



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163626
(43) 공개일자 2024년11월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/451 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7029815
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년09월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2023/054733
- (87) 국제공개번호 WO 2023/169844
국제공개일자 2023년09월14일
- (30) 우선권주장
22161264.1 2022년03월10일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
사이언스큐 에스에이
벨기에 1130 브뤼셀 퀴 드 라 퀴제 98
- (72) 발명자
최 지애
경기도 고양시 덕양구 향기로 77 호반베르디움
408-903호
최 문형
서울특별시 서대문구 가재울로4길 40 302호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

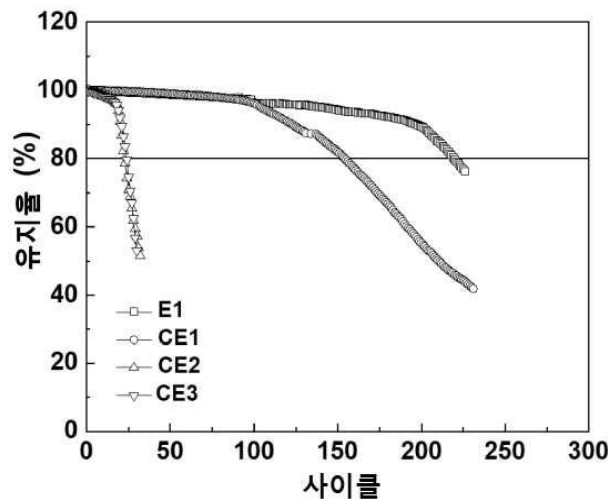
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 배터리용 액체 전해질

(57) 요약

본 발명은 a) [화학식 I] $R^1-O-R^2-O-R^3$ (식에서, 각각의 R^1 및 R^3 은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^2 는 선택적으로 플루오린화 알킬 기임)로 나타내는, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르; b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; c) 적어도 하나의 리튬 염; 및 d) 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 5 중량%(wt%) 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 1 중량% 이하의 양의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 포함하는 리튬 금속 배터리용 액체 전해질에 관한 것으로, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로, 적어도 50 부피%(vol%)의 양이고; c) 리튬 염은 d) LiPF₆와 상이하다. 본 발명은 또한 리튬 금속을 포함하는 애노드; 캐소드; 세퍼레이터; 및 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 50/414 (2023.08)

H01M 50/431 (2023.08)

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 2300/0034 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이 소영

서울특별시 서대문구 이화여대5길 9 301

이 중현

경기도 화성시 동탄기흥로 393-20 아파트 902-2001

황 승기

서울특별시 성동구 동호로 84 롯데아파트 101동
1004호

명세서

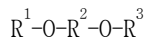
청구범위

청구항 1

리튬 금속 배터리를 액체 전해질로서,

a) 화학식 I로 나타내는, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:

[화학식 I]



(상기 식에서, 각각의 R^1 및 R^3 은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^2 는 선택적으로 플루오린화 알킬 기임);

b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르;

c) 적어도 하나의 리튬 염; 및

d) 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 5 중량%(wt%) 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 1 중량% 이하의 양의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)

를 포함하며,

a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로, 적어도 50 부피%(vol%)의 양이고; c) 적어도 하나의 리튬 염은 d) LiPF₆와 상이한, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르는 5 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 6개의 탄소 원자를 함유하는, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르에서의 몰비 F/H는 1.3 내지 13.0, 바람직하게는 2.5 내지 6.0인, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르의 비점은 적어도 80°C, 바람직하게는 80°C 내지 160°C, 더 바람직하게는 100°C 내지 160°C인, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르는 CF₂HCF₂-O-CH₂CH₂-O-CF₂CF₂H, CF₂HCF₂-O-CHFCHF-O-CF₂CF₂H, CF₂HCF₂-O-CF₂CHF-O-CF₂CF₂H, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 b) 비-플루오린화 에테르는 디메톡시에탄(DME), 1,3-디옥솔란(DOL), 디부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DEGDME), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(DEGDDE), 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(PEGDME), 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란(THF), 트리에틸포스페이트(TEP), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리를 액체 전해질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부

피를 기준으로, 60 내지 90 부피%의 a) 플루오린화 디-에테르 및 10 내지 40 부피%의 b) 비-플루오린화 에테르를 포함하는, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로, 80 내지 90 부피%의 a) 플루오린화 디-에테르 및 10 내지 20 부피%의 b) 비-플루오린화 에테르를 포함하는, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 c) 리튬 염은 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF₆), 리튬 헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆), 리튬 헥사플루오로탄탈레이트(LiTaF₆), 리튬 테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl₄), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 클로로보레이트(Li₂B₁₀Cl₁₀), 리튬 플루오로보레이트(Li₂B₁₀F₁₀), Li₂B₁₂F_xH_{12-x}(여기서, x는 0 내지 12임), LiPF_x(R_F)_{6-x} 및 LiBF_y(R_F)_{4-y}(여기서, R_F는 퍼플루오린화 C₁-C₂₀ 알킬 기 또는 퍼플루오린화 방향족 기를 나타내고, x는 0 내지 5이고, y는 0 내지 3임), 리튬 트리플루오로메탄 설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 Li(FSO₂)_n(LiFSI), LiN(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1}) 및 LiC(SO₂C_kF_{2k+1})(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1})(여기서, k는 1 내지 10이고, m은 1 내지 10이고, n은 1 내지 10임), LiN(SO₂C_pF_{2p}SO₂) 및 LiC(SO₂C_pF_{2p}SO₂)(SO₂C_qF_{2q+1})(여기서, p는 1 내지 10이고, q는 1 내지 10임), 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 LiFSI인, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 c) 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 8 M, 바람직하게는 0.7 M 내지 4 M, 더 바람직하게는 1 M 내지 2 M인, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 전해질의 총 중량에 대해 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 중량%의 양의 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함하며, 상기 e) 필름-형성 첨가제는 c) 리튬 염 및 d) LiPF₆와 상이한, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 e) 필름-형성 첨가제는 1,3-프로판설통(PS), 에틸렌 설파이트(ES) 및 프로프-1-엔-1,3-설통(PES)을 포함하는 고리형 설파이트 및 설페이트 화합물, 디메틸 설통, 테트라메틸렌 설통(설통란으로도 알려짐), 에틸 메틸 설통 및 이소프로필 메틸 설통을 포함하는 설통 유도체, 석시노니트릴, 아디포니트릴, 글루타로니트릴 및 4,4,4-트리플루오로니트릴을 포함하는 니트릴 유도체, 및 질산리튬(LiNO₃); 리튬 디플루오로 옥살레이트 보레이트(LiDFOB), 리튬 플루오로말로네이트(디플루오로)보레이트(LiFMDFB)를 포함하는 붕소 유도체 염, 비닐 아세테이트, 바이페닐 벤젠, 이소프로필 벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리페닐 포스핀, 에틸 디페닐포스피나이트, 트리에틸 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스파이트, 말레산 무수물, 비닐렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 세슘 비스(트리플루오로설포닐)이미드(CsTFSI), 세슘 헥사플루오로포스페이트(CsPF₆), 플루오린화세슘(CsF), 트리메틸보록신(TMB), 트리부틸 보레이트(TBB), 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시)-1,3,2-디옥사포스폴란(PFPOEPI), 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시)-4-(트리플루오르메틸)-1,3,2-디옥사포스폴란(PFPOEPI-1CF₃), 질산은(AgNO₃), 은 헥사플루오로 스페이트(AgPF₆), 트리스(트리메틸실릴)포스핀(TMSP), 1,6-디비닐퍼플루오로헥산, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 LiNO₃인, 리튬 금속 배터리를 전해질.

청구항 13

리튬 금속 배터리를,

장, 및 또한 추가로, 전해질과 침착된 반응성 리튬 이온 사이에 부반응을 초래한다. 이들은 리튬 금속 배터리의 상업화를 방해하는 중요한 문제가 되어 왔다.

- [0007] 리튬 금속 배터리를 위한 적합한 전해질의 기본적인 요건은 리튬 이온 배터리를 위한 통상적인 액체 전해질과 동일한 요건, 즉 높은 이온 전도도, 낮은 용점 및 높은 비점, (전기)화학적 안정성 및 또한 안전성이다. 상기 기본적인 요건에 추가하여, 리튬 금속 배터리를 위한 적합한 전해질은 상기 언급된 바와 같은 결점에 대한 해결책을 제공해야 한다.
- [0008] 액체 전해질 대신 고체 전해질의 사용은 리튬 수지상정 형성을 감소시키거나 억제하고 리튬 금속 배터리의 사이클링 성능을 개선하기 위한 해결책으로서 여겨져 왔다. 예를 들어, R. Sudo et al.은 문헌[*Solid State Ionics*, **262**, 151 (2014)]에서 음극으로서 Li 금속을 포함하는 전기화학 전지에서 고체 전해질로서의 Al-도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 사용을 기재한다.
- [0009] 문헌[D. Aurbach et al. in *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002)] 및 문헌[H. Ota et al. in *Electrochimica Acta*, **49**, 565 (2004)]은 CO_2 , SO_2 , 및 비닐렌 카르보네이트와 같은 첨가제가 패시베이션 층의 안정성을 개선하는 데 도움을 준다고 보고한다.
- [0010] 이러한 노력에도 불구하고, 리튬 수지상정의 출현이 여전히 관찰되었으며, 전지의 작동 동안 상기 첨가제가 소모되어, 첨가제를 사용해도 수지상정 형성에 대한 장기적인 해결책을 제공할 수 없었다.
- [0011] 동일한 목적을 갖는 다른 다양한 접근법이 액체 전해질의 변형을 통해, 예를 들어 리튬 수지상정 형성을 억제하기 위해 디메톡시에탄(DME)-1,3디옥솔란(DOL)(1:1 v:v) 중의 리튬 염 농도가 높은 액체 전해질을 사용하여 (L.Suo et al. in *Nature Communications*, DOI:10.1038/ncomms2513 (2013)); 그리고 전해질로서 테트라글라임(G4) 및 LiFSI의 용매화된 이온성 액체를 적용하여(H. Wang et al., 문헌[*ChemElectroChem*, **2**, 1144 (2015)]에 보고됨) 이루어졌다.
- [0012] WO 2015/078791 Al(Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.)이 전해질 혼합물의 필수 성분으로서의 하이드로플루오로에테르 및 또한 극성 유기 용매, 특히 유기 카르보네이트를 포함하는 전해질 제형을 개시한다.
- [0013] 구체적으로, EP3118917 B1(Samsung Electronics Co., Ltd.)은 리튬 이온을 가용화할 수 있는 비-플루오린 치환된 에테르, 특정 화학식을 갖는 글라임계 용매인 플루오린 치환된 에테르, 및 리튬 염을 포함하는 리튬 금속 배터리를 위한 전해질을 개시하며, 여기서 플루오린 치환된 에테르의 양은 비-플루오린 치환된 에테르의 양보다 더 많다.
- [0014] 또한, WO 2021/213743(Solvay SA)은, 적어도 하나의 플루오린화 에테르, 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르, 및 적어도 하나의 리튬 염을 포함하는 액체 전해질 조성물을 포함하는, 애노드가 없는 리튬 이온 배터리를 개시한다.
- [0015] 그러나, 수지상정 성장 및 액체 전해질과 애노드 사이의 부반응을 최소화하면서, 안전성을 포함한 더 개선된 전지 성능을 갖는 리튬 금속 배터리를 위한 전해질의 제공에 대한 미해결된 요구사항이 여전히 존재한다.

발명의 내용

- [0016] 본 발명은 리튬 금속 배터리를 위한 액체 전해질에 관한 것으로, 상기 리튬 금속 배터리를 위한 액체 전해질은
- [0017] a) 화학식 I로 나타내는, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:
- [0018] [화학식 I]
- [0019] $\text{R}^1\text{-O-R}^2\text{-O-R}^3$
- [0020] (상기 식에서, 각각의 R^1 및 R^3 은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^2 는 선택적으로 플루오린화 알킬 기임);
- [0021] b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르;
- [0022] c) 적어도 하나의 리튬 염; 및
- [0023] d) 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 5 중량%(wt%) 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 1 중량% 이하의 양의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)

[0024] 를 포함하며,
 [0025] a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로, 적어도 50 부피%(vol%)의 양이고; c) 적어도 하나의 리튬 염은 d) LiPF₆와 상이하다.

[0026] 본 발명은 또한 리튬 금속을 포함하는 애노드, 캐소드, 세퍼레이터, 및 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것이다.

[0027] 본 발명자들은 놀랍게도 본 발명에 따른 리튬 금속 배터리용 액체 전해질을 사용함으로써 상기 언급된 기술적 문제가 해결될 수 있음을 알아내었으며, 이는 우수한 용량 유지율(capacity retention)에 의해 입증되었다. 구체적으로, 본 발명자들은 c) 리튬 염에 추가하여 LiPF₆의 혼입이 사이클 유지율의 개선에 기여한다는 것을 알아내었다. LiPF₆와 상이한 c) 리튬 염에 추가하여 액체 전해질 내로 혼입된 LiPF₆는 저항성이 더 강한 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 층을 형성하고, 초기 방전 용량을 감소시키는 것으로 여겨진다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 3.0 내지 4.4 V(0.5 C/0.5 C)에서 액체 전해질 E1과 CE1 내지 CE3을 사용한 LiCoO₂/Li 전지의 사이클 유지율(%)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 정의

[0030] 본 명세서 전체에 걸쳐, 문맥상 달리 필요로 하지 않는 한, 단어 "포함하다(comprise)" 또는 "구비하다(include)", 또는 변형 형태, 예컨대 "포함한다", "포함하는", "구비한다", "구비하는"은 언급된 요소 또는 방법 단계 또는 요소들 또는 방법 단계들의 군을 포함하지만, 어떠한 다른 요소 또는 방법 단계 또는 요소들 또는 방법 단계들의 군을 배제하지는 않음을 내포하는 것으로 이해될 것이다. 바람직한 구현예에 따르면, 단어 "포함하다" 및 "구비하다", 및 이들의 변형 형태는 "~로 배타적으로 구성되다"를 의미한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥상 달리 명확하게 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 용어 "및/또는"은 "및", "또는"의 의미, 및 또한 이 용어와 관련된 요소들의 모든 다른 가능한 조합을 포함한다.

[0032] 용어 "내지"는 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬" 기는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소를 포함하며, 이에 는 직쇄 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 고리형 알킬 기(또는 "사이클로알킬" 또는 "지환족" 또는 "탄소고리" 기), 예컨대 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 사이클로옥틸, 분지쇄 알킬 기, 예컨대 이소프로필, tert-부틸, sec-부틸, 및 이소부틸, 및 알킬-치환된 알킬 기, 예컨대 알킬-치환된 사이클로알킬 기 및 사이클로알킬-치환된 알킬 기가 포함된다.

[0034] 용어 "지방족 기"는, 통상적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄를 특징으로 하는 유기 모이 어티(moiety)를 포함한다. 복잡한 구조에서, 사슬은 분지, 가교(bridged), 또는 가교결합(cross-linked)될 수 있다. 지방족 기는 알킬 기, 알케닐 기, 및 알키닐 기를 포함한다.

[0035] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 유기 기와 관련하여 용어 "(C_n-C_m)" (여기서, n 및 m은 각각 정수임)은 그 기 가 기당 n개의 탄소 원자 내지 m개의 탄소 원자를 함유할 수 있음을 나타낸다.

[0036] 비, 농도, 양, 및 기타 다른 수치 데이터는 본 명세서에서 범위 형식으로 제시될 수 있다. 이러한 범위 형식은 단지 편의상 그리고 간략함을 위해 사용되고, 범위의 한계치로서 명시적으로 언급된 수치 값을 포함할 뿐만 아니라 마치 각각의 수치 값 및 하위범위가 명시적으로 언급된 것처럼 해당 범위 내에 포함된 모든 개별적인 수치 값 또는 하위범위도 포함하는 것으로 융통성 있게 해석되어야 함이 이해되어야 한다. 예를 들어, 약 120°C 내지 약 150°C의 온도 범위는 약 120°C 내지 약 150°C의 명시적으로 언급된 한계치를 포함할 뿐만 아니라 하위범위, 예컨대 125°C 내지 145°C, 130°C 내지 150°C 등과, 이러한 명시된 범위 내의, 예를 들어 122.2°C, 140.6°C, 및 141.3°C와 같은 개별적인 양(분수 양을 포함함)도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0037] 달리 명시되지 않는 한, 본 발명과 관련하여, 조성물 내의 성분의 양은 성분의 부피와 조성물의 총 부피 사이의

비에 100을 곱한 값, 즉 부피%(vol%)로 나타내거나, 성분의 중량과 조성물의 총 중량 사이의 비에 100을 곱한 값, 즉 중량%(wt%)로 나타낸다.

- [0038] 리튬 금속을 포함하는 애노드; 캐소드, 세퍼레이터 및 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 금속 배터리의 구성성분이 하기에 상세히 기재된다. 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 모두 예시적이며, 청구된 바와 같은 본 발명에 대한 추가의 설명을 제공하고자 하는 것임이 이해되어야 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 다양한 변화 및 변형은 당업자에게 명백할 것이다. 더욱이, 잘 알려진 기능 및 구성에 대한 설명은 명확함 및 간결함을 위해 생략될 수 있다.
- [0039] 본 발명은 리튬 금속 배터리를 액체 전해질에 관한 것으로, 상기 리튬 금속 배터리를 액체 전해질은
- [0040] a) 화학식 I로 나타내는, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:
- [0041] [화학식 I]
- [0042] $R^1-O-R^2-O-R^3$
- [0043] (상기 식에서, 각각의 R^1 및 R^3 은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^2 는 선택적으로 플루오린화 알킬 기임);
- [0044] b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르;
- [0045] c) 적어도 하나의 리튬 염; 및
- [0046] d) 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 1 중량% 이하의 양의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)
- [0047] 를 포함하며,
- [0048] a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로, 적어도 50 부피%(vol%)의 양이고; c) 적어도 하나의 리튬 염은 d) LiPF₆와 상이하다.
- [0049] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 5 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0050] 또 다른 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 8개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0051] 또 다른 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 7개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0052] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 6개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0053] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르에서의 몰비 F/H는 1.3 내지 13.0, 바람직하게는 2.5 내지 6.0이다.
- [0054] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 비고리형이다.
- [0055] 본 발명에서, 용어 "플루오린화 비고리형 디-에테르"는 적어도 하나의 수소 원자가 플루오린에 의해 대체된 비고리형 디-에테르 화합물을 나타내고자 한다. 1개, 2개, 3개 또는 더 많은 수의 수소 원자가 플루오린에 의해 대체될 수 있다.
- [0056] 본 발명에서, 용어 "비점"은 액체 물질의 증기압이 액체 주위의 압력과 같아지게 되고 액체의 물리적 상태가 증기로 변하는 온도를 나타내고자 한다. 액체 물질의 비점은 주위 환경의 압력에 따라 달라지며, 본 발명에 따른 비점은 액체가 대기압에 있을 때의 비점(대기압 비점으로도 알려짐)에 상응한다.
- [0057] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르의 비점은 적어도 80℃, 바람직하게는 80℃ 내지 160℃, 더 바람직하게는 100℃ 내지 160℃이다.
- [0058] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 액체 전해질은 플루오린화 디-에테르와 비-플루오린화 에테르의 총 부피에 대해,
- [0059] - 60 내지 90 부피%의 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르 화합물; 및
- [0060] - 10 내지 40 부피%의 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르 화합물
- [0061] 을 포함한다.
- [0062] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 액체 전해질은 플루오린화 디-에테르와 비-플루오린화 에테르의 총 부피에

대해,

- [0063] - 80 내지 90 부피%의 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르 화합물; 및
- [0064] - 10 내지 20 부피%의 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르 화합물
- [0065] 을 포함한다.
- [0066] 본 발명에 따른 적합한 a) 플루오린화 디-에테르의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0067] $CF_3CH_2-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CH_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CHF_2$, $CHF_2CF_2-O-CHFCHF-O-CF_3$, $CF_3CHF-O-CHFCF_2-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CF_2CHF-O-CHF_2$, $CH_3CF_2-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CFH_2CHF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CHFCHF_2$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CHFCHF_2$, $CF_3CH_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CHF_2CHF-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CH_2FCF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CH_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2CFH-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CHFCF_2-O-CF_3$, $CF_3CHF-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CHFCF_2-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CF_2CF_2-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CF_2CF_2-O-CHF_2$, $CF_3CF_2-O-CF_2-O-CHFCF_3$, $CF_2HCF_2-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CHF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2-O-CF_2CHF_2$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_2HCF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3-O-CHFCF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCF_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3$, $CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, 및 이들의 혼합물.
- [0068] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 $CF_2HCF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_2HCF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCF_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3$, $CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0069] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 $CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0070] 더 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 $CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H$ 이다.
- [0071] 본 발명에서, 용어 "비-플루오린화 에테르"는 플루오린 원자가 존재하지 않는 에테르 화합물을 나타내고자 한다.
- [0072] 본 발명에 따른 적합한 b) 비-플루오린화 에테르의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0073] - 지방족, 지환족 또는 방향족 에테르, 더 구체적으로, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디메톡시에탄(DME), 1,3-디옥솔란(DOL), 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란, 및 디페닐 에테르;
- [0074] - 글리콜 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGME), 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(DEGDDE), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME); 및
- [0075] - 글리콜 에테르 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트.
- [0076] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 b) 비-플루오린화 에테르는 디메톡시에탄(DME), 1,3-디옥솔란(DOL), 디부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGME), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(DEGDDE), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME), 2-메틸테트라하이드로푸란, 및 테트라하이드로푸란(THF)을 포함한다.
- [0077] 더 바람직한 구현예에서, b) 비-플루오린화 에테르는 DME와 DOL의 혼합물이다.

- [0078] 또 다른 더 바람직한 구현예에서, b) 비-플루오린화 에테르는 DME이다.
- [0079] 본 발명에 따른 c) 리튬 염의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0080] 리튬 이온 착물, 예컨대 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF₆), 리튬 헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆), 리튬 헥사플루오로탄탈레이트(LiTaF₆), 리튬 테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl₄), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 클로로보레이트(Li₂B₁₀Cl₁₀), 리튬 플루오로보레이트(Li₂B₁₀F₁₀), Li₂B₁₂F_xH_{12-x}(여기서, x는 0 내지 12임), LiPF_x(R_F)_{6-x} 및 LiBF_y(R_F)_{4-y}(여기서, R_F는 퍼플루오린화 C₁-C₂₀ 알킬 기 또는 퍼플루오린화 방향족 기를 나타내고, x는 0 내지 5이고, y는 0 내지 3임), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트 [LiB(C₂O₄)₂], 리튬 비스(말로네이트)보레이트 [LiB(O₂CCH₂CO₂)₂], 리튬 비스(디플루오로말로네이트) 보레이트 [LiB(O₂CCF₂CO₂)₂], LiPF₂[O₂C(CX₂)_nCO₂]₂, LiPF₄[O₂C(CX₂)_nCO₂](여기서, X는 H, F, Cl, C₁-C₄ 알킬 기 및 플루오린화 알킬 기로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0 내지 4임), 리튬 트리플루오로메탄 설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 Li(FSO₂)₂N(LiFSI), LiN(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1}) 및 LiC(SO₂C_kF_{2k+1})(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1})(여기서, k는 1 내지 10이고, m은 1 내지 10이고, n은 1 내지 10임), LiN(SO₂C_pF_{2p}SO₂) 및 LiC(SO₂C_pF_{2p}SO₂)(SO₂C_qF_{2q+1})(여기서, p는 1 내지 10이고, q는 1 내지 10임), 및 이들의 혼합물.
- [0081] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 c) 리튬 염은 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF₆), 리튬 헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆), 리튬 헥사플루오로탄탈레이트(LiTaF₆), 리튬 테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl₄), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 클로로보레이트(Li₂B₁₀Cl₁₀), 리튬 플루오로보레이트(Li₂B₁₀F₁₀), Li₂B₁₂F_xH_{12-x}(여기서, x는 0 내지 12임), LiPF_x(R_F)_{6-x} 및 LiBF_y(R_F)_{4-y}(여기서, R_F는 퍼플루오린화 C₁-C₂₀ 알킬 기 또는 퍼플루오린화 방향족 기를 나타내고, x는 0 내지 5이고, y는 0 내지 3임), 리튬 트리플루오로메탄 설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 Li(FSO₂)₂N(LiFSI), LiN(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1}) 및 LiC(SO₂C_kF_{2k+1})(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1})(여기서, k는 1 내지 10이고, m은 1 내지 10이고, n은 1 내지 10임), LiN(SO₂C_pF_{2p}SO₂) 및 LiC(SO₂C_pF_{2p}SO₂)(SO₂C_qF_{2q+1})(여기서, p는 1 내지 10이고, q는 1 내지 10임), 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0082] 본 발명에서, d) 리튬 염은 LiPF₆와 상이하다.
- [0083] 일 구현예에서, d) 리튬 염은 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)이다.
- [0084] 또 다른 구현예에서, d) 리튬 염은 LiFSI이다.
- [0085] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 액체 전해질 중의 리튬 염의 몰 농도(M)는 0.5 M 내지 8 M, 바람직하게는 0.7 M 내지 3 M, 더 바람직하게는 1 M 내지 2 M이다.
- [0086] 본 발명에 따른 액체 전해질은 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 1 중량% 이하의 양의 d) 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 포함한다.
- [0087] 본 발명자들은 c) 리튬 염에 추가하여 5 중량% 이하의 양으로 d) LiPF₆를 혼입함으로써, 사이클 유지율이 개선될 수 있음을 알아내었다. LiPF₆와 상이한 c) 리튬 염에 추가하여 액체 전해질 내로 혼입된 d) LiPF₆는 초기 방전 용량을 감소시키고, 또한 전극의 표면 상에 저항성이 더 강한 고체 전해질 계면(SEI) 층을 형성하는 데 기여하는 것으로 여겨진다.
- [0088] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 액체 전해질은 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함하며, 필름-형성 첨가제는 애노드 표면 상에서 용매보다 먼저 반응하여 애노드 표면에서 SEI 층의 형성을 촉진한다. 따라서, SEI 층의 경우, 주 성분은 액체 전해질 및 염의 분해된 생성물을 포함하며, 이는 Li₂CO₃(LiCoO₂의 경우 캐노드 전기-활성 물질로서), 리튬 알킬 카르보네이트, 리튬 알킬 옥사이드 및 기타 염 모이어티, 예컨대 LiF가 포함될 수 있다.

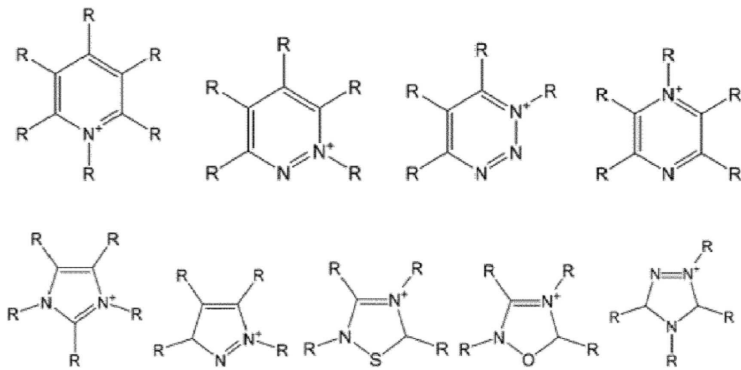
- [0089] 본 발명에서, e) 필름-형성 첨가제는 c) 리튬 염 및 d) LiPF₆와 상이하다.
- [0090] 또 다른 구현예에 따르면, e) 필름-형성 첨가제는, 특히 고전압 하에서 캐소드의 구조 변화를 방지하여 캐소드 표면에서 캐소드 전해질 계면(CEI) 층을 안정화시킨다.
- [0091] 이는, 반응이 애노드 표면에서 일어나는 경우 e) 필름-형성 첨가제의 환원 전위가 액체 전해질의 환원 전위보다 더 높고, 반응이 캐노드 측에서 일어나는 경우 필름-형성 첨가제의 산화 전위가 액체 전해질의 산화 전위보다 더 낮기 때문이다.
- [0092] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 1,3-프로판설통(PS), 에틸렌 설파이트(ES) 및 프로프-1-엔-1,3-설통(PES)을 포함하는 고리형 설파이트 및 설페이트 화합물 ; 디메틸 설통, 테트라메틸렌 설통(설통란으로도 알려짐), 에틸 메틸 설통 및 이소프로필 메틸 설통을 포함하는 설통 유도체 ; 석시노니트릴, 아디포니트릴, 글루타로니트릴, 및 4,4,4-트리플루오로니트릴을 포함하는 니트릴 유도체; 질산리튬(LiNO₃); 리튬 디플루오로 옥살레이트 보레이트(LiDFOB) 및 리튬 플루오로말로네이트 (디플루오로)보레이트(LiFMDFB)를 포함하는 붕소 유도체 염; 비닐 아세테이트, 바이페닐 벤젠, 이소프로필 벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리페닐 포스핀, 에틸 디페닐포스피나이트, 트리에틸 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스파이트, 말레산 무수물, 비닐렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 모노-플루오린화 에틸렌 카르보네이트(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온), 디플루오린화 에틸렌 카르보네이트, 세슘 비스(트리플루오로설포닐)이미드(CsTFSI), 및 플루오린화세슘(CsF), 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0093] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 1,3-프로판설통(PS), 에틸렌 설파이트(ES), 프로프-1-엔-1,3-설통(PES), 디메틸 설통, 테트라메틸렌 설통(설통란으로도 알려짐), 에틸 메틸 설통, 이소프로필 메틸 설통, 석시노니트릴, 아디포니트릴, 글루타로니트릴, 4,4,4-트리플루오로니트릴, 비닐 아세테이트, 바이페닐 벤젠, 이소프로필 벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리페닐 포스핀, 에틸 디페닐포스피나이트, 트리에틸 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스파이트, 말레산 무수물, 비닐렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 모노-플루오린화 에틸렌 카르보네이트, 디플루오린화 에틸렌 카르보네이트, 세슘 비스(트리플루오로설포닐)이미드(CsTFSI), 및 플루오린화세슘(CsF), 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0094] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 비닐렌 카르보네이트이다.
- [0095] 또 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 질산리튬(LiNO₃)이다.
- [0096] 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 이온성 액체이다.
- [0097] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "이온성 액체"는, 대기압 하에서 100°C 이하의 온도에서 액체 상태인, 양으로 하전된 양이온 및 음으로 하전된 음이온을 포함하는 화합물을 지칭한다. 물과 같은 보통의 액체는 전기적으로 중성인 분자로 주로 이루어지지만, 이온성 액체는 이온 및 단수명 이온쌍으로 대체로 이루어진다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "이온성 액체"는 용매가 없는 화합물을 나타낸다.
- [0098] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "오염 양이온"은 전하의 적어도 일부가 O, N, S, 또는 P와 같은 적어도 하나의 비금속 원자 상에 편재화된, 양으로 하전된 이온을 지칭한다.
- [0099] 본 발명에서, 이온성 액체는 하기 일반 화학식을 갖는다:
- [0100] $A^{n-} Q^{l+}_{(n/l)}$
- [0101] (상기 식에서,
- [0102] - Aⁿ⁻는 음이온을 나타내고;
- [0103] - Q^{l+}_(n/l)은 양이온을 나타내고;
- [0104] - n 및 l은 독립적으로 1 내지 5에서 선택되며, 각각 음이온 Aⁿ⁻의 전하 및 양이온 Q^{l+}_(n/l)의 전하를 나타냄).
- [0105] 양이온(들)은 서로 독립적으로 금속 양이온 및 유기 양이온으로부터 선택될 수 있다. 양이온(들)은 1가 양이온(mono-charged cation) 또는 다가 양이온(polycharged cation)일 수 있다.

[0106] 금속 양이온으로는, 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 및 d-구역 원소의 양이온이 언급될 수 있다.

[0107] 본 발명에서, $Q^{(n/l)+}$ 은 오늄 양이온을 나타낼 수 있다. 오늄 양이온은 3개 또는 4개의 탄화수소 사슬과 함께 VB족 및 VIB족 원소(구 유럽 IUPAC 체계에 의해 원소 주기율표에 따라 정의됨)에 의해 형성되는 양이온이다. VB족은 N, P, As, Sb 및 Bi 원자를 포함한다. VIB족은 O, S, Se, Te 및 Po 원자를 포함한다. 오늄 양이온은 구체적으로, 3개 또는 4개의 탄화수소 사슬과 함께, N, P, O 및 S, 더 바람직하게는 N 및 P로 구성되는 군으로부터 선택되는 원자에 의해 형성되는 양이온일 수 있다.

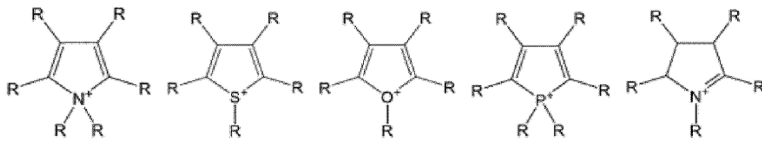
[0108] 오늄 양이온 $Q^{(n/l)+}$ 은 하기로부터 선택될 수 있다:

[0109] - 헤테로고리형 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:



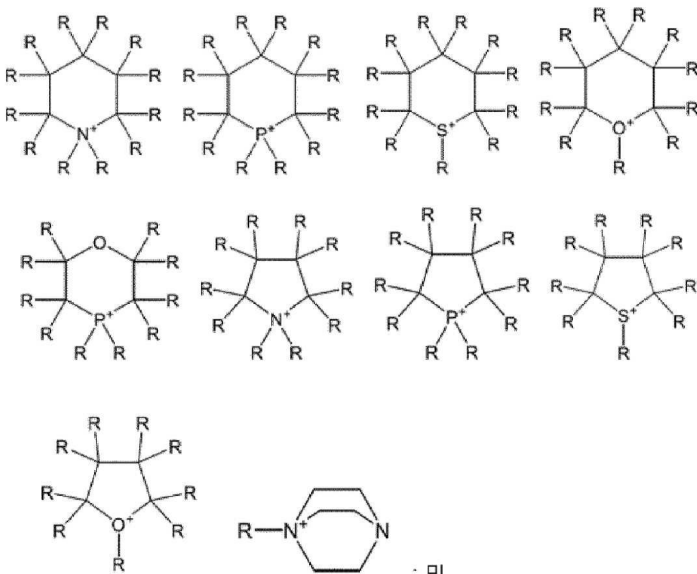
[0110]

[0111] - 불포화 고리형 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:



[0112]

[0113] - 포화 고리형 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:

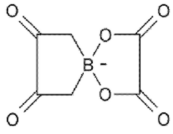


[0114]

[0115] - 비-고리형 오늄 양이온; 구체적으로 일반 화학식 $L-R_s^+$ 의 것들(여기서, L은 N, P, O 및 S, 더 바람직하게는 N 및 P로 구성되는 군으로부터 선택되는 원자를 나타내고, s는 원소 L의 원자가에 따른 2, 3 또는 4로부터 선택되는 R' 기의 수를 나타내며, 각각의 R'은 독립적으로 수소 원자 또는 C₁ 내지 C₈ 알킬 기를 나타내고, L⁺와 R'

사이의 결합은 단일 결합 또는 이중 결합일 수 있음).

- [0116] 상기 식에서, 각각의 "R" 기호는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 유기 기를 나타낸다. 바람직하게는, 각각의 "R" 기호는 상기 식에서 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 포화 또는 불포화 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁ 내지 C₁₈ 탄화수소 기(이는 할로겐 원자, 아미노 기, 이미노 기, 아미드 기, 에테르 기, 에스테르 기, 하이드록실 기, 카르복실 기, 카르바모일 기, 시아노 기, 설펜 기 또는 설펜기이트 기에 의해 1회 이상 선택적으로 치환됨)를 나타낼 수 있다.
- [0117] 양이온 Q⁺_(n/1)은 더 구체적으로 암모늄, 포스포늄, 피리디늄, 피롤리디늄, 피라졸리늄, 이미다졸륨, 아르세늄, 4차 포스포늄 및 4차 암모늄 양이온으로부터 선택될 수 있다.
- [0118] 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온은 더 바람직하게는 테트라알킬암모늄 또는 테트라알킬포스포늄 양이온, 트리알킬벤질암모늄 또는 트리알킬벤질포스포늄 양이온 또는 테트라아릴암모늄 또는 테트라아릴포스포늄 양이온으로부터 선택될 수 있으며, 동일하거나 상이한 이들의 알킬 기는 4 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 사슬을 나타내고, 동일하거나 상이한 이들의 아릴 기는 페닐 또는 나프틸 기를 나타낸다.
- [0119] 구체적인 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온을 나타낸다.
- [0120] 바람직한 일 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 4차 포스포늄 양이온을 나타낸다. 4차 포스포늄 양이온의 비제한적인 예에는 트리헥실(테트라데실)포스포늄, 및 테트라알킬포스포늄 양이온, 특히 테트라부틸포스포늄(PBu₄) 양이온이 포함된다.
- [0121] 또 다른 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 이미다졸륨 양이온을 나타낸다. 이미다졸륨 양이온의 비제한적인 예에는 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-(4-설포부틸)-3-메틸 이미다졸륨, 1-알릴-3H-이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨이 포함된다.
- [0122] 또 다른 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 4차 암모늄 양이온을 나타내며, 이는 구체적으로 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄, 메틸트리부틸암모늄, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-(3-메톡시프로필)암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-벤질 암모늄, N, N-디메틸-N-에틸-N-페닐에틸 암모늄, N-트리부틸-N-메틸 암모늄, N-트리메틸-N-부틸 암모늄, N-트리메틸-N-헥실 암모늄, N-트리메틸-N-프로필 암모늄, 및 Aliquat 336(메틸트리(C₈ 내지 C₁₀ 알킬)암모늄 화합물들의 혼합물)으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0123] 일 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 피페리디늄 양이온, 구체적으로 N-부틸-N-메틸 피페리디늄, N-프로필-N-메틸 피페리디늄을 나타낸다.
- [0124] 또 다른 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 피리디늄 양이온, 구체적으로 N-메틸피리디늄을 나타낸다.
- [0125] 더 바람직한 구현예에서, Q⁺_(n/1)은 피롤리디늄 양이온을 나타낸다. 구체적인 피롤리디늄 양이온 중에서, 하기가 언급될 수 있다: C₁₋₁₂알킬-C₁₋₁₂알킬-피롤리디늄, 더 바람직하게는 C₁₋₄알킬-C₁₋₄알킬-피롤리디늄. 피롤리디늄 양이온의 예에는 N,N-디메틸피롤리디늄, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N-이소프로필-N-메틸피롤리디늄, N-메틸-N-프로필피롤리디늄, N-부틸-N-메틸피롤리디늄, N-옥틸-N-메틸피롤리디늄, N-벤질-N-메틸피롤리디늄, N-사이클로헥실메틸-N-메틸피롤리디늄, N-[(2-하이드록시)에틸]-N-메틸피롤리디늄이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. N-메틸-N-프로필피롤리디늄(PYR13) 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄(PYR14)이 더 바람직하다.
- [0126] 이온성 액체의 음이온의 비제한적인 예에는 요오다이드, 브로마이드, 클로라이드, 수소 설펜기이트, 디시아나미드, 아세테이트, 디에틸 포스페이트, 메틸 포스포네이트, 플루오린화 음이온, 예를 들어 헥사플루오로포스페이트(PF₆⁻) 및 테트라플루오로보레이트(BF₄⁻), 및 하기 화학식의 옥살레이토보레이트가 포함된다:



- [0127]
- [0128] 일 구현예에서, Aⁿ⁻는 플루오린화 음이온이다. 본 발명에 사용될 수 있는 플루오린화 음이온 중에서, 플루오린화 설포네이트 음이온이 특히 유리할 수 있다. 유기 음이온은 구체적으로 하기 일반 화학식을 갖는 음이온으로부터 선택될 수 있다:
- [0129] (E_a-SO₂)ⁿ⁻ R
- [0130] (상기 식에서,
- [0131] - E_a는 플루오린 원자, 또는 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬 및 플루오로알케닐로부터 선택되는, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내고,
- [0132] - R은 치환체를 나타냄).
- [0133] 바람직하게는, E_a는 F 또는 CF₃를 나타낼 수 있다.
- [0134] 제1 구현예에 따르면, R은 수소 원자를 나타낸다.
- [0135] 제2 구현예에 따르면, R은, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비-고리형 탄화수소계 기를 나타내며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있고, 할로젠 원자, 니트릴 작용기, 또는 수회 중 1회가 할로젠 원자로 선택적으로 치환된 알킬 기로 1회 이상 선택적으로 치환된다. 더욱이, R은 니트릴 기 -CN을 나타낼 수 있다.
- [0136] 제3 구현예에 따르면, R은 설퍼네이트 기를 나타낸다. 구체적으로, R은 기 -SO₂-E_a를 나타낼 수 있으며, E_a는 상기에 정의된 바와 같다. 이 경우에, 플루오린화 음이온은 대칭일 수 있거나(즉, 이로써 음이온의 2개의 E_a 기는 동일하게 됨), 비대칭일 수 있다(즉, 이로써 음이온의 2개의 E_a 기는 상이하게 됨).
- [0137] 더욱이, R은 기 -SO₂-R'을 나타낼 수 있으며, 여기서 R'은, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 고리형 또는 비-고리형 탄화수소계 기를 나타내며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있고, 할로젠 원자, 니트릴 작용기, 또는 수회 중 1회가 할로젠 원자로 선택적으로 치환된 알킬 기로 1회 이상 선택적으로 치환된다. 구체적으로, R'은 비닐 또는 알릴 기를 포함할 수 있다. 더욱이, R은 기 -SO₂-N-R'을 나타낼 수 있으며, 여기서 R'은 상기에 정의된 바와 같거나 아니면 R'은 설퍼네이트 작용기 -SO₃를 나타낸다.
- [0138] 고리형 탄화수소계 기는 바람직하게는 사이클로알킬 기 또는 아릴 기를 지칭할 수 있다. "사이클로알킬"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 단일고리형 탄화수소 사슬을 지칭한다. 사이클로알킬 기의 바람직한 예는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이다. "아릴"은 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 단일고리형 또는 다환식 방향족 탄화수소 기를 지칭한다. 아릴 기의 바람직한 예는 페닐 및 나프틸이다. 이 기가 다환식 기인 경우, 고리들은 σ(시그마) 결합에 의해 부착되거나 축합될 수 있다.
- [0139] 제4 구현예에 따르면, R은 카르보닐 기를 나타낸다. R은 구체적으로 화학식 -CO-R'으로 나타낼 수 있으며, 여기서 R'은 상기에 정의된 바와 같다.
- [0140] 본 발명에 사용될 수 있는 유기 음이온은 유리하게는 CF₃SO₂N⁻SO₂CF₃(비스(트리플루오로메탄 설포닐)이미드 음이온, 이는 일반적으로 TFSI로 표기됨), FSO₂N⁻SO₂F(비스(플루오로설포닐)이미드 음이온, 이는 일반적으로 FSI로 표기됨), CF₃SO₂N⁻SO₂F, 및 CF₃SO₂N⁻SO₂N⁻SO₂CF₃로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0141] 바람직한 구현예에서, 이온성 액체는 하기를 함유한다:
- [0142] - 선택적으로 하나 이상의 C₁-C₃₀ 알킬 기를 함유하는, 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄 및 피페리디늄 이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양으로 하전된 양이온, 및

- [0143] - 할라이드, 플루오린화 음이온, 및 보레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 음으로 하전된 음이온.
- [0144] C₁-C₃₀ 알킬 기의 비제한적인 예에는, 특히, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 2,2-디메틸-프로필, 헥실, 2,3-디메틸-2-부틸, 헵틸, 2,2-디메틸-3-펜틸, 2-메틸-2-헥실, 옥틸, 4-메틸-3-헵틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실 기가 포함된다.
- [0145] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(플루오로설포닐) 이미드(PYR13FSI), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(플루오로설포닐) 이미드(PYR14FSI), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드(PYR13TFSI), 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드(PYR14TFSI)로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0146] 본 발명에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 액체 전해질의 총 중량에 대해 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 15 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0147] 본 발명의 액체 전해질 내에 함유된다면 e) 필름-형성 첨가제의 총량은 액체 전해질의 총 중량에 대해 0.05 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.05 내지 2.0 중량%이다.
- [0148] 바람직한 구현예에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 액체 전해질의 적어도 1.0 중량%를 차지한다.
- [0149] 본 발명은 또한 리튬 금속 배터리를 제공하며, 이는
- [0150] - 리튬 금속을 포함하는 애노드;
- [0151] - 캐소드;
- [0152] - 세퍼레이터; 및
- [0153] - 본 발명에 따른 액체 전해질
- [0154] 을 포함한다.
- [0155] 본 발명에서, 용어 "애노드"는 구체적으로, 방전 동안 산화가 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내고자 한다.
- [0156] 본 발명에서, 용어 "캐소드"는 구체적으로, 방전 동안 환원이 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내고자 한다.
- [0157] 본 발명에서, "집전체"의 성질은 이를 통해 제공되는 전극이 캐소드인지 또는 애노드인지에 따라 달라진다. 본 발명의 전극이 캐소드인 경우, 집전체는 통상적으로 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 및 이들의 합금으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며, 바람직하게는 Al이다. 본 발명의 전극이 애노드인 경우, 집전체는 통상적으로 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 및 이들의 합금으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며, 바람직하게는 Cu이다.
- [0158] 본 발명에서, 용어 "전기-활성 물질"은 배터리의 충전 단계 및 방전 단계 동안 리튬 이온을 그의 구조 내로 도입 또는 삽입하고, 그로부터 실질적으로 방출할 수 있는 전기-활성 물질을 나타내고자 한다.
- [0159] 리튬 금속 배터리용 캐소드를 형성하는 경우에, 캐소드 전기-활성 물질은 특별히 제한되지 않는다. 캐소드 전기-활성 물질은 화학식 LiMQ₂의 복합 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있으며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, 및 V 와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 칼코젠, 예컨대 O 또는 S이다. 이들 중에서, 화학식 LiMO₂의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기에 정의된 것과 동일하다. 이의 바람직한 예에는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ (0 < x < 1), 및 스피넬-구조 LiMn₂O₄가 포함될 수 있다.
- [0160] 캐소드 전기활성 물질로서 이의 또 다른 바람직한 예에는 화학식 LiNi_xMn_yCo_zO₂ (x+y+z = 1, NMC로 지칭됨)의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물, 예를 들어 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂, 화학식 LiNi_xCo_yAl_zO₂ (x+y+z = 1, NCA로 지칭됨)의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물, 예를 들어 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, 리튬-코발트계 금속 산화물, 또는 리튬-니켈-망간계 금속 산화물(LNMO)이 포함될 수 있다.

- [0161] 대안으로서, 여전히 리튬 금속 배터리용 캐소드를 형성하는 경우에, 캐소드 전기-활성 화합물은 화학식 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 의 리튬화 또는 부분 리튬화된 전이 금속 옥시음이온계 전기-활성 물질을 포함할 수 있으며, 여기서 M_1 은 리튬이며, 이는 M_1 금속의 20% 미만을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분 치환될 수 있고, M_2 는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 +2의 산화 수준의 전이 금속이며, 이는 +1 내지 +5의 산화 수준이고 M_2 금속의 35% 미만(0을 포함함)을 나타내는 하나 이상의 추가 금속에 의해 부분 치환될 수 있고, JO_4 는 임의의 옥시음이온(여기서, J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나임)이고, E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는 JO_4 옥시음이온의 몰분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.
- [0162] 상기에 정의된 바와 같은 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 전기-활성 물질은 바람직하게는 인산염계이며, 질서 있거나 변형된 올리빈 구조를 가질 수 있다.
- [0163] 더 바람직하게는, 캐소드 전기-활성 물질은 화학식 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$ 를 가지며, 여기서 $0 \leq x \leq 3$ 이고, $0 \leq y \leq 2$ 이고, M'과 M''은 동일하거나 상이한 금속이며, 이 중 적어도 하나는 전이 금속이며, JO_4 는 바람직하게는 PO_4 이며, 이는 또 다른 옥시음이온으로 부분 치환될 수 있으며, 여기서 J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나이다. 더욱 더 바람직하게는, 전기-활성 물질은 화학식 $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$ 의 인산염계 전기-활성 물질이며, 여기서 $0 \leq x \leq 1$ 이며, 이때 x는 바람직하게는 1이다(즉, 화학식 $LiFePO_4$ 의 리튬 철 인산염).
- [0164] 바람직한 구현예에서, 캐소드 전기-활성 물질은 $LiMQ_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 O 또는 S임); $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$); 스피넬 구조 $LiMn_2O_4$; 화학식 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물, 화학식 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물, 및 $LiFePO_4$ 로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0165] 또 다른 바람직한 구현예에서, 캐소드는 캐소드 전기-활성 물질로서 화학식 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물, 화학식 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물, 리튬-코발트계 금속 산화물, 또는 리튬-니켈-망간계 금속 산화물(LNMO)을 포함한다.
- [0166] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 적어도 하나의 전기-활성 화합물은 면적 용량(areal capacity)이 1.0 mAh/cm^2 내지 10.0 mAh/cm^2 , 바람직하게는 3.0 mAh/cm^2 내지 8.0 mAh/cm^2 , 더 바람직하게는 4.0 mAh/cm^2 내지 7.0 mAh/cm^2 가 되도록 캐소드 집전체 상에 로딩된다.
- [0167] 본 발명에서, 표현 "캐소드의 두께"는 캐소드 집전체와 캐소드 전기-활성 물질 층의 총 합계 두께를 나타내고자 한다.
- [0168] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 캐소드의 두께는 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 내지 $150 \text{ }\mu\text{m}$, 바람직하게는 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 내지 $120 \text{ }\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $60 \text{ }\mu\text{m}$ 내지 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 이다.
- [0169] 본 명세서에서, 용어 "세퍼레이터"는, 전기화학 디바이스 내의 반대 극성을 갖는 전극들을 전기적으로 그리고 물리적으로 분리하고 이들 사이에서 흐르는 이온에 대해 투과성인 단층 또는 다층 중합체 부직 셀룰로스 또는 세라믹 재료/필름을 나타내고자 한다.
- [0170] 본 발명에서, 세퍼레이터는 전기화학 디바이스에서 세퍼레이터에 일반적으로 사용되는 임의의 다공성 기재(substrate)일 수 있다.
- [0171] 일 구현예에서, 세퍼레이터는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르 설피온, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는 다공성 중합체 물질이다.
- [0172] 특정 구현예에서, 세퍼레이터는 무기 나노입자, 예를 들어 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 등으로 코팅된 다공성 중합체

물질이다.

- [0173] 또 다른 특정 구현예에서, 세퍼레이터는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)로 코팅된 다공성 중합체 물질이다.
- [0174] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선시될 것이다.
- [0175] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않는다.

[0176] **실시예**

[0177] **원료**

[0178] 플루오린화 디-에테르:

[0179] - bp가 160°C인 C₆F₈H₆O₂(CF₂HCF₂-OCH₂CH₂O-CF₂CF₂H), Solvay 자체 합성(이하, BP160)

[0180] - 약 100°C의 비점을 갖는 C₆F₁₁H₃O₂, Solvay 자체 합성(이하, BP100)

[0181] 플루오린화 모노에테르:

[0182] - 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(CF₃CH₂OCF₂CF₂H), Solvay 자체 합성(이하, HFE-347)

[0183] 비-플루오린화 에테르:

[0184] - 1,2-디메톡시에탄(DME), Enchem으로부터 구매 가능함

[0185] Li 염:

[0186] - 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), Nippon Shokubai로부터 구매 가능함

[0187] LiPF₆: Enchem으로부터 구매 가능함

[0188] **A/ 액체 전해질의 제형:**

[0189] 본 발명에 따른 실시예 E1 및 비교 실시예 CE1 내지 CE3에 대해 액체 전해질을 제조하였다. 이들의 성분은 하기 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0190]	실시예	비-플루오린화 에테르/ 플루오린화 (모노- 또는 디-)에테르	Li 염	LiPF ₆ (중량 %)***
	E1	DME/BP160 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	1.0
	E2	DME/BP100 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	1.0
	CE1	DME/BP160 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	-
	CE2	DME (100)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	1.0
	CE3	DME (100)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	-
	CE4	DME/BP100 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	-

CE5	DME/HFE-347 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	-
CE6	DME/HFE-347 (20/80)* (91.94)**	1 M LiFSI (8.06)**	1.0

- [0191] *: 플루오린화 모노- 또는 디-에테르와 비-플루오린화 에테르의 총 부피에 대한 부피%
- [0192] **: 액체 전해질의 총 부피에 대한 부피%
- [0193] ***: 액체 전해질의 총 중량에 대한 중량%
- [0194] E1의 액체 전해질을 제조할 때, 먼저 DME와 BP160의 총 부피에 대해 20 부피%의 DME 중에 1 M LiFSI를 용해시키고, 글로브 박스 내에서 자석 교반기를 사용하여 혼합하였다. 용액이 투명해진 후, DME와 BP160의 총 부피에 대해 80 부피%의 BP160을 용액에 첨가하였다. 후속으로, (액체 전해질의 총 부피에 대해) 1 중량%의 LiPF₆를 용액에 첨가하였다.
- [0195] E2의 액체 전해질은, BP160 대신에 BP100을 사용한 것을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0196] CE1의 액체 전해질은, LiPF₆를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0197] CE2의 액체 전해질을 제조할 때에는, 먼저 1 M LiFSI를 DME 중에 용해시키고, 글로브 박스 내에서 자석 교반기를 사용하여 혼합하였다. 후속으로, (액체 전해질의 총 중량에 대해) 1 중량%의 LiPF₆를 용액에 첨가하였다.
- [0198] CE3의 액체 전해질은, LiPF₆를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, CE2와 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0199] CE4의 액체 전해질은, LiPF₆를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, E2와 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0200] CE5의 액체 전해질은, BP100 대신에 HFE-347을 첨가한 것을 제외하고는, CE4와 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0201] CE6의 액체 전해질은, 액체 전해질의 총 중량에 대해 1 중량%의 LiPF₆를 첨가한 것을 제외하고는, CE5와 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0202] **B/ 리튬 금속 전지의 제조:**
- [0203] LiCoO₂, 도전제(conducting agent) Super-P(LiFUN Technology로부터 구매 가능함), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 혼합하여 캐소드 조성물을 수득하였다. 캐소드 조성물은 약 97.8:1.2:1.0의 중량비를 갖는 LiCoO₂, 도전제, 및 PVDF를 포함하였다.
- [0204] 캐소드 조성물을 알루미늄 포일의 상부 표면 상에 약 20 μm의 두께로 코팅하고, 이어서 진공 하에서 약 110℃에서 열처리를 가하여 캐소드를 수득하였다.
- [0205] 폴리에틸렌 세퍼레이터(Tonen Corporation으로부터 구매 가능함)를 상기 기재된 공정에 따라 수득된 캐소드와, 애노드로서의 리튬 금속(Honjo Metal Ltd.로부터 구매 가능함) 사이에 약 20 μm의 두께로 배치함으로써, 코인 전지(CR2032 타입)로서 리튬 금속 배터리를 제조하였다.
- [0206] **C/ 전지의 활성화 및 초기 전지 성능의 측정**
- [0207] 1 - 형성(리튬 금속 전지의 활성화): 코인 전지의 제조 후에, 전지를 25℃에서 10시간 동안 저장하였다(에이징(Aging) 과정). 이어서, 전지를 3회 사이클 동안 반복적으로 4.4 V까지 충전하고 3.0 V까지 방전하여 전지를 활성화하였다.
- [0208] 2 - 사이클링 성능의 측정: 각각의 코인 전지의 사이클링 능력을 평가하였다. 이어서, 각각의 전지에 충전 및 방전 사이클을 반복하였다. 1회 사이클은 C의 충전 전류에서의 충전 단계 후, C의 방전 전류에서의 방전 단계로 구성되었다.
- [0209] **D/ 리튬 금속 전지의 성능 측정**

[0210] 코인 전지를 하기에 상술된 바와 같은 다양한 조건에서 시험하였다:

[0211] 1 - 2회 사이클 동안 용량 확인

[0212] ○ 충전: 일정 전류 및 일정 전압(CC-CV)에서 0.1 C/4.4 V/0.05 C

[0213] ○ 방전: 0.1 C/3.0 V(CC)

[0214] 2 - 연속 사이클링 시험(최대 300회 사이클)

[0215] ○ 충전: 0.5 C/4.4 V/0.05 C(CC-CV)

[0216] ○ 방전: 0.5 C/3.0 V(CC)

[0217] **E/ 사이클 시험 - 용량 유지율:**

[0218] 각각의 전지의 사이클링 능력을 평가하고, 이어서 각각의 전지에 충전 및 방전 사이클을 반복하였다. 1회 사이클은 C의 충전 전류에서의 충전 단계 후, C의 방전 전류에서의 방전 단계로 구성되었다. 하기 표 2에 나타낸 바와 같은 다음 결과를 얻었다.

표 2

[0219]

실시예	80% 용량 유지율에서의 사이클의 수
E1	230
E2	150
CE1	165
CE2	23
CE3	24
CE4	130
CE5	105
CE6	100

[0220] 도 1은 E1과 CE1 내지 CE3의 용량 유지율의 변화를 사이클 수의 함수로서 나타낸다.

[0221] 특히, 본 발명에 따른 E1의 방전 용량은 사이클의 수가 증가함에 따라 서서히 감소되는 것으로 관찰되었다. 구체적으로, 도 1은 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 본 발명에 따른 실시예 E1의 경우 80% 용량 유지율에서의 사이클의 수가 비교 실시예, 즉 CE1 내지 CE3의 경우보다 훨씬 더 컸음을 명백히 나타낸다. E2 및 CE4의 80% 용량 유지율에서의 사이클의 수의 차이는, 리튬 염(1 M LiFSI)에 추가하여 1 중량%의 LiPF₆의 혼입이 사이클 유지율의 개선에 기여한다는 것을 명백히 보여준다.

[0222] 플루오린화 디-에테르 대신 플루오린화 모노-에테르를 혼입한 경우(CE5 및 CE6), 80% 용량 유지율에서의 사이클의 수는 1 중량%의 LiPF₆의 존재 여부에 관계 없이 감소하였는데, 이는 플루오린화 디-에테르(BP160 또는 BP100)를 갖지만 LiPF₆은 없는 CE1 또는 CE4보다 훨씬 열등하였다.

도면

도면1

