(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0167366
(43) 공개일자 2023년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7034169
(22) 출원일자(국제) 2022년04월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/059024
(87) 국제공개번호 WO 2022/214493
국제공개일자 2022년10월13일
(30) 우선권주장
21167334.8 2021년04월08일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 뤼 드 랑스비크 310
(72) 발명자
최 지애
경기도 고양시 덕양구 향기로 77 호반 베르디움 408-903호
문 은지
서울특별시 서대문구 성산로24길 16 4층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

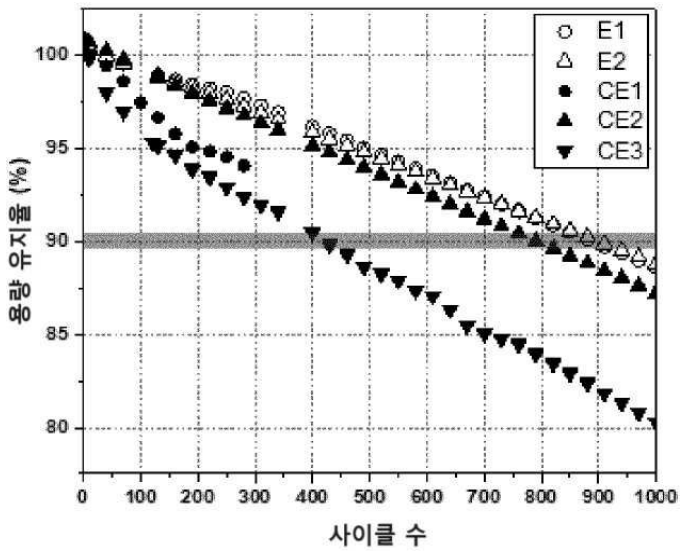
(54) 발명의 명칭 **리튬 2차 배터리용 액체 전해질**

(57) 요 약

본 발명은 다음을 포함하는 리튬 2차 배터리용 액체 전해질에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



a) 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[화학식 I]

R^1-O-R^2-O-R^3

(상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬렌 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[화학식 II]

R^4-C(O)O-R^5

(상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨);

c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

d) 적어도 하나의 리튬 염.

또한 본 발명은 애노드, 캐소드, 분리막 및 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 2차 배터리에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2300/0034 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
이 종현
경기도 화성시 동탄기흥로 393-20 아파트 902-2001
원 지혜
서울특별시 영등포구 도신로15가길 10 403

황 형권
서울특별시 서대문구 성산로24길 16 4층

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[화학식 I]

R^1-O-R^2-O-R^3

(상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬렌 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[화학식 II]

R^4-C(O)O-R^5

(상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5 내의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨);

c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

d) 적어도 하나의 리튬 염을 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, R^4 및 R^5는 CH_2F- 기와 -CHF- 기를 모두 함유하지 않는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 45.0 중량%(wt%), 바람직하게는 0.5 내지 40.0 wt%의 양으로 존재하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르에서 몰비 F/H는 1.3 내지 13.0, 바람직하게는 2.5 내지 6.0인, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 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_2HCF_2-O-CH_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-$CHFCF_2CH_2$-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_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H인, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, b) 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르는 CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CH_3CH_2-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CH_3-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, c) 유기 카르보네이트는 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, 4-플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2-디플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2,2-트리플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 트리메틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트, 에틸 프로필 카르보네이트, 시클로헥센 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, c) 유기 카르보네이트는 화학식 III으로 표시되는 플루오르화된 비환형 카르보네이트를 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질:

[화학식 III]

R^6-OC(O)O-R^7

(상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 알킬 기를 나타내고; R^6 및 R^7 내의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^6 및/또는 R^7 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨).

청구항 9

제8항에 있어서, 플루오르화된 비환형 카르보네이트는 CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H (메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트), CH_3-OC(O)O-CH_2CF_3 (메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트), CH_3-OC(O)O-$CH_2CF_2CF_2H$ (메틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 카르보네이트), CF_2HCH_2-OC(O)O-CH_2CF_3 (에틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트), CF_3CH_2-OC(O)O-CH_2CH_3 (에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, d) 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$), 리튬 퍼클로레이트 ($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 ($LiAsF_6$), 리튬 헥사플루오로안티모네이트 ($LiSbF_6$), 리튬 헥사플루오로탄탈레이트 ($LiTaF_6$), 리튬 테트라클로로알루미네이트 ($LiAlCl_4$), 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, x=0 내지 12임), $LiPF_x(R_F)_{6-x}$ 및 $LiBF_y(R_F)_{4-y}$ (여기서, R_F는 퍼플루오르화된 C_1-C_{20} 알킬 기 또는 퍼플루오르화된 방향족 기를 나타내고, x=0 내지 5이고 y=0 내지 3임), $LiBF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]$, $LiPF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]_2$, $LiPF_4[O_2C(CX_2)_nCO_2]$ (여기서, X는 H, F, Cl, C_1-C_4 알킬 기 및 플루오르화된 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n=0 내지 4임), 리튬 트리플루오로메탄 술포네이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 $Li(FSO_2)_2N$ (LiFSI),

$LiN(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ 및 $LiC(SO_2C_kF_{2k+1})(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ (여기서, k=1 내지 10이고, m=1 내지 10이고, n=1 내지 10임), $LiN(SO_2C_pF_{2p}SO_2)$ 및 $LiC(SO_2C_pF_{2p}SO_2)(SO_2C_qF_{2q+1})$ (여기서, p=1 내지 10이고 q=1 내지 10임), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 전해질의 총 중량에 대해 0.05 내지 5.0 wt%, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 wt%의 양의 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함하는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 12

제11항에 있어서, e) 필름-형성 첨가제는 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-2,2-디옥사이드, 1,3-프로판술톤, 에틸렌 술파이트 및 프로프-1-엔-1,3-술톤을 포함하는 황 화합물; 디메틸 술폰, 테트라메틸렌 술폰 (술포란으로도 알려짐), 에틸 메틸 술폰 및 이소프로필 메틸 술폰을 포함하는 술폰 유도체; 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 및 글루타로니트릴을 포함하는 니트릴 유도체; 및 질산리튬 ($LiNO_3$); 리튬 디플루오로 옥살라토 보레이트 (LiDFOB), 리튬 비스(옥살라토)보레이트 ($LiB(C_2O_4)_2$; LiBOB), 리튬 플루오로말로나토 (디플루오로)보레이트 ($LiB(O_2CCHFCO_2)_2$; LiFMDFB), 리튬 비스(말로나토)보레이트 [$LiB(O_2CCH_2CO_2)_2$], 리튬 비스(디플루오로말로나토) 보레이트 [$LiB(O_2CCF_2CO_2)_2$], 리튬 (말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCH_2CO_2)$], 리튬 (디플루오로말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCF_2CO_2)$]를 포함하는 붕소 유도체 염, 리튬 트리스(옥살라토) 포스페이트 [$LiP(C_2O_4)_3$], 리튬 트리스(디플루오로말로나토) 포스페이트 [$LiP(O_2CCF_2CO_2)_3$], 리튬 디플루오로포스페이트 ($LiPO_2F_2$), 비닐 아세테이트, 바이페닐 벤젠, 이소프로필 벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리페닐 포스핀, 에틸 디페닐포스피나이트, 트리에틸 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스파이트, 말레산 무수물, 세슘 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (CsTFSI), 플루오르화세슘 (CsF), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 리튬 2차 배터리용 액체 전해질.

청구항 13

- 애노드;
- 캐소드;
- 분리막; 및
- 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 액체 전해질을 포함하는, 리튬 2차 배터리.

청구항 14

제13항에 있어서, 애노드는 흑연질 탄소, 규소 또는 규소-탄소 복합재를 포함하는, 리튬 2차 배터리.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 캐소드는 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 포함하는, 리튬 2차 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2021년 4월 8에 출원된 유럽 출원 제21167334.8호에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 다음을 포함하는 리튬 2차 배터리용 액체 전해질에 관한 것이다:

[0005] a) 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[0006] [화학식 I]

[0007] R^1-O-R^2-O-R^3

[0008] (상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬렌 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

[0009] b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[0010] [화학식 II]

[0011] R^4-C(O)O-R^5

[0012] (상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5 내의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨);

[0013] c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

[0014] d) 적어도 하나의 리튬 염.

[0015] 또한 본 발명은 애노드, 캐소드, 분리막 및 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 2차 배터리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0016] 20년 넘게, 리튬-이온 배터리를 비롯한 리튬 2차 배터리는 경량, 합리적인 에너지 밀도, 양호한 사이클 수명을 포함하는 다수의 이점으로 인해 재충전 가능한 에너지 저장 장치 시장에서 지배적인 위치를 유지해 왔다. 그럼에도 불구하고, 현재의 리튬 2차 배터리는 전기 자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV), 그리드 에너지 저장 장치 등과 같은 고전력 응용 분야에 대해 계속 증가하고 있는, 요구되는 에너지 밀도에 비해 여전히 상대적으로 낮은 에너지 밀도로 인해 여전히 어려움을 겪고 있다.

[0017] 약 4.2 V 초과의 컷-오프 전압에서, 용매, 전도성 염, 및 첨가제와 같은 전해질의 성분, 특히 초기 충전 시 전극(들)의 표면 상에 보호층(종종 "고체 전해질 중간상(SEI)"으로 칭함)을 형성하는 것으로 여겨지는 필름-형성 첨가제는 그러한 높은 전압을 견딜 수 없기 때문에, 전해질 시스템이 종종 열화된다. 대조적으로, 더 높은 전압(최대 5.0 V)에서 작동될 수 있는 배터리가 당업계에서 요구되며, 따라서 고전압 배터리용 전해질 및/또는 그러한 전해질의 성분의 개발이 당업계에서 지속적으로 요구되어 왔다. 충전 컷-오프 전압의 측면에서, 그러한 고전압 배터리는 충전 컷-오프 전압이 4.2 V 초과, 특히 4.35 V 이상이다.

[0018] 리튬 2차 배터리용 전해질 용매로서는, 비환형 카르보네이트, 예컨대 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 디에틸 카르보네이트, 및 환형 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트를 포함하는 유기 카르보네이트가 통상적으로 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 유기 카르보네이트는 4.35V 초과에서 쉽게 분해될 수 있으며, 비교적 높은 비점 및 높은 인화성 때문에 배터리 성능이 저하될 수 있어 안전성 문제도 있다.

[0019] 따라서, 유기 카르보네이트를 기반으로 하는 일반적으로 사용되는 액체 전해질의 한계를 극복하고, 특히 고전압에서 에너지 밀도를 증가시키고, 승온에서의 사이클 성능을 개선하고, 배터리의 스웰링을 감소시키면서 높은 안전성을 보장하기 위해 다양한 접근법이 연구되어 왔다.

[0020] 이러한 목적을 갖는 다양한 연구 노력 중 하나로서, 에틸렌 카르보네이트 및 불소-함유 카르복실산 에스테르를 소정 농도로 포함하는, 리튬 2차 배터리 중의 액체 전해질로서 사용하기 위한 특정 용매 혼합물은 고온에서, 특히 고전압 캐소드로 개선된 사이클링 성능에 기여하는 것으로 WO 2013/033579호(E.I.DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY)에 보고되었다.

[0021] 게다가, 리튬 이온 배터리용 전해질의 필수 성분으로서 특정 히드로플루오로에테르를 사용하는 것으로 이루어지는, 동일한 목적을 갖는 몇몇 접근법이 있었다. 예를 들어, US 5,916,708호(HOESHST AKTIENGESELLSHAFT)는 화학식 i 및/또는 화학식 ii로 표시되는 특정 히드로플루오로에테르를 개시한다:

[0022] [화학식 i]

[0023] $RO-[CH_2]_mO]_n-CF_2-CFHX$

[0024] [화학식 ii]

[0025] $X-CFH-CF_2O-[(CH_2)_mO]_n-CF_2-CFH-X$

[0026] 상기 식에서, R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 또는 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 기이고; X는 불소, 염소, 또는 퍼플루오로알킬 기(1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며 에테르 탄소를 또한 함유할 수 있음)이고; m은 2 내지 6의 정수이고, n은 1 내지 8의 정수이다.

[0027] WO 2015/078791호(Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A)는, WO 2012/084745A호(Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A)에 개시된 공정으로 얻을 수 있는, 플루오르화율이 높은 소정 히드로플루오로에테르를 포함하는 액체 전해질이 리튬 염의 용해도, 작동 온도 범위, 이온 전도도, 고전압에서의 산화 안정성 및 낮은 인화성의 측면에서 유리한 특성을 나타냄을 개시한다.

[0028] 상기에 간략히 기술한 바와 같이 이 분야에서의 노력에도 불구하고, 고온에서, 특히 고전압 캐소드로 개선된 사이클링 성능을 갖는 리튬 2차 배터리용 액체 전해질에 대한 해결되지 않은 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0029] 본 발명은 다음을 포함하는 리튬 2차 배터리용 액체 전해질에 관한 것이다:

[0030] a) 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[0031] [화학식 I]

[0032] $R^1-O-R^2-O-R^3$

[0033] (상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬렌 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

[0034] b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[0035] [화학식 II]

[0036] $R^4-C(O)O-R^5$

[0037] (상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨);

[0038] c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

[0039] d) 적어도 하나의 리튬 염.

[0040] 본 발명자들은 놀랍게도 본 발명에 따른 액체 전해질을 사용함으로써 전술한 기술적 문제가 해결될 수 있음을 발견하였고, 이는 우수한 용량 유지율(capacity retention) 및 쿨롱 효율에 의해 명백히 입증된다.

도면의 간단한 설명

[0041] **도 1**은 25℃에서 E1 및 E2와 CE1 내지 CE3의 사이클 유지율(%)을 나타낸다.

도 2는 45℃에서 E1 및 E2와 CE1 내지 CE3의 사이클 유지율(%)을 나타낸다.

도 3은 60℃에서 4주 동안 E1 및 E2와 CE1 내지 CE3의 두께 변화(mm 단위)의 관점에서의 저장 스웰링 성능을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] **정의**

[0043] 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 실시 형태에 따르면, 단어 "포함하다" 및 "구비하다", 및 이들의 변형 형태는 "~로 배타적으로 이루어진다"를 의미한다.

[0044] 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.

[0045] 용어 "내지"는 경계값을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 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.

[0047] 본 발명에서, 용어 "컷-오프 전압"은 방전이 완료되었다고 간주되는 규정된 하한 전압을 의미하도록 의도된다. 컷-오프 전압은 일반적으로 배터리의 최대 유용 용량이 달성되도록 선택된다. 컷-오프 전압은 배터리마다 상이하며 배터리의 유형, 예컨대, 캐소드 또는 애노드의 유형에 따라 크게 달라진다.

[0048] 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.

[0049] 비, 농도, 양, 및 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 융통성 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 하위범위, 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.

[0050] 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. 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.

[0051] 본 발명은 다음을 포함하는 리튬 2차 배터리용 액체 전해질에 관한 것이다:

[0052] a) 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[0053] [화학식 I]

[0054] R^1-O-R^2-O-R^3

[0055] (상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬렌 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

[0056] b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[0057] [화학식 II]

[0058] R^4-C(O)O-R^5

[0059] (상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체됨);

[0060] c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

[0061] d) 적어도 하나의 리튬 염.

[0062] 일 실시 형태에서, R^4 및 R^5는 CH_2F- 기와 -CHF- 기를 모두 함유하지 않는다.

[0063] 일 실시 형태에서, 화학식 II에서 R^4 내의 탄소 원자의 수는 1, 3, 4, 또는 5개이다. 바람직한 실시 형태에서, 화학식 II에서 R^4 내의 탄소 원자의 수는 1개이다.

[0064] 본 발명에서, 용어 "알킬"은 직쇄 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 환형 알킬 기(또는 "시클로알킬" 또는 "지환족" 또는 "카르보시클릭" 기), 예컨대 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 및 시클로옥틸, 분지쇄 알킬 기, 예컨대 이소프로필, tert-부틸, sec-부틸, 및 이소부틸, 및 알킬-치환된 알킬 기, 예컨대 알킬-치환된 시클로알킬 기 및 시클로알킬-치환된 알킬 기를 포함하는, 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소를 나타내도록 의도된다.

[0065] 본 발명에서, 용어 "플루오르화된 비환형 디에테르"는 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 대체된 비환형 디에테르 화합물을 나타내도록 의도된다. 1개, 2개, 3개 또는 그 이상의 수의 수소 원자가 불소로 대체될 수 있다.

[0066] 본 발명에서, 용어 "비점"은 액체 물질의 증기압이 액체 주위의 압력과 동일하고 액체가 그의 물리적 상태를 증기로 변화시키는 온도를 나타내도록 의도된다. 액체 물질의 비점은 주위 환경 압력에 따라 달라지며, 본 발명에 따른 비점은, 대기압 비점으로도 알려진, 액체가 대기압에 있을 때의 비점에 해당한다.

[0067] 일 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르의 비점은 80℃ 이상, 바람직하게는 80℃ 내지 160℃, 더 바람직하게는 120℃ 내지 160℃이다.

[0068] 일 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 45 중량%(wt%), 바람직하게는 0.5 내지 40 wt%의 양이다.

[0069] 또 다른 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 10 내지 45 wt%, 바람직하게는 20 내지 40 wt%의 양이다.

[0070] 일 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르에서 몰비 F/H는 1.3 내지 13.0, 바람직하게는 2.5 내지 6.0이다.

[0071] 바람직한 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 6개의 탄소 원자를 함유한다.

[0072] 더 바람직한 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 CHF_2CF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H이다.

[0073] 본 발명에 따른 적합한 a) 플루오르화된 비환형 디에테르의 비제한적인 예에는 특히 다음이 포함된다:

[0074] 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_2HCF_2-O-CHFCHF-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_3CF_2-O-CHFCHF-O-CF_2CF_3, 및 이들의 혼합물.

[0075] 또 다른 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 7개의 탄소 원자를 함유한다.

[0076] 또 다른 실시 형태에서, a) 플루오르화된 비환형 디에테르는 8개의 탄소 원자를 함유한다.

[0077] 일 실시 형태에서, 본 발명에 따른 액체 전해질은 비-플루오르화된 에테르도 플루오르화된 모노-에테르도 포함하지 않는다.

[0078] 본 발명에서, 용어 "비-플루오르화된 에테르"는 불소 원자가 존재하지 않는 에테르 화합물을 나타내도록 의도된다.

[0079] 본 발명에서, 용어 "플루오르화된 모노-에테르"는 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 대체된 모노-에테르 화합물을 나타내도록 의도된다. 1개, 2개, 3개 또는 그 이상의 수의 수소 원자가 불소로 대체될 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 적합한 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르의 비제한적인 예에는 특히 다음이 포함된다:

[0081] CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H, CF_3-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3-C(O)O-CH_2CF_3, CF_3-C(O)O-$CH_2CF_2CF_2H$, CH_3-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CH_3-C(O)O-$CH_2CF_2CF_2H$, CH_3CH_2-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CF_2H-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3-C(O)O-$CH_2CH_2CH_2CF_2CF_3$, CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_3, 및 이들의 혼합물.

[0082] 바람직한 실시 형태에서, b) 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르는 CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CH_3CH_2-C(O)O-$CH_2CH_2CF_2H$, CH_3-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_3, CH_3CH_2-C(O)O-CH_2CF_2H, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0083] 더 바람직한 실시 형태에서, b) 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르는 CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H (2,2-디플루오로에틸 아세테이트)이다.

[0084] 일 실시 형태에서, b) 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르는 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 wt%, 바람직하게는 20 내지 45 wt%의 양이다.

[0085] 본 발명에 따른 액체 전해질은 플루오르화된 환형 카르복실산 에스테르, 예를 들어, 1-옥사시클로알칸-2-온 구조를 포함하는 플루오르화된 락톤을 포함하지 않는다.

[0086] 본 발명에 따른 c) 유기 카르보네이트의 예에는 특히 다음이 포함된다:

[0087] 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, 4-플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2-디플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 4-(2,2,2-트리플루오로에톡시)에틸렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 트리메틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트, 에틸 프로필 카르보네이트, 시클로헥센 카르보네이트, 비스페놀 A, B 및 F 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 이들의 혼합물.

[0088] 일 실시 형태에서, c) 적어도 하나의 유기 카르보네이트의 총량은 액체 전해질의 총 중량에 대해 10 내지 80 wt%, 바람직하게는 15 내지 60 wt%이다.

[0089] 특정 실시 형태에서, c) 유기 카르보네이트는 액체 전해질의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 wt%, 바람직하게는 2 내지 12 wt%, 더 바람직하게는 4 내지 10 wt%의 양의 플루오르화된 환형 카르보네이트를 포함한다.

[0090] 일 실시 형태에서, c) 유기 카르보네이트는 화학식 III으로 표시되는 플루오르화된 비환형 카르보네이트를 포함한다:

[0091] [화학식 III]

[0092] R^6-OC(O)O-R^7

[0093] 상기 식에서, R^6 및 R^7은 각각 알킬 기를 나타내고; R^6 및 R^7 내의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^6 및/또는 R^7 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체된다.

[0094] 일 실시 형태에서, R^6 및 R^7은 CH_2F- 기와 -CHF- 기를 모두 함유하지 않는다.

[0095] 특정 실시 형태에서, 화학식 III에서의 R^6은 불소를 함유하지 않고 R^7은 불소를 함유한다.

[0096] 다른 특정 실시 형태에서, R^6 및 R^7은 독립적으로, 적어도 2개의 수소가 불소로 대체된(즉, R^6 내의 적어도 2개의 수소가 불소로 대체되거나, R^7 내의 적어도 2개의 수소가 불소로 대체되거나, R^6 내의 적어도 2개의 수소 및 R^7 내의 적어도 2개의 수소가 불소로 대체된), 2 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기를 나타낸다.

[0097] 본 발명에 따른 적합한 플루오르화된 비환형 카르보네이트의 비제한적인 예에는 특히 다음이 포함된다:

[0098] CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H (메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트), CH_3-OC(O)O-CH_2CF_3 (메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트), CH_3-OC(O)O-$CH_2CF_2CF_2H$ (메틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 카르보네이트), CF_2HCH_2-OC(O)O-CH_2CF_3 (에틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트), CF_3CH_2-OC(O)O-CH_2CH_3 (에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트), CF_3CH_2-OC(O)O-CH_2CF_3 (비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카르보네이트), CF_2HCH_2-OC(O)O-CH_2CF_2H (비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트), CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H (메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트), CF_3-OC(O)O-CF_3, CFH_2-OC(O)O-CH_3, CF_3CHF-OC(O)O-CF_3, CH_3CH_2-OC(O)O-$CHFCH_3$, CH_3CHF-OC(O)O-$CHFCH_3$, CH_3CHF-OC(O)O-CH_2CF_3, CH_3CHF-OC(O)O-$CH_2CH_2CH_3$, 및 이들의 혼합물.

[0099] 본 발명에 따른 d) 리튬 염의 비제한적인 예에는 특히 다음이 포함된다:

[0100] 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 테트라클로로알루미네이트 ($LiAlCl_4$), 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, x=0 내지 12임), $LiPF_x(R_F)_{6-x}$ 및 $LiBF_y(R_F)_{4-y}$ (여기서, R_F는 퍼플루오르화된 C_1-C_{20} 알킬 기 또는 퍼플루오르화된 방향족 기를 나타내고, x=0 내지 5이고 y=0 내지 3임), $LiBF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]$, $LiPF_2[O_2C(CX_2)_nCO_2]_2$, $LiPF_4[O_2C(CX_2)_nCO_2]$ (여기서, X는 H, F, Cl, C_1-C_4 알킬 기 및 플루오르화된 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n=0 내지 4임), 리튬 트리플루오로메탄 술포네이트 ($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 $Li(FSO_2)_2N$ (LiFSI), $LiN(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ 및 $LiC(SO_2C_kF_{2k+1})(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})$ (여기서, k=1 내지 10이고, m=1 내지 10이고 n=1 내지 10임), $LiN(SO_2C_pF_{2p}SO_2)$ 및 $LiC(SO_2C_pF_{2p}SO_2)(SO_2C_qF_{2q+1})$ (여기서, p=1 내지 10이고 q=1 내지 10임), 및 이들의 혼합물.

[0101] 일 실시 형태에서, d) 리튬 염은 리튬 비스(트리플루오로술포닐)이미드 ($LiN(CF_3SO_2)_2$; LiTFSI)이다.

[0102] 또 다른 실시 형태에서, d) 리튬 염은 $LiPF_6$이다.

[0103] 또 다른 실시 형태에서, d) 리튬 염은 LiFSI이다.

[0104] 일 실시 형태에서, 본 발명에 따른 액체 전해질 중 리튬 염의 몰 농도(M)는 1 M 내지 8 M, 바람직하게는 1 M 내지 4 M, 더 바람직하게는 1 M 내지 2 M이다.

[0105] 본 발명에 따른 리튬 염은 이미다졸과 같은 헤테로시클릭 고리 상에 질소 원자를 갖는 리튬 염, 예컨대, 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸 (LiTDI)을 포함하지 않는다.

[0106] 일 실시 형태에 따르면, 본 발명에 따른 액체 전해질은 전극 표면 상에서 용매 전에 반응에 의해 음극 표면에서 고체 전해질 중간상(SEI) 층의 형성을 촉진하는 e) 적어도 하나의 필름-형성 첨가제를 추가로 포함한다. 따라서, SEI 층에 대해, 주성분은 염 및 전해질 용매의 분해 생성물을 포함하며, 이는 Li_2CO_3 (양극으로서의 $LiCoO_2$의 경우), 리튬 알킬 카르보네이트, 리튬 알킬 옥사이드 및 다른 염 모이어티, 예컨대 $LiPF_6$-기반 전해질의 경우 LiF를 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에 따르면, e) 필름-형성 첨가제는, 특히 고전압 하에서, 양극의 구조 변화를 방지함으로써, 양극 표면에서 캐소드 전해질 계면(CEI) 층을 안정화시킨다. 보통, 반응이 음극 표

면에서 일어날 때 필름-형성 첨가제의 환원 전위는 용매의 환원 전위보다 높고, 반응이 음극 측에서 일어날 때 필름-형성 첨가제의 산화 전위는 용매의 산화 전위보다 낮다.

[0107] 일 실시 형태에서, e) 본 발명에 따른 필름-형성 첨가제는 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란-4-에티닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란-4-에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란-4,5-디에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란-4-메틸-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란-4,5-디메틸-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4-에티닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-5-에티닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4-에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-5-에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4,5-디에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4,6-디에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4,5,6-트리에테닐-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4-메틸-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-5-메틸-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-4,5-디메틸-2,2-디옥사이드, 디옥사티안-4,6-디메틸-2,2-디옥사이드, 디옥사티안-4,5,6-트리메틸-2,2-디옥사이드; 1,3-프로판 술톤, 3-플루오로-1,3-프로판 술톤, 4-플루오로-1,3-프로판 술톤, 5-플루오로-1,3-프로판 술톤, 1,4-부탄 술톤, 3-플루오로-1,4-부탄 술톤, 4-플루오로-1,4-부탄 술톤, 5-플루오로-1,4-부탄 술톤, 6-플루오로-1,4-부탄 술톤, 바람직하게는 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-2,2-디옥사이드, 옥사티올란-2,2-디옥사이드 (1,3-프로판 술톤), 1,3,2-디옥사티올란-2-옥사이드 (에틸렌 술파이트) 및 프로프-1-엔-1,3-술톤, 디메틸 술폰, 테트라메틸렌 술폰 (술포란으로도 알려짐), 에틸 메틸 술폰 및 이소프로필 메틸 술폰을 포함하는 황 화합물; 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 및 글루타로니트릴을 포함하는니트릴 유도체; 질산리튬 ($LiNO_3$); 리튬 디플루오로 옥살라토 보레이트 보레이트 (LiDFOB), 리튬 비스(옥살라토)보레이트 ($LiB(C_2O_4)_2$; LiBOB), 리튬 플루오로말로나토 (디플루오로)보레이트 ($LiB(O_2CCHFCO_2)_2$; LiFMDFB), 리튬 비스(말로나토)보레이트 [$LiB(O_2CCH_2CO_2)_2$], 리튬 비스(디플루오로말로나토) 보레이트 [$LiB(O_2CCF_2CO_2)_2$], 리튬 (말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCH_2CO_2)$], 리튬 (디플루오로말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCF_2CO_2)$]를 포함하는 붕소 유도체 염, 리튬 트리스(옥살라토) 포스페이트 [$LiP(C_2O_4)_3$], 리튬 트리스(디플루오로말로나토) 포스페이트 [$LiP(O_2CCF_2CO_2)_3$], 리튬 디플루오로포스페이트 ($LiPO_2F_2$), 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(트리플루오로술포닐)이미드 (CsTFSI), 세슘 헥사플루오로포스페이트 ($CsPF_6$), 플루오르화세슘 (CsF), 트리메틸보록신 (TMB), 트리부틸 보레이트 (TBB), 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시)-1,3,2-디옥사포스포란 (PFPOEPi), 2-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로폭시)-4-(트리플루오로메틸)-1,3,2-디옥사포스포란 (PFPOEPi-1CF_3), 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$), 질산은 ($AgNO_3$), 은 헥사플루오로포스페이트 ($AgPF_6$), 트리스(트리메틸실릴)포스핀 (TMSP), 1,6-디비닐퍼플루오로헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0108] 바람직한 실시 형태에서, e) 필름-형성 첨가제는 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티안-2,2-디옥사이드, 1,3-프로판술톤, 에틸렌 술파이트 및 프로프-1-엔-1,3-술톤을 포함하는 황 화합물; 디메틸 술폰, 테트라메틸렌 술폰 (술포란으로도 알려짐), 에틸 메틸 술폰 및 이소프로필 메틸 술폰을 포함하는 술폰 유도체; 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 및 글루타로니트릴을 포함하는 니트릴 유도체; 및 질산리튬 ($LiNO_3$); 리튬 디플루오로 옥살라토 보레이트 (LiDFOB), 리튬 비스(옥살라토)보레이트 ($LiB(C_2O_4)_2$; LiBOB), 리튬 플루오로말로나토 (디플루오로)보레이트 ($LiB(O_2CCHFCO_2)_2$; LiFMDFB), 리튬 비스(말로나토)보레이트 [$LiB(O_2CCH_2CO_2)_2$], 리튬 비스(디플루오로말로나토) 보레이트 [$LiB(O_2CCF_2CO_2)_2$], 리튬 (말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCH_2CO_2)$], 리튬 (디플루오로말로나토옥살라토) 보레이트 [$LiB(C_2O_4)(O_2CCF_2CO_2)$]를 포함하는 붕소 유도체 염, 리튬 트리스(옥살라토) 포스페이트 [$LiP(C_2O_4)_3$], 리튬 트리스(디플루오로말로나토) 포스페이트 [$LiP(O_2CCF_2CO_2)_3$], 리튬 디플루오로포스페이트 ($LiPO_2F_2$), 비닐 아세테이트, 바이페닐 벤젠, 이소프로필 벤젠, 헥사플루오로벤젠, 트리스(트리메틸실릴)포스페이트, 트리페닐 포스핀, 에틸 디페닐포스피나이트, 트리에틸 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스파이트, 말레산 무수물, 세슘 비스(트리플루오로술포닐)이미드 (CsTFSI), 플루오르화세슘 (CsF), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0109] 더 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 LiBOB이다.

[0110] 또 다른 더 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 말레산 무수물이다.

[0111] 또 다른 더 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 말레산 무수물과 LiBOB의 혼합물이다.

[0112] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명에 따른 e) 필름-형성 첨가제는 이온성 액체이다.

[0113] 본원에 사용되는 바와 같이 용어 "이온성 액체"는 대기압 하에 100℃ 이하의 온도에서 액체 상태인, 양으로 하전된 양이온 및 음으로 하전된 음이온을 포함하는 화합물을 지칭한다. 물과 같은 일반적인 액체는 주로 전기적으로 중성인 분자로 구성되는 반면, 이온성 액체는 주로 이온 및 수명이 짧은 이온쌍으로 구성된다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "이온성 액체"는 용매가 없는 화합물을 나타낸다.

[0114] 본원에 사용되는 바와 같이 용어 "오늄 양이온"은 전하의 적어도 일부가 적어도 하나의 비-금속 원자, 예컨대 O, N, S, 또는 P에 국한된 양으로 하전된 이온을 지칭한다.

[0115] 본 발명에서, 이온성 액체는 일반식 $A^{n-}Q^{l+}_{(n/l)}$를 가지며, 여기서,

[0116] - A^{n-}는 음이온을 나타내고;

[0117] - $Q^{l+}_{(n/l)}$는 양이온을 나타내고;

[0118] - n 및 l은, 1 내지 5로부터 독립적으로 선택되며, 각각 음이온 A^{n-}의 전하 및 양이온 $Q^{l+}_{(n/l)}$의 전하를 나타낸다.

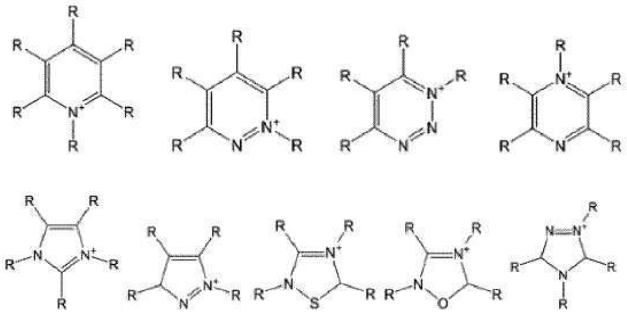
[0119] 양이온(들)은 서로 독립적으로 금속 양이온 및 유기 양이온으로부터 선택될 수 있다. 양이온(들)은 1가 양이온 또는 다가 양이온일 수 있다.

[0120] 금속 양이온으로서, 바람직하게는 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토금속 양이온 및 d-블록 원소의 양이온이 언급될 수 있다.

[0121] 본 발명에서, $Q^{l+}_{(n/l)}$는 오늄 양이온을 나타낼 수 있다. 오늄 양이온은 VB족 및 VIB족(원소 주기율표에 따라 구 유럽 IUPAC 시스템에 의해 정의된 바와 같음)의 원소와 3개 또는 4개의 탄화수소 사슬에 의해 형성된 양이온이다. VB족은 N, P, As, Sb 및 Bi 원자를 포함한다. VIB족은 O, S, Se, Te 및 Po 원자를 포함한다. 오늄 양이온은 특히 N, P, O 및 S, 더 바람직하게는 N 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자와 3개 또는 4개의 탄화수소 사슬에 의해 형성된 양이온일 수 있다.

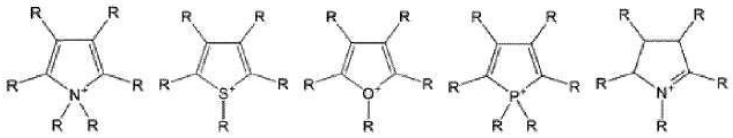
[0122] 오늄 양이온 $Q^{l+}_{(n/l)}$는 다음으로부터 선택될 수 있다:

[0123] - 헤테로시클릭 오늄 양이온; 특히

[0124] 

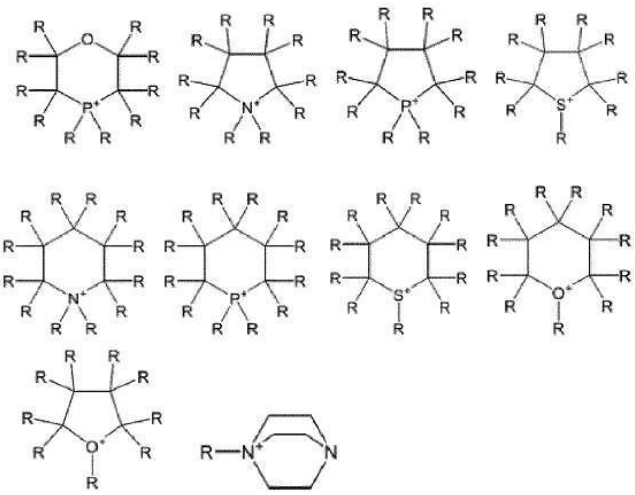
[0125] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로시클릭 오늄 양이온;

[0126] - 불포화 환형 오늄 양이온; 특히

[0127] 

[0128] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 불포화 환형 오늄 양이온;

[0129] - 포화 환형 오늄 양이온; 특히

[0130] 

[0131] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 포화 환형 오늄 양이온; 및

[0132] - 비-환형 오늄 양이온; 특히 일반식 $^{+}L\text{-}R'_{s}$ (여기서, L은 N, P, O 및 S, 더 바람직하게는 N 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자를 나타내고, s는 원소 L의 원자가에 따라 2, 3 또는 4로부터 선택되는 R' 기의 수를 나타내고, 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)의 비-환형 오늄 양이온.

[0133] 상기 식에서, 각각의 "R" 기호는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 유기 기를 나타낸다. 바람직하게는, 상기 식에서, 각각의 "R" 기호는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 포화 또는 불포화 및 직쇄, 분지형 또는 환형 C_1 내지 C_{18} 탄화수소 기 (할로겐 원자, 아미노 기, 이미노 기, 아미드 기, 에테르 기, 에스테르 기, 히드록실 기, 카르복실 기, 카르바모일 기, 시아노 기, 술폰 기 또는 술파이트 기로 1회 이상 선택적으로 치환됨)를 나타낼 수 있다.

[0134] 양이온 $Q^{1+}_{(n/1)}$는 더 구체적으로 암모늄, 포스포늄, 피리디늄, 피롤리디늄, 피라졸리늄, 이미다졸륨, 아르세늄, 4차 포스포늄 및 4차 암모늄 양이온으로부터 선택될 수 있다.

[0135] 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온은 더 바람직하게는 테트라알킬암모늄 또는 테트라알킬포스포늄 양이온, 트리알킬벤질암모늄 또는 트리알킬벤질포스포늄 양이온 또는 테트라아릴암모늄 또는 테트라아릴포스포늄 양이온으로부터 선택될 수 있고, 이의 알킬 기는, 동일하거나 상이하며, 4 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 사슬을 나타내고, 이의 아릴 기는, 동일하거나 상이하며, 페닐 또는 나프틸 기를 나타낸다.

[0136] 특정 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 4차 포스포늄 또는 4차 암모늄 양이온을 나타낸다.

[0137] 바람직한 일 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 4차 포스포늄 양이온을 나타낸다. 4차 포스포늄 양이온의 비제한적인 예는 트리헥실(테트라데실)포스포늄, 및 테트라알킬포스포늄 양이온, 특히 테트라부틸포스포늄 (PBu_4) 양이온을 포함한다.

[0138] 또 다른 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 이미다졸륨 양이온을 나타낸다. 이미다졸륨 양이온의 비제한적인 예는 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-(4-술포부틸)-3-메틸 이미다졸륨, 1-알릴-3H-이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨을 포함한다.

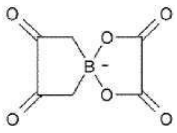
[0139] 또 다른 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 특히 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄, 메틸트리부틸암모늄, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸) 암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-(3-메톡시프로필) 암모늄, N,N-디메틸-N-에틸-N-벤질 암모늄, N, N-디메틸-N-에틸-N-페닐에틸 암모늄, N-트리부틸-N-메틸 암모늄, N-트리메틸-N-부틸 암모늄, N-트리메틸-N-헥실 암모늄, N-트리메틸-N-프로필 암모늄, 및 Aliquat 336 (메틸트리(C_8 내지 C_{10} 알킬)암모늄 화합물의 혼합물)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 4차 암모늄 양이온을 나타낸다.

[0140] 일 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 피페리디늄 양이온, 특히 N-부틸-N-메틸 피페리디늄, N-프로필-N-메틸 피페리디늄을 나타낸다.

[0141] 또 다른 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 피리디늄 양이온, 특히 N-메틸피리디늄을 나타낸다.

[0142] 더 바람직한 실시 형태에서, $Q^{1+}_{(n/1)}$는 피롤리디늄 양이온을 나타낸다. 특정 피롤리디늄 양이온 중에서, 다음이 언급될 수 있다: C_{1-12}알킬-C_{1-12}알킬-피롤리디늄, 및 더 바람직하게는 C_{1-4}알킬-C_{1-4}알킬-피롤리디늄. 피롤리디늄 양이온의 예는 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-시클로헥실메틸-N-메틸피롤리디늄, N-[(2-히드록시)에틸]-N-메틸피롤리디늄을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. N-메틸-N-프로필피롤리디늄 (PYR13) 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 (PYR14)이 더 바람직하다.

[0143] 이온성 액체의 음이온의 비제한적인 예는 요오다이드, 브로마이드, 클로라이드, 황산수소염, 디시안아미드, 아세테이트, 디에틸 포스페이트, 메틸 포스포네이트, 플루오르화된 음이온, 예컨대, 헥사플루오로포스페이트 (PF_6^-) 및 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-), 및 하기 화학식의 옥살라토보레이트를 포함한다.

[0144] 

[0145] 일 실시 형태에서, A^{n-}는 플루오르화된 음이온이다. 본 발명에 사용될 수 있는 플루오르화된 음이온 중에서, 플루오르화된 술폰이미드 음이온이 특히 유리할 수 있다. 유기 음이온은, 특히, 하기 일반식을 갖는 음이온으로부터 선택될 수 있다:

[0146] $(E_a\text{-}SO_2)N^-\ R$

[0147] 상기 식에서,

[0148] - E_a는 불소 원자, 또는 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬 및 플루오로알케닐로부터 선택되는, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타낸다.

[0149] - R은 치환체를 나타낸다.

[0150] 바람직하게는, E_a는 F 또는 CF_3을 나타낸다.

[0151] 제1 실시 형태에 따르면, R은 수소 원자를 나타낸다.

[0152] 제2 실시 형태에 따르면, R은 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형, 환형 또는 비-환형 탄화수소계 기를 나타내며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있으며, 이는 할로겐 원자, 니트릴 작용기, 또는 알킬 기(수회 중 1회는 할로겐 원자에 의해 선택적으로 치환됨)로 1회 이상 선택적으로 치

환된다. 더욱이, R은 니트릴 기 -CN을 나타낼 수 있다.

[0153] 제3 실시 형태에 따르면, R은 술피네이트 기를 나타낸다. 특히, R은 $-SO_2-E_a$ 기를 나타낼 수 있으며, E_a는 상기에 정의된 바와 같다. 이 경우에, 플루오르화된 음이온은 대칭일 수 있으며, 즉 음이온의 2개의 E_a 기가 동일하거나, 또는 비대칭일 수 있으며, 즉, 음이온의 2개의 E_a 기가 상이하다.

[0154] 더욱이, R은 기 $-SO_2-R'$ (R'은 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형, 환형 또는 비-환형 탄화수소계 기를 나타냄)를 나타낼 수 있으며, 이는 선택적으로 하나 이상의 불포화체를 가질 수 있으며, 이는 할로겐 원자, 니트릴 작용기, 또는 알킬 기(수회 중 1회는 할로겐 원자에 의해 선택적으로 치환됨)로 1회 이상 선택적으로 치환된다. 특히, R'는 비닐 또는 알릴 기를 포함할 수 있다. 게다가, R은 기 $-SO_2-N-R'$를 나타낼 수 있으며, R'은 상기에 정의된 바와 같거나, 아니면 R'는 술포네이트 작용기 $-SO_3$를 나타낸다.

[0155] 환형 탄화수소계 기는 바람직하게는 시클로알킬 기 또는 아릴 기를 지칭할 수 있다. "시클로알킬"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 모노시클릭 탄화수소 사슬을 지칭한다. 시클로알킬 기의 바람직한 예는 시클로펜틸 및 시클로헥실이다. "아릴"은 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 탄화수소 기를 지칭한다. 아릴 기의 바람직한 예는 페닐 및 나프틸이다. 기가 폴리시클릭 기인 경우, 고리는 σ (시그마) 결합에 의해 축합 또는 부착될 수 있다.

[0156] 제4 실시 형태에 따르면, R은 카르보닐 기를 나타낸다. R은, 특히, 화학식 -CO-R'로 표시될 수 있으며, R'은 상기에 정의된 바와 같다.

[0157] 본 발명에 사용될 수 있는 유기 음이온은 유리하게는 $CF_3SO_2N^-SO_2CF_3$ (비스(트리플루오로메탄 술포닐)이미드 음이온, 보통 TFSI로 표시됨), $FSO_2N^-SO_2F$ (비스(플루오로술포닐)이미드 음이온, 보통 FSI로 표시됨), $CF_3SO_2N^-SO_2F$, 및 $CF_3SO_2N^-SO_2N^-SO_2CF_3$으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0158] 바람직한 실시 형태에서, 이온성 액체는 다음을 함유한다:

[0159] - 하나 이상의 C_1-C_{30} 알킬 기를 선택적으로 함유하는 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄 및 피페리디늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양으로 하전된 양이온, 및

[0160] - 할라이드, 플루오르화된 음이온, 및 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음으로 하전된 음이온.

[0161] C_1-C_{30} 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.

[0162] 바람직한 일 실시 형태에서, 본 발명에 따른 필름-형성 첨가제는 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(플루오로술포닐) 이미드 (PYR13FSI), N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(플루오로술포닐) 이미드 (PYR14FSI), N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐) 이미드 (PYR13TFSI), 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐) 이미드 (PYR14TFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0163] 본 발명에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 액체 전해질의 총 중량에 대해 0 내지 10 wt%, 바람직하게는 0 내지 8 wt%, 더 바람직하게는 0 내지 5 wt%일 수 있다.

[0164] 본 발명의 액체 전해질에 포함되는 경우, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 액체 전해질의 총 중량에 대해 0.05 내지 5.0 wt%, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 wt%이다.

[0165] 더 바람직한 실시 형태에서, e) 필름-형성 첨가제의 총량은 전해질 조성물의 적어도 1.0 wt%를 차지한다.

[0166] 일 실시 형태에서, 본 발명에 따른 리튬 2차 배터리용 액체 전해질은 다음을 포함한다:

[0167] a) 액체 전해질의 총 중량에 대해 0.05 내지 45 wt%의 양의, 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 디에테르:

[0168] [화학식 I]

[0169] R^1-O-R^2-O-R^3

[0170] (상기 식에서, R^1 및 R^3은 각각 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 선택적으로 플루오르화된 직쇄 알킬 기를 나타내고; R^1, R^2, 및 R^3 내의 탄소 원자의 합은 5 내지 8개, 바람직하게는 6개임);

[0171] b) 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르:

[0172] [화학식 II]

[0173] R^4-C(O)O-R^5

[0174] (상기 식에서, R^4 및 R^5는 각각 알킬 기를 나타내고; R^4 및 R^5의 탄소 원자의 합은 2 내지 7개이고; R^5 내의 적어도 하나의 수소는 불소로 대체되고, R^4 및 R^5는 CH_2F- 기와 -CHF- 기를 모두 함유하지 않음);

[0175] c) 액체 전해질의 총 중량에 대해 10 내지 80 wt%의 양의, 적어도 하나의 유기 카르보네이트; 및

[0176] d) 적어도 하나의 리튬 염.

[0177] 특정 실시 형태에서, 본 발명에 따른 리튬 2차 배터리용 액체 전해질은 다음을 포함한다:

[0178] - 플루오르화된 비환형 디에테르로서의 CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H;

[0179] - 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르로서의 CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H;

[0180] - 유기 카르보네이트로서의, PC와 FEC의 혼합물;

[0181] - 리튬 염으로서의 1M의 $LiPF_6$; 및

[0182] - 필름-형성 첨가제로서의 LIBOB 및 말레산 무수물.

[0183] 본 발명은 또한

[0184] - 애노드;

[0185] - 캐소드;

[0186] - 분리막; 및

[0187] - 본 발명에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 2차 배터리를 제공한다.

[0188] 본 발명에서, 용어 "애노드"는, 특히, 방전 동안 산화가 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내는 것으로 의도된다.

[0189] 본 발명에서, 용어 "캐소드"는, 특히, 방전 동안 환원이 일어나는 전기화학 전지의 전극을 나타내는 것으로 의도된다.

[0190] 본 발명에서, "집전체"의 속성은 이에 의해 제공되는 전극이 캐소드인지 애노드인지에 따라 달라진다. 본 발명의 전극이 캐소드인 경우, 집전체는 전형적으로 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속, 바람직하게는 Al을 포함하고, 바람직하게는 이로 이루어진다. 본 발명의 전극이 애노드인 경우, 집전체는 전형적으로 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속, 바람직하게는 Cu를 포함하고, 바람직하게는 이로 이루어진다.

[0191] 본 발명에서, 전극, 즉 애노드 및 캐소드의 "면적 용량"이라는 용어는, 특히, 전극의 면적-정규화된 비용량을 나타내는 것으로 의도된다.

[0192] 전극, 전극에 포함된 성분, 및 배터리에 존재할 수 있는 다른 성분의 선택 및 제조는 당업계에 알려져 있으므로 목적에 따라 적합하게 구성될 수 있다.

[0193] 예를 들어, 배터리의 전극, 예컨대 캐소드 및 애노드는 활성-전극 재료, 결합제, 용매, 및 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는 전극-형성 조성물로부터 형성될 수 있다.

[0194] 본 발명에서, 용어 "전기 활성 재료"는 배터리의 충전 단계 및 방전 단계 동안 리튬 이온을 구조 내에 혼입하거나 삽입할 수 있고 그로부터 실질적으로 방출할 수 있는 전기 활성 재료를 나타내도록 의도된다. 전기 활성 재료의 속성은 캐소드 또는 애노드를 형성하는 데 사용되는지 여부에 따라 달라질 것이다. 따라서 전기 활성 재료는 캐소드 전기 활성 재료 및 애노드 전기 활성 재료로부터 선택될 수 있다.

[0195] 리튬 이온 배터리용 캐소드를 형성하는 경우에, 캐소드 전기 활성 재료는 특별히 제한되지 않는다. 이는 화학식 $LiMQ_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, 및 V와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고 Q는 O 또는 S와 같은 칼코겐임)의 복합 금속 칼코게나이드를 포함할 수 있다. 이들 중에서, 화학식 $LiMO_2$ (여기서, M은 상기에 정의된 것과 동일함)의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 리튬계 복합 금속 산화물, 예컨대 $LiCoO_2$는 층상 구조를 포함할 수 있거나 이로 이루어질 수 있다. 복합 금속 칼코게나이드, 예컨대 리튬계 복합 금속 산화물은 나노-구조를 포함할 수 있거나 이로 이루어질 수 있다. 이의 바람직한 예에는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ (0<x<1), 및 스피넬-구조 $LiMn_2O_4$가 포함될 수 있다. 이의 또 다른 바람직한 예에는 화학식 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$의 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물 (x+y+z = 1, NMC로 지칭됨), 예를 들어 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, 바람직하게는 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, 및 화학식 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$의 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물 (x+y+z = 1, NCA로 지칭됨), 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$가 포함될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 하기 화학식으로 표시되는 칼코게나이드를 비롯하여, 더 넓은 범위의 칼코게나이드가 고려될 수 있다:

[0196] - $Li_xMn_{1-y}M'_yA_2$ (1)

[0197] - $Li_xMn_{1-y}M'_yO_{2-z}Z_z$ (2)

[0198] - $Li_xMn_2O_{4-z}A_z$ (3)

[0199] - $Li_xMn_{2-y}M'_yA_4$ (4)

[0200] - $Li_xM_{1-y}M''_yA_2$ (5)

[0201] - $Li_xMO_{2-z}A_z$ (6)

[0202] - $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{2-z}A_z$ (7)

[0203] - $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM''_zA_a$ (8)

[0204] - $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM''_zO_{2-a}Z_a$ (9)

[0205] - $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM'_zA_a$ (10)

[0206] - $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM'_zO_{2-a}Z_a$ (11)

[0207] 상기 식에서,

[0208] - $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$이고;

[0209] - M은 Ni 또는 Co이고, M'는 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th 및 Pa로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th 및 Pa로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고, Z는 F, S, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0210] 또 다른 바람직한 예에는 리튬-니켈-망간계 금속 산화물(LNMO로 지칭됨), 예를 들어 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, 및 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$가 포함될 수 있다.

[0211] 대안으로서, 여전히 리튬 이온 배터리용 캐소드를 형성하는 경우에, 캐소드 전기 활성 재료는 화학식 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$의 리튬화 또는 부분 리튬화 전이 금속 산소음이온계 전기 활성 재료를 포함할 수 있으며, 여기서,

M_1은 리튬이며, M_1 금속의 20% 미만에 해당하는 다른 알칼리 금속으로 부분적으로 치환될 수 있고, M_2는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산화 수준 +2의 전이 금속이며, 0을 비롯하여, M_2 금속의 35% 미만에 해당하는 +1 내지 +5의 산화 수준의 하나 이상의 추가 금속으로 부분적으로 치환될 수 있고, JO_4는 임의의 산소음이온이며 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이고, E는 플루오라이드, 히드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는 JO_4 산소음이온의 몰 분율이며, 일반적으로 0.75 내지 1을 포함한다. 상기에 정의된 바와 같은 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 전기 활성 재료는 바람직하게는 포스페이트계이며 정렬된 또는 변형된 올리바인 구조를 가질 수 있다. 더 바람직하게는, 캐소드 전기 활성 재료는 화학식 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$ (여기서, $0\leq x\leq 3$, $0\leq y\leq 2$, M' 및 M''은 동일하거나 상이한 금속임)을 가지며, 이들 중 적어도 하나는 전이 금속이고, JO_4는 바람직하게는 또 다른 산소음이온으로 부분적으로 치환될 수 있는 PO_4이고, J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 더욱 더 바람직하게는, 캐소드 전기 활성 재료는 화학식 $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$ (여기서, $0\leq x\leq 1$이고, x는 바람직하게는 1임(즉, 화학식 $LiFePO_4$의 리튬 철 포스페이트))의 포스페이트계 전기 활성 재료이다.

[0212] 바람직한 실시 형태에서, 캐소드 전기 활성 재료는 $LiMQ_2$ (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 $LiMn_2O_4$; 리튬-니켈-망간-코발트계 금속 산화물(NMC), 예를 들어 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 금속 산화물(NCA), 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 및 $LiFePO_4$로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0213] 일 실시 형태에서, 캐소드는 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 캐소드 전기 활성 재료로서 포함한다.

[0214] 바람직한 실시 형태에서, 캐소드는 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, 및 $LiCoO_2$를 캐소드 전기 활성 재료로서 포함한다.

[0215] 리튬 이온 배터리용 애노드를 형성하는 경우에, 애노드 전기 활성 재료는 특별히 제한되지 않으며 다음을 포함할 수 있다:

[0216] - 전형적으로 리튬을 호스팅하는 분말, 플레이크, 섬유 또는 구체 (예컨대, 메소카본 마이크로비드)와 같은 형태로 존재하는, 리튬을 인터칼레이팅할 수 있는 흑연질 탄소;

[0217] - 리튬 금속;

[0218] - 특히 US 6203944호(3M Innovative Properties Co.) 및 WO 2000/03444호(Minnesota Mining & Manufacturing Co.)에 기재된 것들을 포함하는 리튬 합금 조성물;

[0219] - 일반적으로 화학식 $Li_4Ti_5O_{12}$로 표시되는 리튬 티타네이트: 이러한 화합물은 이동성 이온, 즉 Li^+를 흡수할 때 물리적 팽창 수준이 낮은 "제로-변형률" 삽입 재료로서 일반적으로 간주됨;

[0220] - Li/Si 비가 높은 리튬 규화물로 일반적으로 알려진, 리튬-규소 합금, 특히 화학식 $Li_{4.4}Si$의 리튬 규화물;

[0221] - 화학식 $Li_{4.4}Ge$의 결정상을 포함하는 리튬-게르마늄 합금;

[0222] - 규소; 및

[0223] - 규소-탄소 복합재.

[0224] 일 실시 형태에서, 애노드는 애노드 전기 활성 재료로서 규소 또는 규소-탄소 복합재를 포함한다.

[0225] 본 발명의 배터리는 리튬-이온 배터리, 리튬 황 배터리, 및 리튬 공기 배터리를 포함하는 리튬 2차 배터리, 및 나트륨 2차 배터리, 예컨대 나트륨 이온 배터리, 및 나트륨 황 배터리, 특히 리튬-이온 배터리일 수 있다. 본 발명에서, 높은 충전 컷-오프 전압을 갖는 배터리는 바람직하게는 2차 배터리, 특히 2차 리튬-이온 배터리이다.

[0226] 용어 "분리막"이란, 본원에서 전기화학 장치 내에서 반대 극성의 전극들을 전기적으로 및 물리적으로 분리하고

전극들 사이에서 흐르는 이온이 투과할 수 있는 단층 또는 다층 중합체성 부직 셀룰로오스 또는 세라믹 재료/필름을 나타내도록 의도된다.

[0227] 본 발명에서, 분리막은 전기화학 장치의 분리막에 일반적으로 사용되는 임의의 다공성 기판일 수 있다.

[0228] 일 실시 형태에서, 분리막은 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 술피드, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르 술폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 술피드, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 또는 이들의 혼합물 (선택적으로 무기 나노입자로 코팅됨)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 재료를 포함하는 다공성 중합체 재료이다.

[0229] 무기 나노입자의 비제한적인 예에는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, 및 ZrO_2가 포함된다.

[0230] 특정 일 실시 형태에서, 분리막은 SiO_2로 코팅된 폴리에스테르 필름이다.

[0231] 다른 특정 실시 형태에서, 분리막은 Al_2O_3로 코팅된 폴리에스테르 필름이다.

[0232] 다른 특정 실시 형태에서, 분리막은 폴리비닐리덴 디플루오라이드 (PVDF)로 코팅된 다공성 중합체 재료이다

[0233] 본원에 참조로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 만들 수 있을 정도로 본 출원의 설명과 상충되는 경우, 본 설명이 우선할 것이다.

[0234] 본 발명을 이제 하기 실시예를 참조하여 더 자세히 설명할 것이며, 그 목적은 단지 예시일 뿐이며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0235] **실시예**

[0236] **원료**

[0237] - BP160: Solvay 내부에서 합성된, 비점이 약 160℃인, $C_6F_8H_6O_2$ (CF_2HCF_2-O-CH_2CH_2-O-CF_2CF_2H)의 플루오르화된 디-에테르

[0238] - BP120: Solvay 내부에서 합성된, 비점이 약 120℃인, $C_6F_{10}H_4O_2$를 포함하는 혼합물로서의 플루오르화된 디-에테르

[0239] - FC4: Appolo Scientific로부터 구매가능한 CF_3-O-CH_2CH_2-O-CF_3의 C4 플루오르화된 디-에테르

[0240] - TTE: SynQuest로부터 구매가능한, 비점이 약 93℃인, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르의 단일 화합물로서의 플루오르화된 모노-에테르

[0241] - DFEA: Solvay 내부에서 합성된, CH_3-C(O)O-CH_2CF_2H의 플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르

[0242] - PC: Enchem으로부터 구매가능한 프로필렌 카르보네이트

[0243] - FEC: Enchem으로부터 구매가능한 플루오로에틸렌 카르보네이트

[0244] - DMC: Enchem으로부터 구매가능한 디메틸 카르보네이트

[0245] - LiBOB: Enchem으로부터 구매가능한 리튬 비스(옥살라토)보레이트

[0246] - MA: Enchem으로부터 구매가능한 말레산 무수물

[0247] - TMSPa: Aldrich로부터 구매가능한 트리스(트리메틸실릴)포스페이트

[0248] - Li 염: Enchem으로부터 구매가능한 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$)

[0249] - 파우치 전지: Lifun으로부터 구매가능한 NCM811/AG (인공 흑연)-575166.

[0250] **A/ 액체 전해질의 제형:**

[0251] 실시예 E1 및 E2와 비교예 CE1 내지 CE3을 위해 액체 전해질을 제조하였다. 그 성분들이 하기 표 1에 요약되어 있다:

[0252] [표 1]

	플루오르화된 (디)에테르	플루오르화된 비환형 카르복실산 에스테르	유기 카르보네이트	첨가제(들)
E1	BP160 (30)*	DFEA (45)*	FEC/PC (4/21)*	LiBOB/MA (0.85/0.5)**
E2	BP120 (30)*	DFEA (45)*	FEC/PC (4/21)*	LiBOB/MA (0.85/0.5)**
CE1	FC4 (30)*	DFEA (45)*	FEC/PC (4/21)*	LiBOB/MA (0.85/0.5)**
CE2	-	DFEA (75)*	FEC/PC (4/21)*	LiBOB/MA (0.85/0.5)**
CE3	TTE (30)*	-	FEC/DMC (25/45)*	TMSPa (2)**

* 액체 전해질의 총 중량에 대한 wt%

[0253] ** 100 wt%의 액체 전해질에 대한 wt%

[0254] E1의 액체 전해질을 제조할 때, DFEA 및 BP160을 먼저 혼합한 다음 FEC 및 PC를 교반 하에 첨가하였다. 후속하여, 0.85 wt%의 LiBOB를 글로브 박스 내에서 자석 교반기를 사용하여 용액이 투명해질 때까지 혼합하였다. 후속하여 1M의 $LiPF_6$을 첨가하였다. 용액이 투명해진 후에, 용액에 마지막으로 0.5 wt%의 MA를 첨가하였다.

[0255] BP160 대신에 BP120을 사용한 점을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 E2의 액체 전해질을 제조하였다.

[0256] BP160 대신에 FC4를 사용한 점을 제외하고는, E1과 동일한 방식으로 CE1의 액체 전해질을 제조하였다.

[0257] CE2의 액체 전해질을 제조할 때, FEC 및 PC를 DFEA에 첨가하고 0.85 wt%의 LiBOB를 용액이 투명해질 때까지 교반 하에 함께 혼합하였다. 이어서 1M의 $LiPF_6$을 용액에 용해시켰다. 용액이 투명해진 후에, 용액에 후속하여 0.5 wt%의 MA를 첨가하였다.

[0258] DMC와 TTE를 먼저 혼합한 후에, 교반 하에 FEC를 혼합하여 CE3의 액체 전해질을 제조하였다. 용액이 투명해질 때까지 1M의 $LiPF_6$를 용액에 용해시켰다. 후속하여 2 wt%의 TMSPa를 용액에 첨가하였다.

[0259] **B/ 파우치 전지 제조**

[0260] 사용 전에, 파우치 전지를 히트 시일 아래에서 절단하고 진공 하에 55℃에서 96시간 동안 건조시켜 임의의 과도한 수분을 제거하였다. 건조 후에, 전지에 3.077 ml의 전해질 용액을 채우고, 진공 밀봉기를 사용하여 -95kPa 압력으로 밀봉하였다. 그 후에, 전지를 25℃에서 24시간 동안 유지하였다. 이어서 전지를 Maccor 4000 시리즈 사이클러(cycler)에 연결하여 전지를 C/10로 3시간 동안 충전함으로써 SEI 형성을 수행하였다. 이어서 전지를 연속적으로 24시간 동안 25℃ 및 60℃에서 유지하였다. 이어서 파우치를 절단하여 개봉함으로써 전지를 탈기시키고 진공 밀봉기를 사용하여 재밀봉하였다. 전지를 25℃에서 3.0 내지 4.35V에서 사이클링하였다. 전지를 C/2의 비율로 3 사이클 동안 충전 및 방전하였다.

[0261] **C/ 전지 평가 절차**

[0262] - 25℃에서의 사이클링: 전지를 25 ± 0.1℃에서 유지하고 3.0 내지 4.2V에서 1C 충전 / 2C 방전으로 사이클링하였다.

[0263] - 45℃에서의 사이클링: 전지를 45 ± 0.1℃에서 유지하고 3.0 내지 4.2V에서 1C 충전 / 2C 방전으로 사이클링하였다.

[0264] - 저장 테스트: 전지를 4.2 V까지 충전하고 저장 테스트를 위해 열 챔버로 옮겼다. 전지의 두께를 4주 동안 매주 측정하였고 마지막 4주에 용량 유지율, 회복률(recovery) 및 DC-IR 변화를 측정하였다.

[0265] **D/ 결과**

[0266] 실온(25℃) 및 고온(45℃)에서 액체 전해질 E1 및 E2와 CE1 내지 CE3의 사이클 유지율이 하기 표 2 및 각각 도 1 및 도 2에 나타나 있다. CE1의 사이클링은 여전히 진행 중이다.

[0267] [표 2]

[0268]

사이클 유지	90% (25℃)	95% (25℃)	80% (45℃)	90% (45℃)
E1	886 사이클	490 사이클	919 사이클	370 사이클
E2	895 사이클	469 사이클	935 사이클	357 사이클
CE1	-	190 사이클	-	90 사이클
CE2	788 사이클	410 사이클	716 사이클	236 사이클
CE3	420 사이클	135 사이클	405 사이클	241 사이클

[0269] 본 발명에 따른 액체 전해질 E1 및 E2는 25℃ 및 45℃ 둘 모두에서 CE2 및 CE3보다 훨씬 더 높은 우수한 사이클링 성능을 나타낸다. 특히, CE1, 즉 BP160 (또는 BP120) 대신에 CF_3-O-CH_2CH_2-O-CF_3 ($C_4F_6H_4O_2$)의 C4 플루오르화된 디에테르를 함유하는 액체 전해질은 E1보다 불량한 사이클 유지율 (25℃에서 95%)을 나타내었다. 또한, E1의 사이클 유지율 (45℃에서 90%)은 370 사이클인 반면, CE1의 사이클 유지율은 90 사이클이었다.

[0270] 더욱이, E1 및 E2와 CE1 내지 CE3의 60℃에서 저장 후 저장 스웰링 성능 (초기와 60℃에서 4주 저장 후 사이의 두께 차이)은 하기 표 3에 두께 증가율 (% 단위)이 나타나 있고 도 3에 두께 변화(mm 단위)가 나타나 있다.

[0271] [표 3]

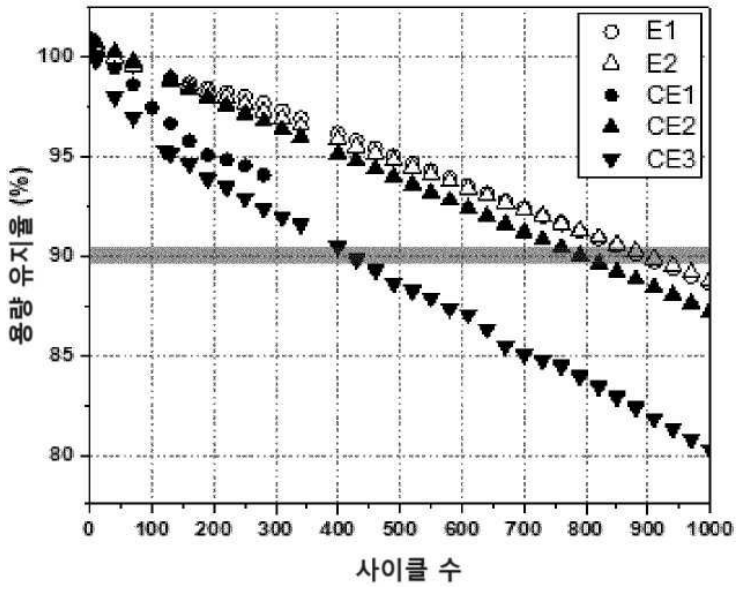
[0272]

	60℃에서 4 주 후 두께 증가율
E1	168.7%
E2	195.8%
CE1	212.6%
CE2	237.1%
CE3	216.5%

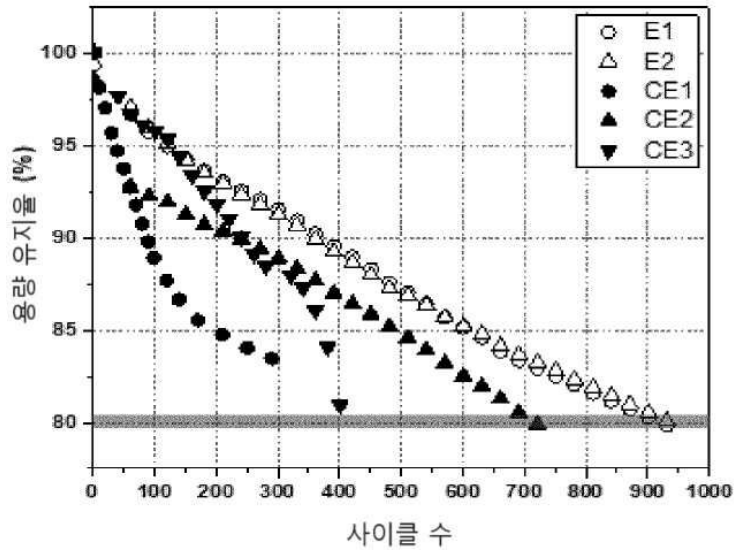
[0273] 본 발명의 E1 및 E2에 따른 액체 전해질은 CE1 내지 CE3의 액체 전해질보다 더 높은 용량 유지율 및 더 낮은 스웰링을 제공한다는 것이 명백하게 입증되었다.

도면

도면1


E1
E2
CE1
CE2
CE3
용량 유지율 (%)
사이클 수
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

도면2


E1
E2
CE1
CE2
CE3
용량 유지율 (%)
사이클 수
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

도면3

