Co., 99%)을 첨가 깔때기에 넣고 반응 매질에 천천히 첨가하였다. 첨가는 약간 발열성이었고, 반응 매질의 온도는 첨가 시작 15~20분 후 120~130℃까지 상승하였다. HCF₂CH₂Br의 첨가는 내부 온도를 125~135℃에서 유지하는 속도로 유지하였다. 첨가는 약 2~3시간이 걸렸다. 반응 매질을 추가 6시간 동안 120~130℃에서 진탕하였다. 이어서, 반응 매질을 실온으로 냉각하고 하룻밤 동안 진탕하였다. 그 뒤, 가열을 다시 8시간 동안 재개하였다.
- [0104] 상기 시점에, 원료 브로마이드는 NMR로 검출할 수 없었고, 조정제 반응 매질은 0.2~0.5%의 1,1-디플루오로에탄올을 함유하였다. 반응 플라스크 상의 드라이-아이스 농축기를 TEFLON[®] 밸브를 갖춘 호스 어댑터로 대체하고, 플라스크에 드라이-아이스/아세톤을 함유하는 저온 트랩을 통해 기계적 진공 펌프를 연결하였다. 반응 산물을 1~2 mm 수은 진공(133 내지 266 Pa) 하에 40~50℃에서 저온 트랩 내로 옮겼다. 전달에는 약 4~5시간이 걸렸고, 약 98~98.5% 순도인 220~240그램의 조정제 HCF₂CH₂OC(O)CH₃이 생성되었고, 이는 소량의 HCF₂CH₂Br(약 0.1~0.2%), HCF₂CH₂OH(0.2~0.8%), 설펀(약 0.3~0.5%) 및 물(600~800 ppm)로 오염되었다. 조정제 산물의 추가 정제를 대기압에서 스피닝 밴드 증류를 이용하여 수행하였다. 106.5~106.7℃의 비점을 갖는 분획을 수집하고 불순물 프로필을 GC/MS(모세관 컬럼 HP5MS, 페닐-메틸 실록산, AGILENT[®] 19091S-433)를 이용하여 모니터링하였다. 240 g의 조정제 산물의 증류로 99.89% 순도인 약 120그램의 HCF₂CH₂OC(O)CH₃, (250~300 ppm H₂O) 및 99.91% 순도인 80 g의 물질(약 280 ppm의 수분 함유)을 제공하였다. 칼 피셔 적정에 의해 수분을 검출할 수 없을 때까지(즉, <1

ppm) 3A 분자 체를 이용한 처리에 의해 증류 산물로부터 물을 제거하였다.

[0105] **리튬 비스(옥살레이토)보레이트의 정제**

[0106] 질소 퍼징 드라이 박스에서, 11.25그램의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 50 mL 무수 아세토니트릴을 포함하는 400 mL 비이커에 첨가하였다. 혼합물을 약 30분 동안 40℃에서 교반하였다. 가온된 혼합물을 Whatman #1 필터를 통해 여과하고 제2 비이커로 옮기고 실온까지 냉각시켜 투명 용액을 수득하였다. 약 50 mL의 저온(-30℃) 무수 톨루엔을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 침전물이 형성되고 Whatman #1 필터를 통해 여과하였다. 필터 케이크를 저온 무수 톨루엔으로 세척하였다. 필터 케이크가 진공 여과 깔때기 상에서 건조하도록 둔 뒤, 고체를 드라이 박스로부터 제거하고 130℃로 설정된 진공 오븐에 넣어 약한 질소 퍼징과 함께 하룻밤 동안(15시간) 건조하여 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 제공하고, 이후 질소 퍼징 드라이 박스에서 취급하였다.

[0107] **전해질 조성물 A(비교예)의 제조**

[0108] 질소 퍼징 드라이 박스에서 70 wt% 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 30 wt% 에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 용액을 제조하였다. 3옴스트롬(3A) 분자 체를 첨가하고 혼합물을 수분 1 ppm 미만까지 건조하였다. 0.25마이크로미터의 PTFE 시린지 필터를 통한 여과 후, 충분한 LiPF_6 을 첨가하여 전해질의 1몰 농도 용액을 제조하였다.

[0109] **전해질 조성물 B(비교예)의 제조**

[0110] 8.802그램의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 5.8619그램의 플루오로에틸렌 카보네이트를 질소 드라이 박스에서 조합하였다. 분자 체(3A)를 첨가하고 혼합물을 수분 1 ppm 미만까지 건조하였다. 이어서 용액을 0.25마이크로미터의 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 충분한 LiPF_6 을 첨가하여 1몰 농도의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0111] **전해질 조성물 C(비교예)의 제조**

[0112] 2.9402그램의 전해질 조성물 B를 0.0602그램의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트와 조합하여 전해질 조성물 C를 형성하였다.

[0113] **전해질 조성물 D(비교예)의 제조**

[0114] 전해질 조성물 D는 에틸 메틸 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트의 70:30부피/부피 혼합물이었고, 여기서 LiPF_6 을 첨가하여 1몰 농도 용액을 제조하였다.

[0115] **전해질 조성물 E(비교예)의 제조**

[0116] 에틸 프로피오네이트를 증류에 의해 99.96% 순도까지 정제하였다. 분자 체(3A)를 증류 용매에 첨가하였다. 질소 퍼징 드라이 박스에서 70 wt% 에틸 프로피오네이트 및 30 wt% 에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물을 제조하였다. 분자 체(3A)를 용매 혼합물로 첨가하여 수분 함량 1 ppm 미만으로 만들었다. 충분한 LiPF_6 을 첨가하여 건조 용매 중 LiPF_6 의 1.0 M 용액을 제조하였다.

[0117] **전해질 조성물 F(비교예)의 제조**

[0118] 1.96 pbw의 전해질 조성물 E를 0.04 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트와 조합하여 전해질 조성물 F를 제조하였다.

[0119] **전해질 조성물 G(비교예)의 제조**

[0120] 질소 퍼징 드라이 박스에서 75 wt%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 25 wt%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물을 제조하였다. 분자 체(3A)를 혼합물로 첨가하여 수분 함량을 1 ppm 미만으로 만들었다. 이어서 용액을 0.25마이크로미터의 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. LiPF_6 을 첨가하여 대략 1.0 몰 농도의 LiPF_6 인 LiPF_6 중 최종 조성물 11.3 wt%를 제조하였다. 0.98 pbw의 상기 용액을 0.02 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트와 조합하여 전해질 조성물 G(비교예)를 제공하였다.

[0121] **전해질 조성물 H(비교예)의 제조**

[0122] 0.99 pbw의 전해질 조성물 D(비교예) 및 0.01 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물 H(비

교예)를 제공하였다.

[0123] 전해질 조성물 I(비교예)의 제조

[0124] 0.98 pbw의 전해질 조성물 D(비교예) 및 0.02 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물 I(비교예)를 제공하였다.

[0125] 전해질 조성물 J(비교예)의 제조

[0126] 0.96 pbw의 전해질 조성물 D(비교예), 0.02 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트 및 0.02 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 조합하여 전해질 조성물 J(비교예)를 제공하였다.

[0127] 전해질 조성물 K(비교예)의 제조

[0128] 0.99 pbw의 전해질 조성물 A(비교예) 및 0.01 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물 K(비교예)를 제공하였다.

[0129] 전해질 조성물 L(비교예)의 제조

[0130] 0.98 pbw의 전해질 조성물 A(비교예) 및 0.02 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트를 조합하여 전해질 조성물 L(비교예)을 제공하였다.

[0131] 전해질 조성물 M(비교예)의 제조

[0132] 1.9603그램의 전해질 조성물 D(비교예) 및 0.0407그램의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 조합하여 전해질 조성물 M(비교예)을 제공하였다.

[0133] 전해질 조성물 #1의 제조

[0134] 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(0.0410그램)를 1.962그램의 전해질 조성물 A(비교예)에 첨가하였다.

[0135] 전해질 조성물 #2의 제조

[0136] 0.99 pbw의 전해질 조성물 A(비교예) 및 0.01 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 조합하였다.

[0137] 전해질 조성물 #3의 제조

[0138] 0.96 pbw의 전해질 조성물 A(비교예)를 0.02 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트 및 0.02 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트와 조합하였다.

[0139] 전해질 조성물 #4의 제조

[0140] 0.97 pbw의 전해질 조성물 A(비교예)를 0.02 pbw의 플루오로에틸렌 카보네이트 및 0.01 pbw의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트와 조합하였다.

[0141] 표 1은 제조된 전해질 조성물의 요약을 제공한다. 전해질 조성물 A 내지 M은 비교 조성물이다.

표 1

[0142]

전해질 조성물	용매 혼합물	플루오르에틸렌 카보네이트 (wt%) ¹	LiBOB (wt%) ²
A	DFEA:EC	0	0
B	DFEA:FEC	40	0
C	DFEA:FEC	40	2
D	EMC:EC	0	0
E	Et 프로피오네이트:EC	0	0
F	Et 프로피오네이트:EC	0	2
G	DFEA:FEC	25	2
H	EMC:EC:FEC	1	0
I	EMC:EC:FEC	2	0
J	EMC:EC:FEC	2	2
K	DFEA:EC:FEC	1	0
L	DFEA:EC:FEC	2	0

M	EMC:EC	0	2
1	DfEA:EC	0	2
2	DfEA:EC	0	1
3	DfEA:EC:FEC	2	2
4	DfEA:EC:FEC	2	1

[0143] 주:

[0144] 1. 용매 혼합물 B, C 및 G에서 플루오로에틸렌 카보네이트의 중량 백분율은 용매 혼합물의 중량을 기준으로 한다. 용매 혼합물 H, I, J, K, L, 3 및 4에서 플루오로에틸렌 카보네이트의 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0145] 2. LiBOB의 중량 백분율은 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0146] 실시예 1 - NMC 캐소드 이차 배터리

[0147] 알루미늄 호일용 프라이머의 제조

[0148] 피로멜리트산 2무수물//ODA(4,4'-디아미노디페닐 에테르) 프리폴리머를 먼저 0.98:1 PMDA/ODA의 화학양론을 이용하여 제조하였다. 온화한 진탕과 함께 실온에서 약 45분의 경과에 걸쳐 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 ODA를 용해시켜 프리폴리머를 제조하였다. 용액에서 임의의 온도 상승을 제어하기 위해, 혼합물에 약 2시간에 걸쳐 PMDA 분말을 천천히 (소량 분취물씩) 첨가하였다. 폴리암산의 최종 농도는 20.6 wt%였고, 무수물 대 아민 성분의 몰비는 약 0.98:1이었다.

[0149] 별도 용기에서, 1.00그램의 PMDA 및 15.67 g의 NMP(N-메틸피롤리돈)을 조합하여 피로멜리트산 무수물(PMDA)의 6 wt% 용액을 제조하였다. 4.0그램의 PMDA 용액을 프리폴리머에 천천히 첨가하였고, 점도가 약 90,000 푸아즈 (Brookfield 점도계 - #6 스펀들로 측정)까지 증가하였다.

[0150] 이어서 5.196그램의 최종 프리폴리머 용액을 15.09그램의 NMP로 희석하여 5 wt% 용액을 생성하였다. 바이알에, 16.2342그램의 희석된 최종 프리폴리머 용액을 0.1838그램의 TimCal Super C-65 카본 블랙에 첨가하였다. 이를 9.561그램의 NMP로 추가 희석하여 최종 고형분 함량을 3.4 wt%로 만들었다.

[0151] 상기 혼합물을 Paasche VL# 3 Airbrush 분무장치(Paasche Airbrush Company, Chicago, IL)를 이용해서 2조각의 알루미늄 호일(25 μ m 두께, 카탈로그 #1145-0, Allfoils, Brooklyn Heights, OH) 상에 분무하였다. 알루미늄 호일의 각 조각을 분무 전에 칭량하고, 0.06 밀리그램/cm²의 질량을 갖는 중합체 건조층을 제조하기 위해 충분한 양의 용액을 호일 상에 코팅하였다. 호일을 유리 플레이트 상으로 평활화하고, 코팅될 때까지 에어브러시로 수동 분무하였다. 이어서 호일을 고온 플레이트 상에서 125℃에서 건조하고 측정하여, 원하는 밀도에 도달한 것을 확인하였다. 호일이 건조되고 원하는 코팅에 도달했을 때, 호일을 이미드화 절차:

[0152] 40℃에서 125℃까지(4℃/분의 기울기)

[0153] 125℃에서 125℃까지(30분 침지)

[0154] 125℃에서 250℃까지(4℃/분의 기울기)

[0155] 250℃에서 250℃까지(30분 침지)

[0156] 250℃에서 400℃까지(5℃/분의 기울기)

[0157] 400℃에서 400℃까지(20분 침지)를 따라 400℃에서 이미드화하여, 2조각의 알루미늄 호일 상에 프라이머층을 제조하였다.

[0158] NMC 캐소드 페이스트의 제조

[0159] SOLEF[®] 5130 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 NMP 중 5.5 wt%로 희석하였다. 6.0352그램의 Farasis 1,1,1 NMC 분말, 0.3342그램의 Denka 카본 블랙, 6.0971그램의 Solef[®] PVDF 용액, 및 2.1491그램의 NMP를 플라스틱 THINKY[®] 용기 내에서 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 2000 rpm에서 2분 동안 THINKY[®] ARE-310 혼합장치를 이용하여 페이스트를 원심을 이용해서 혼합하였다. 2분의 혼합 기간이 완료된 후, 두 번째 부분인 0.3858그램의 NMP를 첨가한 뒤 2000 rpm에서 2분 동안 원심을 이용해서 혼합하였다. 상기 혼합 사이클이 완료되면, Dukane

Corporation, St. Charles, Illinois에서 이용 가능한 초음파 혼(horn)을 페이스트 내로 침지시키고, 초음파 에너지를 약 3초 동안 적용하였다. 최종 NMC 캐소드 페이스트는 44.7 wt%의 고형분을 함유하였다.

[0160] **NMC 캐소드의 제조**

[0161] 127마이크로미터(5 mil) 게이트 높이 + 50.8마이크로미터(2 mil)의 KAPTON® 테이프를 닥터 블레이드를 이용해서 상기 제조된 NMC 캐소드 페이스트를 프라임된 알루미늄 호일 상에 수동 캐스팅하여 177.8마이크로미터(7 mil)의 총 게이트 개구를 제조하였다. 이어서 코팅된 알루미늄 호일을 90℃로 설정된 진공 오븐에서 60분 동안 건조하였다. 생성된 51 mm 폭의 NMC 캐소드를 125 mm 두께 브라스 시트 사이에 넣고 1.26 kg/cm², 1.68 kg/cm² 및 2.11 kg/cm² (18 psi, 24 psi 및 30 psi)의 압력으로 각각의 패스마다 압력을 증가시키며, 125℃에서 100 mm 지름 스틸 물을 이용하여 3회 캘린더를 통해 통과시켰다. 캘린더는 닥 력(lb) = 37.8 x 조절장치 압력(psi)을 갖도록 설정하였다. NMC 캐소드 활성 물질의 로딩은 약 7.57 내지 8.0 mg/cm²였다.

[0162] **NMC 코인 전지 제작**

[0163] 지름 14.3 mm의 원형 애노드를 Farasis EAR-0145-3 애노드 시트에서 펀칭해 내었다. 지름 12.7 mm의 원형 캐소드를 상기 제조된 NMC 캐소드에서 펀칭해 내었다. 2개 전극을 글러브 박스의 대기챔버(antechamber)에 넣고, 하룻밤 동안 90℃에서 건조하였다. 이어서 건조된 전극을 아르곤-충진된 글러브 박스 내로 도입하였다. 다양한 전해질 조성물을 이용해서 전기화학적 평가를 위해 CR2032 코인 전지를 제조하였다. 코인 전지 부품(케이스, 스페이서, 웨이브 스프링, 가스켓 및 뚜껑) 및 코인 전지 주름장치(crimper)는 Hohsen Corporation Osaka, Japan으로부터 이용 가능하다. 분리막은 Celgard/Polypore International, Charlotte, North Carolina로부터 이용 가능한 CELGARD® 2500이었다.

[0164] **NMC 코인 전지 평가**

[0165] NMC 캐소드 활성 물질 1그램 당 17.5 mA의 전류로 3.0 내지 4.6 V의 전압 한계 간 정류 충전 및 방전을 이용해서 상온에서 상업적 배터리 평가장치(Series 4000, Maccor, Tulsa, Oklahoma)를 이용하여 각각의 코인 전지를 형성을 위해 2회 사이클링하였으며, 이는 약 0.1C 속도였다. 상기 절차에 따라, 캐소드 활성 물질 1그램 당 87.5 mA의 전류로 3.0 내지 4.6 V의 전압 한계 간 정류 충전 및 방전을 이용하여 코인 전지를 사이클링하였으며, 이는 약 C/2 속도였다. 각각의 충전 단계 동안, 전류가 C/20, 약 8.75 mA/캐소드 활성 물질g으로 테이퍼링될 때까지 전압을 4.6 V에서 유지하였다. 각각의 코인 전지를 3회 평가하였고 3회 수행에 대한 평균 값을 나타낸다.

[0166] 결과를 아래 표 2에 나타낸다. "80% 사이클 수명"으로 표시된 열은 전지에 있어서 그 초기 용량의 80%에 도달하는데 필요한 방전/충전 사이클의 평균 횟수를 나타내며, 사이클 수명 내구성의 척도이다. "Cap Disc Cy10"으로 표시된 열은 10번째 방전 사이클에서, 전지의 방전 용량(MAh/g)을 나타낸다. "CE Cy10"으로 표시된 열은 양극 활성 물질 87.5 mA/g에서 10번째 사이클의 쿨롱 효율을 나타내며, 87.5 mA/g에서의 10번째 충전 용량으로 나눈 87.5 mA/g에서 10번째 방전 용량으로 정의된다. "Pos Disc1"로 표시된 열은 17.5 mA/g로 첫 번째 사이클에서 양극 활성 물질의 비 방전 용량(MAh/g)을 나타낸다. "제1 사이클에서의 CE"로 표시된 열은 양극 활성 물질 17.5 mA/g에서 첫 번째 사이클의 쿨롱 효율을 나타내며, 17.5 mA/g에서의 첫 번째 충전 용량으로 나눈 17.5 mA/g에서의 첫 번째 방전 용량으로 정의된다.

표 2

NMC 코인 전지	전해질 조성물	80% 사이클 수명	Cap Disc Cy10 mAh/g	CE Cy10 %	Pos Disc1 mAh/g	제1 사이클에서의 CE %
1	C (비교예)	480	179	99.67	187	79.84
2	M (비교예)	380	178	99.51	182	79.49
3	1	579	172	99.23	181	77.00

[0168] 표 2의 결과는 상기 개시에 따라 제조되고 본원에 개시된 바와 같이 플루오르화 에스테르 용매, 비-플루오르화 카보네이트, 리튬/붕소 화합물 및 리튬 염을 포함하는 전해질 조성물을 함유하는 전기화학적 전지(NMC 코인 전

지 3)가 비교예 NMC 코인 전지 1(약 20% 더 김) 및 NMC 코인 전지 2(약 50% 더 김)와 비교된 경우, 훨씬 더 긴 80% 사이클 수명을 가지는 배터리를 제조함을 나타낸다. NMC 코인 전지 1은 약 40%의 플루오로에틸렌 카보네이트 및 60%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 함유하는 비교 전해질 조성물 C를 이용하였고, NMC 코인 전지 2는 70/30(부피/부피)의 에틸 메틸 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트의 표준(비-플루오르화) 전해질 용매 혼합물을 함유하는 비교 전해질 조성물 M을 이용한 반면, NMC 코인 전지 3은 70/30(중량/중량)의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트/에틸렌 카보네이트를 함유하는 전해질 조성물 1을 이용하였다; 이들 전해질 조성물은 모두 필적하는 양의 LiPF_6 및 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 함유하였다.

[0169] **스피넬($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$) 캐소드 활성 물질의 제조**

[0170] 401그램의 망간(II) 아세테이트 4수화물, 125 니켈(II) 아세테이트 4수화물 및 10그램의 철(II) 아세테이트 무수물을 5.0리터의 증류수 중에 용해시켰다. 칼륨 하이드록사이드 펠렛을 10리터의 증류수 중에 용해시켜 30리터 반응기 내부에 3.0 M 용액을 제조하였다. 금속 아세테이트를 함유하는 용액을 첨가 할때기로 옮기고 신속 교반 반응기 내로 적하하여 혼합 하이드록사이드 물질을 침전시켰다. 첨가가 완료되면, 교반을 1시간 동안 계속하였다. 이어서 교반을 중지하고, 침전물이 하룻밤 동안 침강하도록 두었다. 액체를 반응기에서 제거하고, 15리터의 증류수를 첨가하였다. 반응기의 내용물을 교반하고, 침강하도록 두고, 액체를 제거하였다. 이어서 행균 공정을 반복하였다. 이어서 침전물을 DACRON[®] 여과지로 덮인 2개의 조면 용해 유리 여과 깔때기 내로 대략 균등하게 옮겼다. 여액이 pH 6.0이 될 때까지 고형분을 증류수로 행구었다. 추가 20리터의 증류수를 각각의 필터 케이크에 첨가하였다. 이어서 케이크를 하룻밤 동안 120℃로 설정된 진공 오븐에서 건조하였다.

[0171] 50그램의 하이드록사이드 침전물을 Fritsche, Oberstein, Germany로부터 이용 가능한 Pulverisette 자동화 절구 및 공이를 이용해서 5분 동안 분쇄하였다. 이어서 분쇄된 하이드록사이드를 10.5그램의 리튬 카보네이트와 혼합하고, 분쇄를 60분 동안 계속하고, 10 내지 15분마다 중지하며 절구 및 공이 표면의 물질을 긁어내었다.

[0172] 분쇄된 물질을 얇은 직사각형 알루미늄 트레이 내부의 에어 박스 로(furnace)에서 연소시켰다. 트레이는 158 mm X 69 mm 크기로 측정되었고, 각각 약 60그램의 물질을 보유하였다. 연소는 15시간 동안 실온에서 시작하여 900℃까지 승온되는 온도에서 수행하고, 12시간 동안 900℃에서 유지하였다. 그 뒤 연소된 혼합물을 15시간에 걸쳐 실온까지 냉각하였다. 연소 후, 분말을 볼-밀링하여 입자 크기를 감소시켰다. 그 뒤, 54그램의 분말을 폴리에틸렌 병 내부 54그램의 이소프로필 알코올 및 160그램의 5 mm 지름 지르코니아 비드와 혼합하였다. 이어서 병을 6시간 동안 한 쌍의 롤러 상에서 회전시켜 분말을 밀링하였다. 슬러리를 원심분리에 의해 분리하고, 분말을 120℃에서 건조하여 수분을 제거함으로써 스피넬($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$) 캐소드 활성 물질을 제공하였다.

[0173] **스피넬 캐소드 페이스트의 제조**

[0174] NMP 중 PVDF의 5.5 wt% 용액을 제조하였다. 4.32그램의 PVDF 용액, 0.52그램의 카본 블랙 및 7.76그램의 NMP를 플라스틱 바이알에서 조합하고, 매회 60초 동안 2회 ARE-310 혼합장치를 이용해서 원심을 이용하여 혼합하였다. 이어서 4.16그램의 스피넬 캐소드 활성 물질 및 1.40그램의 NMP를 혼합물에 첨가하고 매회 1분 동안 2000 rpm에서 2회 페이스트를 혼합하였다. 그 뒤 바이알을 얼음조에 넣고, 균질화장치(Kinematica, Bohemia, new York)로부터 이용 가능, 모델 PT 10-35 GT, 7.5 mm 지름 고정자)의 회전자 축을 바이알 내로 삽입하였다. 바이알 상부 및 고정자 간 갭을 알루미늄 호일로 랩핑하여 바이알 내로의 수분 진입을 최소화하였다. 생성된 페이스트를 6500 rpm에서 매회 15분 동안 2회, 이어서 9500 rpm에서 매회 15분 동안 2회 더 균질화하였다. 각각의 균질화 기간 사이에, 균질화 장치를 페이스트 바이알 내의 또 다른 위치로 이동시켰다.

[0175] **스피넬 캐소드의 제조**

[0176] 스피넬 캐소드 페이스트를 0.41 내지 0.51 mm의 게이트 높이로 닥터 블레이드를 이용해서 자동 코팅장치(AFA-II, MTI Corporation, Richmond, California)를 이용하여 프라이밍된 알루미늄 호일(상기 제조됨) 상에 캐스팅하였다. 전극을 기계적 컨택션 오븐(모델 FDL-115, Binder Inc., Great River New York) 내에서 95℃에서 30분 동안 건조하였다. 생성된 51 mm 폭 캐소드를 125 mm 두께 브라스 시트 사이에 놓고 첫 번째 통과 시 260 kg에서 시작하여 최종 통과에 대해 770 kg에서 끝나도록 각각의 통과마다 닢 력을 증가시키며, 상온에서 100 mm 지름 스틸 롤을 이용하여 3회 캘린더를 통해 통과시켰다. 캐소드 활성 물질의 로딩은 7 내지 8 mg/cm²였다.

[0177] **애노드 #1의 제조**

[0178] 0.0097그램의 옥살산, 0.2743그램의 TimCal Super C65 카본 블랙, 11.0그램의 NMP 및 3.06그램의 PVDF 용액

(Kureha America Inc., New York, New York으로부터 이용 가능한 NMP 중 13%)을 플라스틱 바이알에서 조합하여 애노드 페이스트를 제조하였다. 관상 원심 혼합장치를 이용해서 2000 rpm에서 60초 동안 성분을 혼합하였다. 혼합을 2번째로 반복하였다. 이어서 5.00그램의 흑연(CPREME® G5, Conoco-Philips, Houston, Texas로부터 이용 가능)을 페이스트에 첨가하고, 혼합물을 2회 혼합하였다. 그 뒤 바이알을 얼음조에 실장하고, 6500 rpm에서 매 회 15분 동안 회전자-고정자를 이용해서 2회, 이어서 9500 rpm에서 매 회 15분 동안 2회 더 균질화하였다. 바이알에 들어가는 고정자 축 지점을 알루미늄 호일로 랩핑하여 바이알로의 수증기 진입을 최소화하였다. 각각의 4 회 균질화 기간 사이에, 균질화장치를 페이스트 바이알 내의 또 다른 위치로 이동시켰다. 그 뒤 페이스트를 3회 원심을 이용해서 혼합하였다.

[0179] 그 뒤 페이스트를 자동 코팅장치를 이용해서 구리 호일(CF-LBX-10, Fukuda Metal Foil and Powder Co., Kyoto, Japan으로부터 이용 가능) 상에 230마이크로미터 게이트로 닥터 블레이드를 이용해서 캐스팅하였다. 전극을 기계적 컨택션 오븐 내에서 95°C에서 30분 동안 건조하였다. 생성된 51 mm 폭 애노드를 125마이크로미터 두께 브라스 시트 사이에 넣고 첫 번째 통과 시 260 kg에서 시작하여 최종 통과에서 770 kg까지 증가하도록 각각의 통과마다 닢 력을 증가시키며, 상온에서 100 mm 지름 스틸 롤을 이용하여 3회 캘린더를 통해 통과시켰다. 애노드 활성 물질의 로딩은 3 내지 4 mg/cm²의 범위였다.

[0180] 스피넬 코인 전지 제작

[0181] 스피넬 캐소드, 애노드 #1, 및 표 3에 나타난 다양한 전해질 조성물을 이용해서 CR2052 코인 전지를 제조하였다. 3.4 내지 4.9 V의 전압 한계 사이 정류 충전 및 방전을 이용해서 및 12 mA/캐소드 활성 물질g의 정류를 이용해서 상온에서 상업적 배터리 평가장치(Series 4000, Maccor, Tulsa, Oklahoma)를 이용하여 형성을 위해 코인 전지를 2회 사이클링하였다. 코인 전지의 형성 후, 전지를 55°C에서 오븐 내에 넣고 240 mA/캐소드 활성 물질g의 전류로 3.4 내지 4.9 V의 전압 한계 사이 정류 충전 및 방전을 이용해서 사이클링하였으며, 이는 250사이클에 있어서 약 2C 속도이다.

[0182] 55°C에서 250 사이클에서의 방전 용량 보유를 표 3에 기록한다. 3개의 코인 전지를 각각의 전해질 용액에 대해 평가하고, 3회 평가의 평균을 제공한다. 각 전지의 이론 용량을 하기와 같이 결정하였다. 편칭해낸 각각의 캐소드를 개별 칭량하고, 불활성 물질의 질량을 감산하여 활성 캐소드 물질의 질량을 얻었다. 이어서 활성 캐소드 물질의 질량(g)에 120 mAh/g의 공칭 캐소드 활성 용량을 곱해서 전지에 대한 이론 용량을 얻었다. 250사이클에서의 보유 용량을 각 전지의 이론 용량과 비교 시 잔여 용량의 백분율로 계산하였다. 표 3에서 각각의 전지 및 전해질 조성물에 대해 보유 용량은 3개 transrws9191개별 시험의 보유 용량을 기준으로 한 평균이다.

표 3

스피넬 코인 전지	전해질 조성물	250 사이클에서의 보유 용량 (55° C)
1	A (비교예)	38%
2	E (비교예)	14%
3	F (비교예)	25%
4	1	78%

[0184] 표 3에서의 결과는 개시된 전해질 조성물을 이용하여 제조된 코인 전지(전지 4)가 비교 전해질 조성물(전지 1, 2 및 3)로 제조된 코인 전지에서보다 훨씬 더 큰 250사이클 보유 용량을 가짐을 나타낸다.

[0185] 추가적인 CR2032 코인 전지를 표 4에 나타난 스피넬 캐소드, 애노드 #1, 및 전해질 조성물을 이용해서 제조하였다. 코인 전지의 형성에 이어, 전지를 55°C에서 오븐 내에 넣고, 240 mA/캐소드 활성 물질g의 전류로 3.4 내지 4.9 V의 전압 한계 사이 정류 충전 및 방전을 이용해서 사이클링하였으며, 이는 약 2C 속도이다. 방전 용량이 55°C에서의 초기 최대 방전 용량의 80% 미만으로 감소할 때까지 전지를 사이클링하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

스피넬 코인 전지	전해질 조성물	1 st 사이클에서의 CE %	10 th 사이클에서의 CE %	방전 용량(1 st 사이클) mAh/g	방전 용량(10 th 사이클) mAh/g	80% 사이클 수명
5	B (비교예)	72.33	97.96	45.3	41	-

6	H (비교예)	78.40	98.56	111	nt	57
7	I (비교예)	77.77	98.74	104	nt	99
8	J (비교예)	76.27	99.10	110	nt	288
9	K (비교예)	79.20	98.85	108	nt	67
10	L (비교예)	77.14	99.06	107	nt	158
11	1	75.18	99.17	102	nt	446
12	2	73.89	99.27	113	nt	578
13	3	74.56	99.32	97	nt	478
14	4	75.33	99.37	113	nt	626

[0187] 주: "nt"는 평가되지 않음을 의미함

[0188] 표 4에서의 결과는 코인 전지 11 내지 14에 대한 10번째 사이클에서의 쿨롱 효율(CE)이 비교 전해질 조성물을 포함하는 코인 전지에서보다 높고, 본 개시의 전해질 조성물을 이용하는 코인 전지 11 내지 14에 대한 80% 사이클 수명이 비교 전해질 조성물을 포함하는 코인 전지에서보다 훨씬 더 높음을 나타낸다. 코인 전지 5에 있어서, Pos Disc1의 결과가 너무 낮아, 전극 및 전해질 조성물의 조합이 허용 가능한 전기화학적 전지를 형성하지 않음을 시사하였다. 따라서 80% 사이클 수명이 표시되지 않았다. 쿨롱 효율의 작은 차이가 매우 중요함이 주지되어야 한다. 간략히 말하면, 쿨롱 효율의 0.1% 차이는 200사이클에서 20% 손실을 일으킬 수 있다.

[0189] 스피넬($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$) 캐소드 #2의 제조

[0190] 86중량부의 캐소드 활성 물질(상기 제조됨)을 7중량부의 SF-6020 PVDF 용액 및 7중량부의 Timcal Super C65 카본 블랙과 혼합하여 분산물을 형성하였다. 분산물을 1 cm^2 당 9.1 mg의 캐소드 활성 물질의 로딩으로 17 마이크로미터 두께 알루미늄 호일 상에 코팅하고, 캐소드를 상기 NMC 캐소드 전극에 대해 이용한 것과 유사한 방법에 의해 캘린더링하였다. 캘린더링된 전극의 일부 두께 및 질량을 측정하고 전극 밀도를 계산하는데 이용하였다. 공극이 없는 이론 전극 밀도를 조성물 및 성분의 밀도로부터 계산하였다. 실제 및 이론 밀도로부터, 다공성은 약 43%인 것으로 계산되었다.

[0191] 애노드 #2의 제조

[0192] NMP 중 CPREME® G5 흑연의 분산물을 10마이크로미터 두께의 구리 호일 상에 코팅하고 컨벡션 오븐 내에서 건조하여 88:0.17:7:4.83(흑연:옥살산:PVPF:카본 Super C65)의 조성을 갖는 애노드를 제공하였다. 애노드 물질의 로딩은 1 cm^2 당 4.8 밀리그램의 흑연이었고, 애노드를 약 30% 다공성으로 캘린더링하였다. 전극의 다공성을 상기 제공된 것과 동일한 방법을 이용하여 계산하였다.

[0193] 파우치 전지의 제조

[0194] 캐소드 #2를 31.3 mm X 45 mm 크기로 펀칭해 내었다. 애노드 #2를 32.4 X 46.0 mm 크기로 펀칭해 내었다. 알루미늄 및 니켈 탭을 집전체에 초음파 용접하고, MTI Corporation, Richmond, California로부터 이용 가능한, 포일-중합체 라미네이트 파우치 물질을 이용해서 단일층 파우치 전지를 조립하였다. 탭을 파우치 상부 내로 밀봉하고 양측 및 하부를 개방 상태로 두었다. 파우치를 90°C에서 하룻밤 동안 진공 하에 드라이 박스의 대기챔버에서 건조하였다. 아르곤-충전 드라이 박스 내부에서, 마이크로다공성 폴리올레핀 분리막(Celgard 2500, Charlotte, NC)을 애노드 및 캐소드 사이에 넣고 측면을 밀봉하였다. 표 5에 나타낸 바와 같이, 전해질(700 μl)을 하부를 통해 주입하고, 하부 테두리를 진공 밀봉장치에서 밀봉하였다.

[0195] 전지는 25°C에서 3.4~4.9V의 전압 한계 사이에서 12 mA/캐소드 활성 물질g의 정류(CC)를 이용하여 2회 형성 사이클을 거쳤다. 이어서 전지를 25°C에서 6회 사이클링하고, 이들의 DC 저항을 측정하였다. 전지를 55°C에서 오븐 내에 넣고 240 mA/캐소드 활성 물질g의 정류로 3.4~4.9 V의 전압 한계 사이 정류 충전 및 방전을 이용해서 사이클링하였으며, 이는 약 2C 속도이다. 방전 용량에 있어서 55°C에서 최초 20사이클에서 수득된 최대 방전 용량의 80%까지 감쇠하기 위해 필요한 사이클의 수를 표 5에 기록한다.

표 5

[0196]

파우치 전지	전해질 조성물	80% 사이클 수명
1	G (비교예)	198
2	G (비교예)	155
3	3	273

4	3	263
---	---	-----

[0197] 표 5에서의 결과는 본 개시에 따라 제조된 전해질 조성물을 함유하는 파우치 전지가 비교적 더 높은 농도의 플루오로에틸렌 카보네이트를 갖는 전해질 조성물을 함유하는 파우치 전지에 비해 훨씬 더 긴 사이클 수명을 가짐을 나타낸다. 파우치 전지 1 및 2와 비교된 경우, 80% 사이클 수명은 파우치 전지 3 및 4에 있어서 평균 약 50% 더 길다.