



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0122036
(43) 공개일자 2023년08월22일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01) H01M 50/417 (2021.01) H01M 50/423 (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 10/0569 (2013.01) H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7021539</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년11월03일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년06월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/080434</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/128233 국제공개일자 2022년06월23일</p> <p>(30) 우선권주장 20214399.6 2020년12월16일 유럽특허청(EPO)(EP)</p>	<p>(71) 출원인 솔베이(소시에떼아노님) 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 튀 드 랑스비크 310</p> <p>(72) 발명자 최 지애 서울특별시 마포구 마포대로 173-15 래미안 아파트 501동304호</p> <p>토르텔리 비토 이탈리아 20137 밀라노 엠아이 비알레 코르시카 46 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p>
--	---

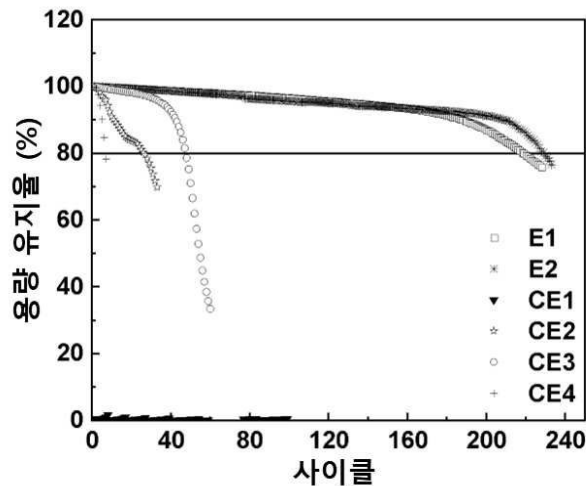
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물

(57) 요약

본 발명은 a) 화학식 I로 나타낸, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르: [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 화학식 II로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고: [화학식 II] $C_aF_bH_c$, 여기서, a는 1 내지 6의 정수이고, b+c는 2 내지 10의 정수이고, b가 0인 경우, R^1 및 R^3 은 독립적으로 H를 갖지 않음); b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및 c) 적어도 하나의 리튬 염을 포함하는 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물에 관한 것으로, 여기서 a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%(vol%)의 양으로 존재한다. 본 발명은 또한 리튬 금속을 포함하는 음극; 양극; 설퍼레이터; 및 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/423 (2021.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

필러 기욤

벨기에 1150 올우웨-생-피에르 아브뉴 바롱 알베르
뒤아르16

허프 로렌스 앨런

서울특별시 마포구 백범로 205, 103동 1203호 (신
공덕동, 펜트하우스)

갈림베르티 마르코

이탈리아 20021 블라테 엠아이 비아 디아즈 17

이 소영

서울특별시 서대문구 이화여대5길 9 301

최 희성

서울특별시 성동구 매봉길 24 103-303

명세서

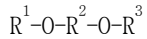
청구범위

청구항 1

리튬 금속 배터리를 전해질 조성물로서,

a) 화학식 I로 나타낸, 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 화학식 II로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고:

[화학식 II]



여기서, a는 1 내지 6의 정수이고, b+c는 2 내지 10의 정수이고, b가 0인 경우, R^1 및 R^3 은 독립적으로 H를 갖지 않음);

b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및

c) 적어도 하나의 리튬 염

을 포함하며,

여기서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%(vol%)의 양으로 존재하는 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 2

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

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 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 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르에서의 몰비 F/H는 2.0 내지 11.0, 바람직하게는 2.5 내지 8.0, 더 바람직하게는 2.5 내지 6.0인, 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%(wt%), 바람직하게는 적어도 70 중량%의 양으로 존재하는 $C_6F_{10}H_4O_2$ 를 포함하는 혼합물인, 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_6F_{12}H_2O_2$ 를 포함하는 혼합물인, 리튬 금속 배터리를 전해질

조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 b) 비-플루오린화 에테르는 디메톡시에탄(DME), 1,3-디옥솔란(DOL), 디부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGDME), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(DEGDEE), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME), 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란(THF), 트리에틸포스페이트(TEP), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 c) 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 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 기이고, x는 0 내지 5이고 y는 0 내지 3임), LiBF₂[O₂C(CX₂)_nCO₂], 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), 킬레이트화된 오르토보레이트 및 킬레이트화된 오르토포스페이트의 리튬 염, 예컨대 리튬 비스(옥살레이트)보레이트 [LiB(C₂O₄)₂], 리튬 비스(말로네이트)보레이트 [LiB(O₂CCH₂CO₂)₂], 리튬 비스(디플루오로말로네이트) 보레이트 [LiB(O₂CCF₂CO₂)₂], 리튬 (말로네이트옥살레이트) 보레이트 [LiB(C₂O₄)(O₂CCH₂CO₂)], 리튬 (디플루오로말로네이트옥살레이트) 보레이트 [LiB(C₂O₄)(O₂CCF₂CO₂)], 리튬 트리스(옥살레이트) 포스페이트 [LiP(C₂O₄)₃], 리튬 트리스(디플루오로말로네이트) 포스페이트 [LiP(O₂CCF₂CO₂)₃], 리튬 디플루오로포스페이트(LiPO₂F₂), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸(LiTDI), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 c) 리튬 염의 농도는 1 M 내지 8 M, 바람직하게는 1 M 내지 4 M, 더 바람직하게는 1 M 내지 2 M인, 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 d) 적어도 하나의 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물을 추가로 포함하는, 리튬 금속 배터리용 전해질 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 d) 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물은 4-플루오로에틸렌 카르보네이트, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로필) 카르보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카르보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸프로필 카르보네이트, 1-플루오로에틸에틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸페닐 카르보네이트, 1-플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, 알릴-1-플루오로에틸 카르보네이트, 플루오로메틸메틸 카르보네이트, 2-시아노에틸-1-플루오로에틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸-프로파길 카르보네이트, 4-(2,2-디플루오로에톡

시)에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2,2-트리플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 에틸-플루오로(페닐)메틸 카르보네이트, 트리스(트리플루오로에틸)포스페이트, 메틸-3,3,3-트리플루오로프로파노에이트, 3-((2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)옥시)프로판니트릴, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질 조성물의 총 중량에 대해 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 중량%의 양으로 존재하는 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함하는, 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 e) 필름-형성 첨가제는 1,3-프로판설통(PS), 에틸렌 설파이트(ES) 및 프로프-1-엔-1,3-설통(PES)을 포함하는 사이클릭 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 보론 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), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 질산은(AgNO₃), 은 헥사플루오로포스페이트(AgPF₆), 트리스(트리메틸실릴)포스핀(TMSP), 1,6-디비닐퍼플루오로헥산, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물.

청구항 14

리튬 금속 배터리를,

- 리튬 금속을 포함하는 음극;
- 양극;
- 세퍼레이터; 및
- 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전해질 조성물을 포함하는, 리튬 금속 배터리.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 세퍼레이터는 폴리에스테르, 에컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르 설통, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리올레핀, 에컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 또는 이들의 혼합물로 구성되는 균으로부터 선택되며, 선택적으로 무기 나노입자로 코팅된 적어도 하나의 물질을 포함하는 다공성 중합체 물질인, 리튬 금속 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2020년 12월 16일에 출원된 유럽 특허 출원 제20214399.6호에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전

체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 a) 화학식 I로 나타낸, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르: [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 화학식 II로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고: [화학식 II] $C_aF_bH_c$, 여기서, a는 1 내지 6의 정수이고, b+c는 2 내지 10의 정수이고, b가 0인 경우, R^1 및 R^3 은 독립적으로 H를 갖지 않음); b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및 c) 적어도 하나의 리튬 염을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것으로, 여기서 a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%(vol%)의 양으로 존재한다. 본 발명은 또한 리튬 금속을 포함하는 음극, 양극, 설퍼레이터, 및 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 리튬-이온 배터리는 경량, 합리적인 에너지 밀도, 및 우수한 사이클 수명을 포함한 많은 이점으로 인해 재충전 가능 에너지 저장 장치의 시장에서 우위를 유지해 왔다. 그럼에도 불구하고, 현재의 리튬-이온 배터리는 전기 차량(EV), 하이브리드 전기 차량, 그리드 에너지 저장장치(대규모 에너지 저장장치로도 지칭함) 등과 같은 고전력 용품에 대한 요구를 충족시키기 위해 계속해서 증가되는 필요 에너지 밀도에 비해 비교적 낮은 에너지 밀도가 여전히 문제가 되고 있다.

[0006] 낮은 산화환원 전위 및 높은 비용량으로부터 얻어지는 리튬 금속의 유리한 특성 때문에, 음극으로서 리튬 금속을 사용하는 것이 1970년대 이래로 알려져 왔다. 이러한 리튬 금속 배터리는 낮은 점도 및 높은 이온 전도도를 갖는 에테르계 전해질 및/또는 카르보네이트계 전해질과 같은 통상적인 액체 전해질을 보통 사용한다. 이들 액체 전해질은 사이클의 시작 시점에서 분해되어 패시베이션 층을 생성하며, 이는 수치상정 성장, 및 또한 추가로, 전해질과 침착된 반응성 리튬 이온 사이에 부반응을 초래한다. 이들은 리튬 금속 배터리의 상업화를 방해하는 중요한 문제가 되어 왔다.

[0007] 리튬 금속 배터리에 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 배터리에 적합한 전해질은 상기 언급된 바와 같은 결점에 대한 해결책을 제공해야 한다.

[0008] 리튬 수치상정 형성을 감소시키거나 억제하고 리튬 금속 배터리의 사이클링 성능을 개선할 목적으로 행해진 다양한 연구 노력들 중 하나로서, 액체 전해질 대신에 고체 전해질의 사용이 고려되어 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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 의 사용을 기재한다. 그러나, 리튬 수치상정이 여전히 관찰되었다.

[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. 그러나, 이들 첨가제는 전지의 작동 동안 소비된다. 따라서, 이들은 수치상정 형성에 대한 장기적인 해결책이 될 수 없다.

[0010] 또한, 액체 전해질의 조성을 변형시키는 것으로 이루어진, 동일한 목적을 갖는 다양한 접근법이 나와 있다.

[0011] 예를 들어, 리튬 수치상정 형성을 억제하기 위한 디메톡시에탄(DME)-1,3 디옥솔란(DOL)(1:1 v:v) 중 LiTFSI의 높은 리튬 염 농도를 갖는 액체 전해질의 사용이 L.Suo et al.의 문헌[*Nature Communications*, DOI:10.1038/ncomms2513 (2013)]에 기재되어 있다.

[0012] H. Wang et al.은 문헌[*ChemElectroChem*, **2**, 1144 (2015)]에서 음극으로서의 리튬 금속과 전해질로서의 테트라 글라임(G4) 및 LiFSI의 용매화된 이온성 액체를 수용한 전지가 탁월한 사이클링 성능을 나타낸다고 보고한다.

[0013] US 2007/054186 A1(3M Innovative Properties Company)은 사이클릭 탄산 에스테르, 예컨대 에틸렌 카르보네이트, 및 비점이 적어도 80°C인 적어도 하나의 플루오린-함유 용매, 예컨대 특정 화학식의 하이드로플루오로에테르를 포함하는 용매 조성물, 및 적어도 하나의 전해질 염, 예컨대 $LiPF_6$ 를 함유하는 전기화학 디바이스용 전해질

조성물을 개시한다.

- [0014] WO 2015/078791 A1(Solvay Specialty Polymers Italy S.P.A.)이 또한 전해질 혼합물의 필수 성분으로서의 하이드로플루오로에테르 및 또한 극성 유기 용매, 특히 유기 카르보네이트를 포함하는 전해질 제형을 개시한다.
- [0015] 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 배터리에 특화된 전해질을 개시하며, 여기서 플루오린 치환된 에테르의 양은 비-플루오린 치환된 에테르의 양보다 더 많다.
- [0016] 그러나, 수치상정 성장 및 액체 전해질과 음극 사이의 부반응을 최소화하면서, 안전성을 포함한 개선된 전지 성능을 갖는 리튬 금속 배터리를 전해질의 제공에 대한 미해결된 요구사항이 여전히 존재한다.

발명의 내용

- [0017] 본 발명은 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물에 관한 것으로, 상기 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물은
- [0018] a) 화학식 I로 나타낸, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:
- [0019] [화학식 I]
- [0020] $R^1-O-R^2-O-R^3$
- [0021] (상기 식에서, 각각의 R^1 및 R^3 은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^2 는 화학식 II로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고:
- [0022] [화학식 II]
- [0023] $C_aF_bH_c$
- [0024] 여기서, a는 1 내지 6의 정수이고, b+c는 2 내지 10의 정수이고, b가 0인 경우, R^1 및 R^3 은 독립적으로 H를 갖지 않음);
- [0025] b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및
- [0026] c) 적어도 하나의 리튬 염
- [0027] 을 포함하며,
- [0028] 여기서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%(vol%)의 양으로 존재한다.
- [0029] 본 발명은 또한 리튬 금속을 포함하는 음극, 양극, 설퍼레이터, 및 본 발명에 따른 전해질 조성물을 포함하는 리튬 금속 배터리에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명자들은 놀랍게도 탁월한 용량 유지율(capacity retention) 및 쿨롱 효율에 의해 입증된 본 발명에 따른 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물을 사용함으로써 상기 언급된 기술적 문제가 해결될 수 있음을 알아내었다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 3.0 내지 4.4 V(0.5 C/0.5 C)에서의 E1 및 E2와 CE1 내지 CE4의 전해질 조성물을 갖는 LiCoO₂/Li 전지의 사이클 유지율(%)을 나타낸다.
- 도 2는 3.0 내지 4.4 V(0.5 C/0.5 C)에서의 E1 및 E2와 CE5 내지 CE9의 전해질 조성물을 갖는 LiCoO₂/Li 전지의 사이클 유지율(%)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 정의
- [0033] 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 방

법 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.

- [0034] 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.
- [0035] 용어 "내지"는 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 유기 기와 관련하여 용어 "(C_n-C_m)" (여기서, n 및 m은 각각 정수임)은 그 기가 기당 n개의 탄소 원자 내지 m개의 탄소 원자를 함유할 수 있음을 나타낸다.
- [0037] 용어 "지방족 기"는, 통상적으로 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄를 특징으로 하는 유기 모이어티(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.
- [0038] 비, 농도, 양, 및 기타 다른 수치 데이터는 본 명세서에서 범위 형식으로 제시될 수 있다. 이러한 범위 형식은 단지 편의상 그리고 간략함을 위하여 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 용통성 있게 해석되어야 함이 이해되어야 한다. 예를 들어, 약 120℃ 내지 약 150℃의 온도 범위는 약 120℃ 내지 약 150℃의 명시적으로 언급된 한계치를 포함할 뿐만 아니라 하위 범위, 예컨대 125℃ 내지 145℃, 130℃ 내지 150℃ 등과, 이러한 명시된 범위 내의 122.2℃, 140.6℃, 및 141.3℃와 같은 개별적인 양(분수 양을 포함함)도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 몰 농도 또는 몰농도(molarity)는 용액의 단위 부피당 물질의 양의 관점에서 화학종의 농도, 구체적으로 용액 중의 용질의 농도의 척도이다. 몰농도에 가장 일반적으로 사용되는 단위는 mol/L의 단위를 갖는 리터당 몰수이다. 1 mol/L의 농도를 갖는 용액은 1 몰 농도로 나타내며, 1 M로 표기된다.
- [0040] 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.
- [0041] 본 발명에서, 용어 "쿨롱 효율"(패러데이 효율로도 알려짐)은 전기화학 반응을 촉진시키는 시스템, 즉 배터리에 서 전자가 전달되는 충전 효율을 나타내고자 하며, 전체 사이클에 걸쳐 배터리로부터 추출된 총 전하 대 배터리 내로 유입된 총 전하의 비에 상응한다. 또한, 쿨롱 효율(%)은 각 사이클의 방전 용량을 각 사이클의 충전 용량으로 나누고 100을 곱하여 계산된다.
- [0042] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "리튬 금속 배터리"는 애노드로서 금속 리튬을 갖는 2차(재충전가능) 배터리를 나타내고자 한다.
- [0043] 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.
- [0044] 본 발명은 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물에 관한 것으로, 상기 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물은
- [0045] a) 화학식 I로 나타낸, 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:
- [0046] [화학식 I]
- [0047] $R^1-O-R^2-O-R^3$
- [0048] (상기 식에서, 각각의 R¹ 및 R³은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R²는 화학식 II로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고:
- [0049] [화학식 II]
- [0050] C_aF_bH_c

- [0051] 여기서, a는 1 내지 6의 정수이고, b+c는 2 내지 10의 정수이고, b가 0인 경우, R¹ 및 R³은 독립적으로 H를 갖지 않음);
- [0052] b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및
- [0053] c) 적어도 하나의 리튬 염
- [0054] 을 포함하며,
- [0055] 여기서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%(vol%)의 양으로 존재한다.
- [0056] 일 구현예에서, 플루오린화 알킬 기는 플루오린화된 포화 직쇄 탄화수소이다.
- [0057] 또 다른 구현예에서, 플루오린화 알킬 기는 플루오린화된 포화 사이클릭 탄화수소이다.
- [0058] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 5 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 6개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0059] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물은
- [0060] a) 화학식 I' 으로 나타낸, 5 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 하나의 플루오린화 디-에테르:
- [0061] [화학식 I']
- [0062] R^{1'}-O-R^{2'}-O-R^{3'}
- [0063] (상기 식에서, 각각의 R^{1'} 및 R^{3'}은 독립적으로 플루오린화 알킬 기이고, R^{2'}은 화학식 II' 으로 나타낸, 선택적으로 플루오린화된 알킬 기이고:
- [0064] [화학식 II']
- [0065] C_{a'} F_{b'} H_{c'}
- [0066] 여기서, a' 은 1 내지 4의 정수이고, b' +c' 은 2 내지 8의 정수이고, b' 이 0인 경우, R^{1'} 및 R^{3'}은 독립적으로 H를 갖지 않음);
- [0067] b) 적어도 하나의 비-플루오린화 에테르; 및
- [0068] c) 적어도 하나의 리튬 염
- [0069] 을 포함하며,
- [0070] 여기서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로 적어도 50 부피%의 양으로 존재한다.
- [0071] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로,
- [0072] - 60 내지 90 부피%의 a) 플루오린화 디-에테르; 및
- [0073] - 10 내지 40 부피%의 b) 비-플루오린화 에테르
- [0074] 를 포함한다.
- [0075] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 전해질은 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로,
- [0076] - 80 내지 90 부피%의 a) 플루오린화 디-에테르; 및
- [0077] - 10 내지 20 부피%의 b) 비-플루오린화 에테르
- [0078] 를 포함한다.
- [0079] 특정 일 구현예에서, 본 발명에 따른 리튬 금속 배터리를 전해질 조성물은 a) 플루오린화 디-에테르와 b) 비-플

루오린화 에테르의 총 부피를 기준으로,

- [0080] - 80 부피%의 a) 6개의 탄소 원자를 함유하는 플루오린화 디-에테르;
- [0081] - 20 부피%의 b) 비-플루오린화 에테르; 및
- [0082] - a) 플루오린화 디-에테르 및 b) 비-플루오린화 에테르의 혼합물 중에 용해된 1 M의 LiFSI
- [0083] 를 포함한다.
- [0084] 본 발명에서, 용어 "알킬"은 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소를 나타내고자 하며, 이에 는 직쇄 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 사이클릭 알킬 기(또는 "사이클로알킬" 또는 "지환족"), 예컨대 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등이 포함된다.
- [0085] 본 발명에서, 용어 "플루오린화 디-에테르"는 적어도 하나의 수소 원자가 플루오린에 의해 대체된 디-에테르 화합물을 나타내고자 한다. 1개, 2개, 3개 또는 더 많은 수의 수소 원자가 플루오린에 의해 대체될 수 있다.
- [0086] 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.
- [0087] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르의 비점은 적어도 80°C, 바람직하게는 80°C 내지 160°C이다.
- [0088] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르에서의 몰비 F/H는 2.0 내지 11.0, 바람직하게는 2.5 내지 8.0, 더 바람직하게는 2.5 내지 6.0이다.
- [0089] 일 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 5개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0090] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_5F_9H_3O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0091] 또 다른 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_5F_{10}H_2O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0092] 또 다른 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_5F_{11}H_1O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0093] 또 다른 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 6개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0094] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%의 양으로 존재하는 $C_6F_{10}H_4O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0095] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_6F_{11}H_3O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0096] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_6F_{12}H_2O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0097] 또 다른 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 7개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0098] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%의 양으로 존재하는 $C_7F_{12}H_4O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0099] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_7F_{14}H_2O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0100] 또 다른 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 8개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0101] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%의 양으로 존재하는 $C_8F_{12}H_6O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.

- [0102] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%의 양으로 존재하는 $C_8F_{14}H_4O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0103] 바람직한 구현예에서, a) 플루오린화 디-에테르는 a) 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%(wt%)의 양으로 존재하는 $C_8F_{16}H_2O_2$ 를 포함하는 혼합물이다.
- [0104] 본 발명에 따른 적합한 a) 플루오린화 디-에테르의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0105] $CF_3CH_2-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CH_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CHF_2$, $CHF_2CF_2-O-CHFCHF-O-CF_3$, $CF_3CHF-O-CHFCH_2-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CF_2CHF-O-CHF_2$, $CH_3CF_2-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CFH_2CHF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CHFCHF_2$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CHFCHF_2$, $CF_3CH_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CHF_2CHF-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CH_2FCF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CH_2CF_2-O-CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2CFH-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CHFCH_2-O-CF_3$, $CF_3CHF-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CF_2CHF-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CHFCH_2-O-CF_3$, $CHF_2CF_2-O-CF_2CF_2-O-CHF_2$, $CF_3CHF-O-CF_2CF_2-O-CHF_2$, $CF_3CF_2-O-CF_2-O-CHFCH_2$, $CF_2HCF_2-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CHF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHF-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CF_2-O-CF_2CHF_2$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_2HCF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CH_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3-O-CHFCH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_2HCF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CHF-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CHFCH_2-O-CF_2CF_2H$, $CF_3CF_2-O-CF_2CH_2-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3$, $CF_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3$, 및 이들의 혼합물.
- [0106] 본 발명에서, 용어 "비-플루오린화 에테르"는 플루오린 원자가 존재하지 않는 에테르 화합물을 나타내고자 한다.
- [0107] 본 발명에 따른 적합한 b) 비-플루오린화 에테르의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0108] - 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;
- [0109] - 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(DEGDME), 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(DEGDDE), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME);
- [0110] - 글리콜 에테르 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트; 및
- [0111] - 트리알킬 포스페이트, 예컨대 트리메틸포스페이트 및 트리에틸포스페이트(TEP).
- [0112] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 b) 비-플루오린화 에테르 화합물은 디메톡시에탄(DME), 1,3-디옥솔란(DOL), 디부틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGDME), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(DEGDDE), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(PEGDME), 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란(THF), 트리에틸포스페이트(TEP), 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0113] 더 바람직한 구현예에서, b) 비-플루오린화 에테르는 DME와 DOL의 혼합물이다.
- [0114] 또 다른 더 바람직한 구현예에서, b) 비-플루오린화 에테르는 DME이다.
- [0115] 리튬 염은 리튬 이온 착물, 예컨대 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$), 리튬 퍼클로레이트($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트($LiAsF_6$), 리튬 헥사플루오로안티모네이트($LiSbF_6$), 리튬 헥사플루오로탄탈레이트($LiTaF_6$), 리튬 테트라클로로알루미늄에이트($LiAlCl_4$), 리튬 테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬 클로로보레이트($Li_2B_{10}Cl_{10}$), 리튬 플루오로보레이트($Li_2B_{10}F_{10}$), $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ (여기서, x는 0 내지 12임); $LiPF_x(R_F)_{6-x}$ 및 $LiBF_y(R_F)_{4-y}$ (여기서, R_F 는 퍼플루오린화 C_1-C_{20} 알킬 기 또는 퍼플루오린화 방향족 기이고, x는 0 내지 5이고 y는

0 내지 3임), $\text{LiBF}_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]$, $\text{LiPF}_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]_2$, $\text{LiPF}_4[\text{O}_2\text{C}(\text{CX}_2)_n\text{CO}_2]$ (여기서, X는 H, F, Cl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬기 및 플루오린화 알킬기로 구성되는 군으로부터 선택되고, n은 0 내지 4임), 리튬 트리플루오로메탄 설편네이트(LiCF_3SO_3), 리튬 비스(플루오로설편네이트)이미드 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{LiFSI})$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ (여기서, k는 1 내지 10이고, m은 1 내지 10이고, n은 1 내지 10임), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$ 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ (여기서, p는 1 내지 10이고, q는 1 내지 10임), 킬레이트화된 오르토보레이트 및 킬레이트화된 오르토포스페이트의 리튬 염, 예컨대 리튬 비스(옥살레이트)보레이트 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, 리튬 비스(말로네이트)보레이트 $[\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]$, 리튬 비스(디플루오로말로네이트) 보레이트 $[\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_2]$, 리튬(말로네이트옥살레이트) 보레이트 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)]$, 리튬(디플루오로말로네이트옥살레이트) 보레이트 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)]$, 리튬 트리스(옥살레이트) 포스페이트 $[\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 리튬 트리스(디플루오로말로네이트) 포스페이트 $[\text{LiP}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_3]$, 리튬 디플루오로포스페이트(LiPO_2F_2), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸(LiTDI), 및 이들의 혼합물로 기재된다.

- [0116] 바람직한 리튬 염은 LiPF_6 , LiTFSI , 및 LiFSI 이며, 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0117] 일 구현예에서, c) 리튬 염은 LiPF_6 이다.
- [0118] 또 다른 구현예에서, c) 리튬 염은 LiFSI 이다.
- [0119] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 전해질 조성물 중의 리튬 염의 몰 농도(M)는 1 M 내지 8 M, 바람직하게는 1 M 내지 4 M, 더 바람직하게는 1 M 내지 2 M이다.
- [0120] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 d) 적어도 하나의 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물을 추가로 포함한다.
- [0121] d) 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물의 비제한적인 예에는 4-플루오로에틸렌 카르보네이트, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로필) 카르보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카르보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸프로필 카르보네이트, 1-플루오로에틸에틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸페닐 카르보네이트, 1-플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, 알릴-1-플루오로에틸 카르보네이트, 플루오로메틸메틸 카르보네이트, 2-시아노에틸-1-플루오로에틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸-프로파길 카르보네이트, 4-(2,2-디플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2,2-트리플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 에틸 플루오로(페닐)메틸 카르보네이트, 트리스(트리플루오로에틸)포스페이트, 메틸-3,3,3-트리플루오로프로파노에이트, 3-((2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)옥시)프로판니트릴, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0122] 본 발명에서, d) 적어도 하나의 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물의 총량은 전해질의 총 중량에 대해 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0123] 본 발명의 전해질 조성물 내에 함유된다면 d) 적어도 하나의 플루오린화 유기 카르보네이트 화합물의 총량은 전해질 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다.
- [0124] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 전해질 조성물은 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함하며, 필름-형성 첨가제는 전극 표면 상에서 용매보다 먼저 반응함으로써 음극 표면에서 고체 전해질 계면(SEI) 층의 형성을 촉진시킨다. 따라서, SEI 층의 경우, 주 성분은 전해질 용매 및 염의 분해된 생성물을 포함하며, 이는 Li_2CO_3 (양극으로서 LiCoO_2 의 경우), 리튬 알킬 카르보네이트, 리튬 알킬 옥사이드 및 기타 다른 염 모이어티, 예컨대 LiPF_6 계 전해질의 경우 LiF 가 포함될 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, e) 필름-형성 첨가제는, 특히 고전압 하에서의 양극의 구조 변화를 방지함으로써 양극 표면에서 캐소드 전해질 계면(CEI) 층을 안정화한다. 통상, 반응이 음극 표면에서 일어날 때, 필름-형성 첨가제의 환원 전위는 용매의 환원 전위보다 더 높고, 반응이

양극 측에서 일어날 때 필름-형성 첨가제의 산화 전위는 용매의 산화 전위보다 더 낮다.

[0125] 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 사이클릭 설파이트 및 설파이트 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), 리튬 플루오로말로네이트 (디플루오로)보레이트(LiFMDFB)를 포함하는 보론 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-ICF₃), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 질산은(AgNO₃), 은 헥사플루오로포스페이트(AgPF₆), 트리스(트리메틸실릴)포스핀(TMSP), 1,6-디비닐피플루오로헥산, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0126] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 비닐렌 카르보네이트이다.

[0127] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 이온성 액체이다.

[0128] 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.

[0129] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "오늄 양이온"은 전하의 적어도 일부가 O, N, S, 또는 P와 같은 적어도 하나의 비금속 원자 상에 편재화된, 양으로 하전된 이온을 지칭한다.

[0130] 본 발명에서, 이온성 액체는 하기 일반 화학식을 갖는다:



[0132] (상기 식에서,

[0133] - Aⁿ⁻는 음이온을 나타내고;

[0134] - Q¹⁺_(n/1)은 양이온을 나타내고;

[0135] - n 및 l은 독립적으로 1 내지 5에서 선택되며, 각각 음이온 Aⁿ⁻의 전하 및 양이온 Q¹⁺_(n/1)의 전하를 나타냄).

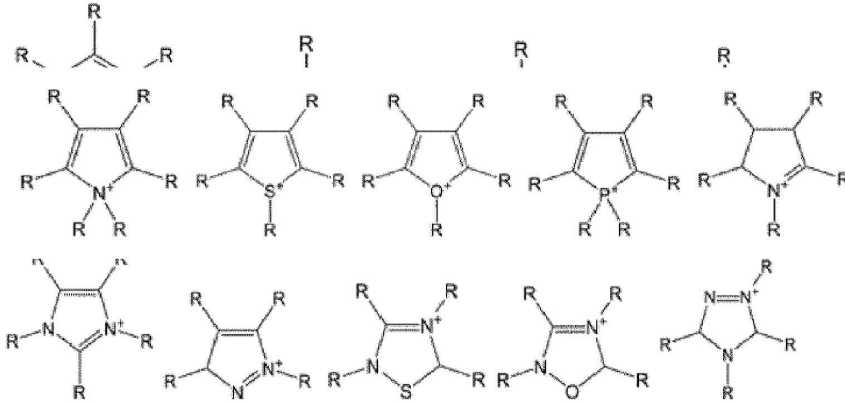
[0136] 양이온(들)은 서로 독립적으로 금속 양이온 및 유기 양이온으로부터 선택될 수 있다. 양이온(들)은 1가 양이온(mono-charged cation) 또는 다가 양이온(polycharged cation)일 수 있다.

[0137] 금속 양이온으로는, 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 및 d-구역 원소의 양이온이 언급될 수 있다.

[0138] 본 발명에서, Q¹⁺_(n/1)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.

[0139] 오늄 양이온 Q¹⁺_(n/1)은 하기로부터 선택될 수 있다:

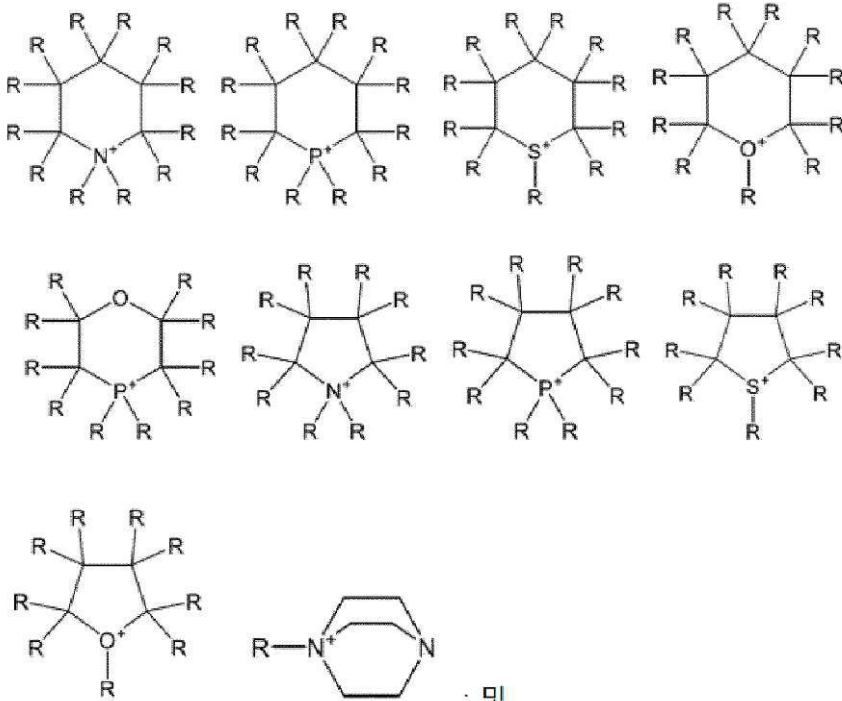
[0140] - 헤테로사이클릭 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:



[0141]

[0142] - 불포화 사이클릭 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:

[0143] - 포화 사이클릭 오늄 양이온; 구체적으로 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 것들:



[0144]

[0145] - 비-사이클릭 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 C_1 내지 C_8 알킬 기를 나타내고, L^+ 와 R' 사이의 결합은 단일 결합 또는 이중 결합일 수 있음).

[0146] 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 사이클릭 C_1 내지 C_{18} 탄화수소 기(이는 할로젠 원자, 아미노 기, 이미노 기, 아미드 기, 에테르 기, 에스테르 기, 하이드록실 기, 카르복실 기, 카르바모일 기, 시아노 기, 설펜 기 또는 설펜이트 기에 의해 1회 이상 선택적으로 치환됨)를 나타낼 수 있다.

[0147] 양이온 $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 더 구체적으로 암모늄, 포스포늄, 피리디늄, 피롤리디늄, 피라졸리늄, 이미다졸륨, 아르세늄, 4차 포스포늄 및 4차 암모늄 양이온으로부터 선택될 수 있다.

[0148] 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온은 더 바람직하게는 테트라알킬암모늄 또는 테트라알킬포스포늄 양이온, 트리알킬벤질암모늄 또는 트리알킬벤질포스포늄 양이온 또는 테트라아릴암모늄 또는 테트라아릴포스포늄 양이온 으로부터 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.

[0149] 구체적인 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온을 나타낸다.

[0150] 바람직한 일 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 4차 포스포늄 양이온을 나타낸다. 4차 포스포늄 양이온의 비제한적인 예에는 트리헥실(테트라데실)포스포늄, 및 테트라알킬포스포늄 양이온, 특히 테트라부틸포스포늄(PBu₄) 양이온이 포함된다.

[0151] 또 다른 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 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.

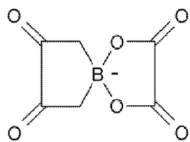
[0152] 또 다른 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 4차 암모늄 양이온을 나타내며, 이는 구체적으로 테트라에틸암모늄, 테트라프로필 암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄, 메틸트리부틸암모늄, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸) 암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-(3-메톡시프로필) 암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-벤질 암모늄, N, N-디메틸-N-에틸-N-페닐에틸 암모늄, N-트리부틸-N-메틸 암모늄, N-트리메틸-N-부틸 암모늄, N-트리메틸-N-헥실 암모늄, N-트리 메틸-N-프로필 암모늄, 및 Aliquat 336(메틸트리(C₈ 내지 C₁₀ 알킬)암모늄 화합물들의 혼합물)으로 구성되는 군 으로부터 선택된다.

[0153] 일 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 피페리디늄 양이온, 구체적으로 N-부틸-N-메틸 피페리디늄, N-프로필-N-메틸 피페리디 늄을 나타낸다.

[0154] 또 다른 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 은 피리디늄 양이온, 구체적으로 N-메틸피리디늄을 나타낸다.

[0155] 더 바람직한 구현예에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$ 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 양이 온의 예에는 N,N-디메틸피롤리디늄, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N-이소프로필-N-메틸피롤리디늄, N-메틸-N-프로 필피롤리디늄, N-부틸-N-메틸피롤리디늄, N-옥틸-N-메틸피롤리디늄, N-벤질-N-메틸피롤리디늄, N-사이클로헥실 메틸-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.

[0156] 이온성 액체의 음이온의 비제한적인 예에는 요오다이드, 브로마이드, 클로라이드, 수소 설페이트, 디시안아미드, 아세테이트, 디에틸 포스페이트, 메틸 포스포네이트, 플루오린화 음이온, 예를 들어 헥사플루오 로포스페이트(PF₆⁻) 및 테트라플루오로보레이트(BF₄⁻), 및 하기 화학식의 옥살레이토보레이트가 포함된다:



[0157]

[0158] 일 구현예에서, Aⁿ⁻는 플루오린화 음이온이다. 본 발명에 사용될 수 있는 플루오린화 음이온 중에서, 플루오린화 설펜아미드 음이온이 특히 유리할 수 있다. 유기 음이온은 구체적으로 하기 일반 화학식을 갖는 음이온으로부터 선택될 수 있다:

[0159] (E_a-SO₂)N⁻ R

- [0160] (상기 식에서,
- [0161] - E_a 는 플루오린 원자, 또는 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬 및 플루오로알케닐로부터 선택되는, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내고,
- [0162] - R은 치환체를 나타냄).
- [0163] 바람직하게는, E_a 는 F 또는 CF_3 를 나타낼 수 있다.
- [0164] 제1 구현예에 따르면, R은 수소 원자를 나타낸다.
- [0165] 제2 구현예에 따르면, R은, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 사이클릭 또는 비-사이클릭 탄화수소계 기를 나타내며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있고, 할로겐 원자, 니트릴 작용기, 또는 수회 중 1회가 할로겐 원자로 선택적으로 치환된 알킬 기로 1회 이상 선택적으로 치환된다. 더욱이, R은 니트릴 기 $-CN$ 을 나타낼 수 있다.
- [0166] 제3 구현예에 따르면, R은 설퍼네이트 기를 나타낸다. 구체적으로, R은 기 $-SO_2-E_a$ 를 나타낼 수 있으며, E_a 는 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).
- [0167] 더욱이, R은 기 $-SO_2-R'$ 을 나타낼 수 있으며, 여기서 R' 은, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형, 사이클릭 또는 비-사이클릭 탄화수소계 기를 나타내며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있고, 할로겐 원자, 니트릴 작용기, 또는 수회 중 1회가 할로겐 원자로 선택적으로 치환된 알킬 기로 1회 이상 선택적으로 치환된다. 구체적으로, R' 은 비닐 또는 알릴 기를 포함할 수 있다. 더욱이, R은 기 $-SO_2-N-R'$ 을 나타낼 수 있으며, 여기서 R' 은 상기에 정의된 바와 같거나 아니면 R' 은 설퍼네이트 작용기 $-SO_3$ 을 나타낸다.
- [0168] 사이클릭 탄화수소계 기는 바람직하게는 사이클로알킬 기 또는 아릴 기를 지칭할 수 있다. "사이클로알킬"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 모노사이클릭 탄화수소 사슬을 지칭한다. 사이클로알킬 기의 바람직한 예는 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이다. "아릴"은 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 탄화수소 기를 지칭한다. 아릴 기의 바람직한 예는 페닐 및 나프틸이다. 기가 폴리사이클릭 기인 경우, 고리들은 σ (시그마) 결합에 의해 부착되거나 축합될 수 있다.
- [0169] 제4 구현예에 따르면, R은 카르보닐 기를 나타낸다. R은 구체적으로 화학식 $-CO-R'$ 으로 나타낼 수 있으며, 여기서 R' 은 상기에 정의된 바와 같다.
- [0170] 본 발명에 사용될 수 있는 유기 음이온은 유리하게는 $CF_3SO_2N^+SO_2CF_3$ (비스(트리플루오로메탄 설퍼닐)이미드 음이온, 이는 일반적으로 TFSI로 표기됨), $FSO_2N^+SO_2F$ (비스(플루오로설퍼닐)이미드 음이온, 이는 일반적으로 FSI로 표기됨), $CF_3SO_2N^+SO_2F$, 및 $CF_3SO_2N^+SO_2N^+SO_2CF_3$ 로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0171] 바람직한 구현예에서, 이온성 액체는 하기를 함유한다:
- [0172] - 선택적으로 하나 이상의 C_1-C_{30} 알킬 기를 함유하는, 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄 및 피페리디늄 이온으로 구성되는 군으로부터 선택되는 양으로 하전된 양이온, 및
- [0173] - 할라이드, 플루오린화 음이온, 및 보레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 음으로 하전된 음이온.
- [0174] C_1-C_{30} 알킬 기의 비제한적인 예에는, 특히, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 헵틸, 이소헵틸, 2,2-디메틸-프로필, 헥실, 2,3-디메틸-2-부틸, 헵틸, 2,2-디메틸-3-헵틸, 2-메틸-2-헥실, 옥틸, 4-메틸-3-헵틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실 기가 포함된다.
- [0175] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 따른 필름-형성 첨가제는 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(플루오로설퍼닐)이미드(PYR13FSI), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(플루오로설퍼닐)이미드(PYR14FSI), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설퍼닐)이미드(PYR13TFSI), 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설퍼닐)이미드(PYR14TFSI)로 구성되는 군으로부터 선택된다.

- [0176] 본 발명에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 전해질 조성물의 총 중량에 대해 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 8 중량%, 더 바람직하게는 0 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0177] 본 발명의 액체 전해질 용액 내에 함유된다면 e) 필름-형성 첨가제의 총량은 전해질 조성물의 총 중량에 대해 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 중량%, 더 바람직하게는 0.05 내지 2.0 중량%이다.
- [0178] 바람직한 구현예에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 전해질 조성물의 적어도 1.0 중량%를 차지한다.
- [0179] 본 발명은 또한 리튬 금속 배터리를 제공하며, 이는
- [0180] - 리튬 금속을 포함하는 음극;
- [0181] - 양극;
- [0182] - 세퍼레이터; 및
- [0183] - 본 발명에 따른 전해질
- [0184] 을 포함한다.
- [0185] 본 발명에서, 용어 "음극"은 구체적으로, 방전 동안 산화가 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내고자 한다.
- [0186] 본 발명에서, 용어 "양극"은 구체적으로, 방전 동안 환원이 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내고자 한다.
- [0187] 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.
- [0188] 리튬 금속 배터리를 양극을 형성하는 경우에, 양극의 전기-활성 물질은 특별히 제한되지 않는다. 양극의 전기-활성 물질은 화학식 LiM_2O_2 의 복합 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있으며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, 및 V와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 칼코겐, 예컨대 O 또는 S이다. 이들 중에서, 화학식 $LiMO_2$ 의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기에 정의된 것과 동일하다. 이의 바람직한 예는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$), 및 스피넬-구조 LiM_2O_4 가 포함될 수 있다. 이의 또 다른 바람직한 예에는 화학식 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z = 1$, NMC로 지칭됨)의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물, 예를 들어 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, 및 화학식 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x+y+z = 1$, NCA로 지칭됨)의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물, 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 가 포함될 수 있다.
- [0189] 대안으로서, 여전히 리튬 금속 배터리를 양극을 형성하는 경우에, 양극의 전기-활성 물질은 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, 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, +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, 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.
- [0190] 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.
- [0191] 더 바람직하게는, 양극의 전기-활성 물질은 화학식 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$ 을 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, 또 다른 옥시음이온으로 부분 치환될 수 있고, 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, x는 바람직하게는 1이다(즉, 화학식 $LiFePO_4$ 의 리튬 철 인산염).
- [0192] 바람직한 구현예에서, 양극의 전기-활성 물질은 $LiMO_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V로부터 선택되는 적

어도 하나의 금속이고, Q는 0 또는 S임); $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$); 스피넬 구조 LiMn_2O_4 ; 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물, 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z = 1$)의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물, 및 LiFePO_4 로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0193] 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.

[0194] 본 발명에서, 세퍼레이터는 전기화학 디바이스에서 세퍼레이터에 일반적으로 사용되는 임의의 다공성 기재 (substrate)일 수 있다.

[0195] 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 선택되며, 선택적으로 무기 나노입자로 코팅된 적어도 하나의 물질을 포함하는 다공성 중합체 물질이다.

[0196] 무기 나노입자의 비제한적인 예에는 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , 및 ZrO_2 가 포함된다.

[0197] 특정 일 구현예에서, 세퍼레이터는 SiO_2 로 코팅된 폴리에스테르 필름이다.

[0198] 또 다른 특정 구현예에서, 세퍼레이터는 Al_2O_3 로 코팅된 폴리에스테르 필름이다.

[0199] 또 다른 특정 구현예에서, 세퍼레이터는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)로 코팅된 다공성 중합체 물질이다.

[0200] 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.

[0201] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않는다.

[0202] **실시예**

[0203] **원료**

[0204] - BP120: 비점이 약 120°C인, 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 70 중량%의 양으로 존재하는 $\text{C}_6\text{F}_{10}\text{H}_4\text{O}_2$ 를 포함하는 혼합물로서의 플루오린화 디-에테르, Solvay 자체 합성

[0205] - BP120*: 비점이 약 120°C인, 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 45 중량%의 양으로 존재하는 $\text{C}_6\text{F}_{10}\text{H}_4\text{O}_2$ 를 포함하는 혼합물로서의 플루오린화 디-에테르, Solvay 자체 합성

[0206] - BP80: 비점이 약 80°C인, 플루오린화 디-에테르의 총 중량을 기준으로 50 중량%의 양으로 존재하는 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2\text{O}_2$ 를 포함하는 혼합물로서의 플루오린화 디-에테르, Solvay 자체 합성

[0207] - TFEE: 비점이 약 160°C인, 1,2-비스(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄의 단일 화합물로서의 플루오린화 디-에테르, Solvay 자체 합성

[0208] - TTE: 비점이 약 93°C인, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르의 단일 화합물로서의 플루오린화 모노-에테르, SynQuest로부터 구매 가능함

[0209] - DME: 1,2-디메톡시에탄, Enchem으로부터 구매 가능함

[0210] - DMC: 디메틸 카르보네이트, Enchem으로부터 구매 가능함

[0211] - EC: 에틸렌 카르보네이트, Enchem으로부터 구매 가능함

[0212] - EMC: 에틸 메틸 카르보네이트, Enchem으로부터 구매 가능함

[0213] - Li 염: 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), Nippon Shokubai로부터 구매 가능함

[0214] **A. 전해질 조성물의 제형:**

[0215] 본 발명에 따른 실시예 E1 및 E2와 비교 실시예 CE1 내지 CE9의 전해질 조성물을 제조하였다. 이들의 성분은 하기 표 1에 요약되어 있다:

표 1

실시예	전해질 조성물	부피%**
E1	DME/BP120	20/80
E2	DME/BP80	20/80
CE1	EC/DMC	50/50
CE2	EC/DMC/BP120	40/40/20
CE3	EC/DMC/BP120	25/25/50
CE4	EC/DMC/BP120	10/10/80
CE5	DME/TFEE	40/60
CE6	DME/TFEE	20/80
CE7	DME/BP120*	20/80
CE8	DME/TTE	20/80
CE9	DME	100

[0217] **: 전해질 조성물의 총 부피에 대한 부피%

[0218] E1의 전해질 조성물을 제조할 때에는, 리튬 염으로서의 1 M LiFSI를 전해질 조성물의 총 부피에 대해 20 부피%의 DME 및 80 부피%의 BP120의 혼합물 중에 용해시키고, 글로브 박스 내에서 자석 교반기를 사용하여 혼합하였다. 모든 성분들을 하나의 병에 첨가하고, 용액이 투명해질 때까지 혼합하였다.

[0219] BP120 대신에 BP80을 플루오린화 디-에테르 화합물로서 사용한 것을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 E2의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0220] CE1의 전해질 조성물을 제조할 때에는, 부피비가 50:50인 EC 및 DMC의 혼합물 중에 LiFSI를 용해시켜 리튬 염의 1 M 용액을 제조하였다.

[0221] 부피비가 40:40:20인 EC, DMC 및 BP120의 혼합물 중에 LiFSI를 용해시켜 리튬 염의 1 M 용액을 제조한 것을 제외하고는, CE1과 동일한 방식으로 CE2의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0222] EC, DMC 및 BP120의 부피비가 각각 25:25:50 및 10/10/80인 것을 제외하고는, CE2와 동일한 방식으로 CE3 및 CE4의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0223] BP120 대신에 TFEE를 사용하고, DME/TFEE의 부피비가 40/60인 것을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 CE5의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0224] DME와 TFEE의 부피비가 40/60 대신에 20/80인 것을 제외하고는, CE5와 동일한 방식으로 CE6의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0225] BP120* 및 TTE를 각각 BP120 대신에 사용한 것을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 CE7 및 CE8의 전해질 조성물을 제조하였다.

[0226] CE9의 전해질을 제조할 때에는, LiFSI를 단지 DME 중에만 용해시켜 리튬 염의 1 M 용액을 제조하였다. 모든 성분들을 하나의 병에 첨가하고, 용액이 투명해질 때까지 혼합하였다.

[0227] **B. 리튬 금속 배터리의 제조:**

[0228] LiCoO₂, 도전제(conducting agent) Super-P(LiFUN Technology로부터 구매 가능함), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 혼합하여 양극 조성물을 수득하였다. 양극 조성물은 약 97.8:1.2:1.0의 중량비를 갖는 LiCoO₂, 도전제, 및 PVDF를 포함하였다.

[0229] 양극 조성물을 알루미늄 포일의 상부 표면 상에 약 20 μm의 두께로 코팅하고, 이어서 진공 하에서 약 110°C에

서 열처리를 가하여 양극을 수득하였다.

[0230] 폴리에틸렌 세퍼레이터(Tonen Corporation으로부터 구매 가능함)를 상기 기재된 공정에 따라 수득된 양극과, 음극으로서의 리튬 금속(Honjo Metal Ltd.로부터 구매 가능함) 사이에 약 20 μm의 두께로 배치함으로써, 코인 전지(CR2032 타입)로서 리튬 금속 배터리를 제조하였다.

[0231] **C. 전지의 활성화 및 초기 전지 성능의 측정**

[0232] 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.

[0233] 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.

[0234] **D. 리튬 금속 전지의 성능 측정**

[0235] 코인 전지를 하기에 상술된 바와 같은 특성을 확인하기 위해 다양한 조건에서 시험하였다.

[0236] i) 3회 사이클 동안 용량 확인

[0237] ○ 충전: 일정 전류 및 일정 전압(CC-CV)에서 0.1 C/4.2 V/0.05 C

[0238] ○ 방전: 0.1 C/3.0 V(CC)

[0239] ii) 연속 사이클링 시험(최대 300회 사이클)

[0240] ○ 충전: 0.5 C/4.4 V/0.05 C(CC-CV)

[0241] ○ 방전: 0.5 C/3.0 V(CC)

[0242] **E. 사이클 시험 - 용량 유지율:**

[0243] 각각의 전지의 사이클링 능력을 평가하였다. 이어서, 각각의 전지에 충전 및 방전 사이클을 반복하였다. 다음 결과가 하기 표 2에 나타난 바와 같이 획득되었다.

표 2

[0244]

실시예	C 레이트(rate)	80%의 용량 유지율에서의 사이클 수	평균 쿨롱 효율 (%) [*]
E1	0.5 C	220	99.92
E2	0.5 C	231	99.95
CE1	0.5 C	N/A (단락)	N/A (단락)
CE2	0.5 C	28	98.06
CE3	0.5 C	47	97.74
CE4	0.5 C	7 (상분리)	96.65
CE5	0.5 C	48	98.63
CE6	0.5 C	172	99.69
CE7	0.5 C	187	99.80
CE8	0.5 C	160	99.70
CE9	0.5 C	33	97.75

[0245] ^{*} 사이클의 시작부터 80%의 용량 유지율에서의 사이클의 수까지의 쿨롱 효율(%)의 평균값('평균 쿨롱 효율(%)'로 약기됨)

[0246] 도 1은 사이클 수의 함수로서의 본 발명에 따른 실시예 E1 및 E2와 비교 실시예 CE1 내지 CE4의 80%의 용량 유지율에서의 사이클 수를 나타낸다. 특히, 본 발명에 따른 전해질 조성물을 각각 포함하는 E1 및 E2의 80%의 용량 유지율에서의 사이클 수는 비교 실시예, 즉, CE1 내지 CE4의 사이클 수보다 훨씬 더 높았다.

[0247] 또한, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, E1 및 E2의 평균 쿨롱 효율(%)은 각각 비교 실시예들의 평균 쿨롱 효율보다 월등하였음을 알 수 있는데, E1의 경우 220회 사이클, 그리고 E2의 경우 231회 사이클까지 E1 및 E2 둘 다

99.9%를 초과하였다. E1 및 E2의 쿨롱 효율은 적어도 약 180회 사이클까지 본질적으로 변함 없이 유지되었고 사이클 수가 추가로 증가함에 따라 감소하였지만, 매우 느리게 감소한 반면, CE1 내지 CE4의 쿨롱 효율은 대개 약 10 내지 40회 사이클에서 급속히 감소하였다.

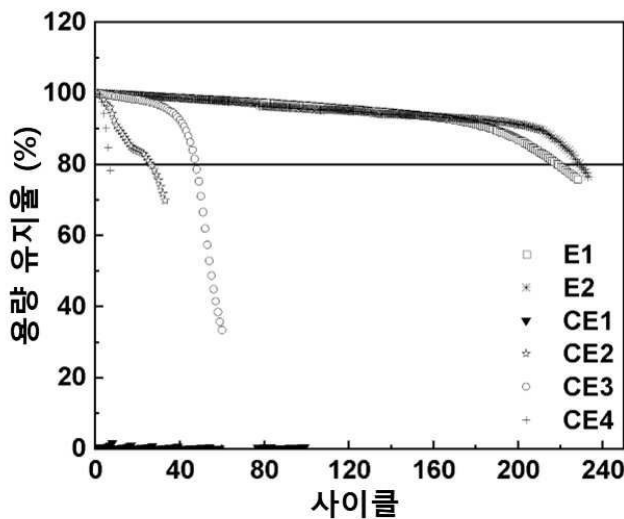
[0248] DME 및 TFEE(v/v 20/80)의 혼합물인 CE6의 전해질 조성물은 비교적 우수한 용량 유지율(즉, 80%의 용량 유지율에서 172회 사이클)을 나타내었지만, 각각 220회 사이클 및 231회 사이클로, 여전히 본 발명에 따른 E1 및 E2보다 훨씬 더 낮았다. 더욱이, CE6의 평균 쿨롱 효율(%)은 E1 및 E2보다 더 낮았다.

[0249] CE7의 전해질 조성물은 DME 및 BP120*의 혼합물이었으며, 여기서 BP120*는 비점이 약 120°C인, 플루오린화 디에테르의 총 중량을 기준으로 45 중량%의 양으로 존재하는 C₆F₁₀H₄O₂를 포함하는 혼합물로서의 플루오린화 디에테르였다. 80%의 용량 유지율에서의 사이클 수(187회 사이클)는 비교적 높았고 비교 실시예 CE1 내지 CE9 중에서 가장 높았지만, 여전히 본 발명에 따른 E1보다는 약 15%, 그리고 E2보다는 약 19% 더 낮았는데, 이는 사이클링 성능에서의 실질적인 차이를 의미하였다. CE7의 평균 쿨롱 효율(%) (99.80%)은 또한 비교적 높았고 비교 실시예 중에서 가장 높았지만, 여전히 E1 및 E2보다 더 낮았다.

[0250] 본 발명에 따른 전해질 조성물 E1 및 E2는 용량 유지율 및 쿨롱 효율 둘 모두의 면에서, 뛰어나고 균형잡힌 성능을 나타내었음이 명백히 입증되었다.

도면

도면1



도면2

