(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157931
(43) 공개일자 2023년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7018418
(22) 출원일자(국제) 2021년10월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/055569
(87) 국제공개번호 WO 2022/098503
국제공개일자 2022년05월12일
(30) 우선권주장
63/109,575 2020년11월04일 미국(US)

(71) 출원인
노보닉스 배터리 테크놀로지 솔루션즈 인크.
캐나다 노바 스코티아 비3비 1엔9 다트머스 시몬즈 디알 110
(72) 발명자
글레이지어, 스티븐 로렌스
비3피 1에이치5 캐나다, 노바 스코티아, 핼리팩스, 104 리온스 에비
후앙, 야동
비3엠 0엘5 캐나다, 노바 스코티아, 핼리팩스, 341 스타보드 드라이브
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박종한

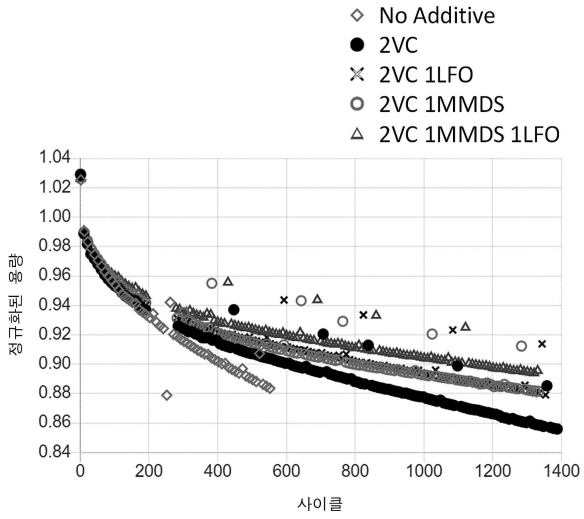
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **비수성 배터리 전해질용 첨가제 혼합물**

(57) 요 약

개선된 성능, 특히 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리에서 개선된 수명(사이클 수명 및 안정성)을 제공하는 비수성 배터리 전해질용 첨가제 혼합물들이 발견되었다. 배터리 전해질은 비닐렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트의 첨가제 용매, 메틸렌 메탄 디설포네이트 또는 에틸렌 설페이트의 황 함유 화합물, 및 리튬 디플루오로포스페이트를 포함하는 10 중량% 미만의 첨가제 혼합물을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
번즈, 존 크리스토퍼
비3엘 3에스5 캐나다, 노바 스코티아, 핼리팩스, 2723 조지 도피니 에비
맥아더, 마크 앨버트
비2더블유 6씨2 캐나다, 노바 스코티아, 핼리팩스, 레이크 룬, 456 몬터뷰 로드
브룸, 케네스 조지
비3제트 2지5 캐나다, 노바 스코티아, 핼리팩스, 마가렛즈 베이, 헤드 오브 에스티, 216 파클리 디알

명 세 서

청구범위

청구항 1

비수성 배터리 전해질(non-aqueous battery electrolyte)에 있어서,

1차 리튬 염, 1차 비수성 용매, 및 10 중량% 미만의 첨가제 혼합물을 포함하고,

상기 첨가제 혼합물은:

비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제 용매;

메틸렌 메탄 디설포네이트(methylene methane disulfonate) 및 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 황 함유 화합물; 및

리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1차 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 및 메틸 아세테이트(methyl acetate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1차 리튬 염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalate) borate), 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 1차 용매는 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 및 디메틸 카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 1차 리튬 염은 $LiPF_6$인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 1차 비수성 용매는 상기 첨가제 용매와 다르고, 상기 1차 리튬 염은 리튬 디플루오로포스페이트와 다른 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해질은 0.1 중량% 내지 5 중량%의 상기 첨가제 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해질은 0.1 중량% 내지 3 중량%의 상기 황 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전해질은 0.1 중량% 내지 5 중량%의 상기 리튬 디플루오로포스페이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전해질은 0 중량% 내지 2 중량%의 술톤(sultone) 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 술톤 화합물은 1,3-프로펜 술톤(1,3-propene sultone)인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 12

양극 전극, 음극 전극, 및 제1항의 상기 비수성 배터리 전해질을 포함하는 고전압 충전식 리튬 이온 배터리.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양극 전극은 0 Â x, y ≤ 2, 2 ≤ z ≤ 4인 화학식 $Li_xM_yO_z$를 갖는 화합물을 포함하고, M은 다음 원소들 Ni, Al, Mn, Co, Fe, P, Mg, Ti, Zr, Ga, Cr, Ru 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 양극 전극은 약 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 화학량론을 갖는 리튬 니켈 망간 코발트 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 배터리의 최대 작동 전압 한계는 4.2 V 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 음극 전극은 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 17

고전압 충전식 리튬 이온 배터리의 사이클 수명 및 안정성을 향상시키는 방법에 있어서, 상기 리튬 이온 배터리는 양극 전극, 음극 전극, 및 비수성 배터리 전해질(non-aqueous battery electrolyte)을 포함하고, 상기 전해질은 1차 리튬 염, 1차 비수성 용매를 포함하고, 상기 방법은 10 중량% 미만의 첨가제 혼합물을 상기 전해질에

포함시키고,

상기 첨가제 혼합물은:

상기 첨가제 혼합물은:

비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제 용매;

메틸렌 메탄 디설포네이트(methylene methane disulfonate) 및 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 황 함유 화합물; 및

리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 배터리 전해질, 특히 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리의 전해질에 사용하기 위한 첨가제 혼합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온(Li-ion) 배터리와 같은 충전식 고에너지 밀도 배터리의 개발은 기술적으로 매우 중요하다. 기존의 리튬 이온 배터리는 현재 수년 동안 수많은 상업적 응용 분야에서 실질적으로 사용되고 있다. 이러한 배터리는 각각의 캐소드 및 애노드 전극들의 각각에 대하여 하나 이상의 리튬 삽입 화합물을 사용한다. 배터리 방전 시, 리튬은 음극재(anode material)에서 나와서 양극재(cathode material)로 들어간다. 충전 시, 상기 프로세스는 반대로 진행된다. 리튬이 하나의 전극으로부터 제거되고 다른 전극으로 삽입됨에 따라 두 전극들 사이의 전압 차이가 배터리의 전체 전압을 결정한다. 기생 반응으로 인한 리튬의 상당한 손실 없이 또는 다른 실패 없이 이것이 달성될 수 있는 횟수는 배터리의 수명을 제한한다.

[0003] 전형적으로, 리튬 이온 배터리에서, 하나 이상의 리튬 전이 금속 산화물들이 양극재로 사용되는 반면, 하나 이상의 탄소질 물질들(예를 들어 흑연)이 음극재로 사용된다. 또한, 리튬 염 또는 염들과 비수성 용매들의 블렌드(blend)를 포함하는 적절한 비수성 전해질(non-aqueous electrolyte)이 사용된다. 이러한 전해질은 전해질과의 추가 반응을 방지하면서 바람직한 후속 이온 수송을 가능하게 하는 안정된 고체 전해질 계면(SEI: solid electrolyte interface) 층을 음극 상에 생성하기 위해 음극의 제1 리튬화 동안 리튬과 유리하게 반응해야 한다. 또한, 적절한 전해질은 리튬에 대한 높은 이온 전도도, 양극에서의 높은 열적 및 전기화학적 안정성 등을 비롯한 많은 다른 특성들을 갖는 것이 바람직하다. 상업적 용도에 적합한 용매는 전형적으로 원하는 SEI 층을 생성하기 위해 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)를 함유하며 또한 다른 바람직한 특성들을 제공하기 위해 다른 카보네이트 용매를 비롯한 다른 적합한 비수성 용매와 혼합된다(blended). 다양한 리튬 염들 또는 염 혼합물들이 상업용 제품에 사용될 수 있다.

[0004] 오늘날의 리튬 이온 배터리는 일반적으로 다양한 응용 분야에서 잘 작동하지만, 셀 용량 및 수명과 같은 항목들에서 개선을 이루는 것이 여전히 바람직하다. 그러나, 셀 용량을 개선하는 것은 예를 들어 고전압 양극재를 사용하고/하거나 더 높은 전압에서 배터리를 작동함으로써 달성될 수 있지만, 이러한 접근법은 일반적으로 수명에 악영향을 미친다. 이는 전압이 높을수록 일반적으로 전해질 분해율이 증가하기 때문이다. 이러한 트레이드오프는 일반적으로 더 나은 배터리 제품을 개발할 때 부딪히게 된다.

[0005] 다른 부분에 용납할 수 없는 영향을 미치지 않으면서 어떤 측면에서든 배터리 성능을 개선하는 데 사용되는 일반적인 접근법은 전해질 첨가제를 사용하는 것이다. 원칙적으로 특정 첨가제 또는 첨가제 혼합물을 사용하여 원하는 배터리 특성을 향상시키거나 원하지 않는 특성을 감소시킬 수 있다. 이와 관련하여 많은 연구들이 수년에 걸쳐 수행되었으며 가능하고 적합한 전해질 첨가제로서 수많은 화학 종들과 이들의 조합들이 확인되고 테스트되었다.

[0006] 예를 들어, US20180102570은 디설포네이트(disulfonate) 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법을 개시한다. 실시예에서, 플루오로-에틸렌 카보네이트(FEC: fluoro-ethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC: vinylethylene carbonate), 포스핀(phosphine) 화합물(예를 들어, 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine)), 포스파이트(phosphite) 화합물, 포스페이트(phosphate)

화합물, 프로판 술톤(PS: propane sultone), 또는 이들의 조합은 전지의 비수성 용매에 추가로 포함될 수 있다. 또한, 예들에서 사용된 전해질은 MMDS 및 LiDFOB 및 LiFSI 염들을 포함하였다. 이러한 전해질은 사이클링 동안 임피던스 증가를 낮추는 것으로 밝혀졌지만, 더 나은 수명으로 이어지지는 않았다.

[0007] 또한, WO2019025980은 리튬 염, 제1 비수성 용매, 및 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)의 제1 작용성 첨가제 및 플루오로 에틸렌 카보네이트(fluoro ethylene carbonate) 또는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate)의 제2 작용성 첨가제를 포함하는 첨가제 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 비수성 전해질을 개시한다. 리튬 이온 배터리는 음극, 마이크로미터 크기의 입자들을 갖는 NMC를 포함하는 양극, 제1 비수성 용매에 용해된 리튬 이온들을 갖는 비수성 전해질, 및 플루오로 에틸렌 카보네이트 또는 비닐렌 카보네이트의 제1 작용성 첨가제 및 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드(1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxide), 다른 황 함유 첨가제 또는 리튬 디플루오로포스페이트의 제2 작용성 첨가제를 갖는 첨가제 혼합물을 포함한다.

[0008] 또한, WO2018198742는 리튬 니켈 복합 산화물을 함유한 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 개시하고 있다. 분자 내에 적어도 2개의 술포닐기들을 함유한 환형 술폰산 에스테르 및 분자 내에 하나의 술포닐기만을 함유하고 또한 PM3법에 의해 계산된 최고 점유 분자 오비탈의 에너지 준위가 -11.2eV 이하인 화합물이 전해질에 사용된다. 또한, 이러한 전지를 충전함으로써 양극 활물질 표면의 적어도 일부에 황 원자를 포함하는 피막이 형성된다.

[0009] 또한, US20170301952의 개시 내용은 전해질 및 그 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 여기서 전해질은 리튬 염, 유기 용매, 및 첨가제 A, 첨가제 B 그리고 첨가제 C와 첨가제 D 중 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 포함한다. 이때, 첨가제 A는 사이클릭 술톤(cyclic sultone)이고; 첨가제 B는 사이클릭 설페이트(cyclic sulfate)이고; 첨가제 C는 실란 포스페이트(silane phosphate) 화합물 및/또는 실란 보레이트(silane borate) 화합물이고; 첨가제 D는 플루오로-포스페이트(fluoro-phosphate) 염이다. 배터리는 첨가제의 시너지 효과로 인해 고온에서 낮은 가스 생성, 높은 용량 유지율 및 저온에서 높은 출력을 가진다.

[0010] 소량의 MA 첨가제를 첨가하는 것이 충전율 및 저온 성능을 증가시키는 방법이라는 것은 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 우수한 저온 성능을 갖는 유기 용매, 전해질 및 리튬 이온 전지에 관한 US6492064에 개시되어 있다. 그러나, MA는 고전압에서 매우 반응성이 높으며 높은 반응성으로 인해 수명 성능을 저하시킨다. 따라서, 작동되려면 추가 첨가제가 필요하다. 또한, 매우 소량의 황 첨가제를 첨가하면 고전압에서 배터리 성능에 도움이 된다는 것이 당업계에 일반적으로 알려져 있다. 특히, DTD와 같은 황 첨가제는 예를 들어 US20190036171에 개시된 바와 같이 MA가 존재할 때 성능을 향상시키는 것으로 나타났다.

[0011] 또한, 본질적으로 용매 VC 및 FEC가 리튬 2차 전지 적용에서 기능적으로 교환 가능하다는 것이 당업계에 일반적으로 알려져 있고 받아들여진다. 이는 예를 들어 리튬 염, 제1 비수성 용매, 및 리튬 디플루오로포스페이트의 제1 작용성 첨가제 및 플루오로 에틸렌 카보네이트 또는 비닐렌 카보네이트의 제2 작용성 첨가제를 포함하는 첨가제 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 비수성 전해질을 개시하는 WO2019025980에 설명되어 있다. 리튬 이온 배터리는 음극, 마이크로미터 크기의 입자를 갖는 NMC를 포함하는 양극, 제1 비수성 용매에 용해된 리튬 이온들을 갖는 비수성 전해질, 및 플루오로 에틸렌 카보네이트 또는 비닐렌 카보네이트의 제1 작용성 첨가제 및 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드, 다른 황 함유 첨가제 또는 리튬 디플루오로포스페이트의 제2 작용성 첨가제를 갖는 첨가제 혼합물을 포함한다. 특히, WO2019025980의 예들은 VC 또는 FEC의 사용을 수반하며 이들로부터 획득된 결과에서 이들이 기본적으로 상호 교환 가능하다는 것이 명백하다.

[0012] 충전식 배터리를 개선하기 위한 지속적이고 실질적인 전 세계적 노력에도 불구하고, 모든 영역들에서 여전히 더 많은 개선이 필요하다. 본 발명은 이러한 요구를 해결하고 아래에 개시된 추가적인 이점들을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0013] 특정 첨가제 혼합물을 포함하는 전해질은 비수성 배터리에서, 특히 충전식 리튬 이온 배터리에서 성능을 개선하는 것으로, 특히 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리(예: 최대 작동 전압 한계가 4.2 V 이상인 배터리)에서 수명을 개선하는 것으로 밝혀졌다.

[0014] 구체적으로, 본 발명의 비수성 배터리 전해질(non-aqueous battery electrolyte)은 1차 리튬 염, 1차 비수성 용매, 및 10 중량% 미만의 첨가제 혼합물을 포함한다. 상기 첨가제 혼합물은: 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제 용매, 메틸렌 메탄 디설포네이트(methylene methane disulfonate) 및 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 황 함유 화합물, 및 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 1차 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 및 메틸 아세테이트(methyl acetate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 포함한다. 상기 1차 리튬 염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalate) borate), 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 염을 포함한다.

[0016] 본 발명의 실시예에서, 상기 1차 용매는 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 및 디메틸 카보네이트를 포함한다. 또한, 본 발명의 실시예에서, 상기 1차 리튬 염은 $LiPF_6$이다. 또한, 본 발명의 실시예에서, 상기 1차 비수성 용매는 상기 첨가제 용매와 다르고, 상기 1차 리튬 염은 리튬 디플루오로포스페이트와 다르다.

[0017] 가장 일반적으로, 상기 전해질은 10 중량% 미만의 상기 첨가제 혼합물을 포함한다. 여기에서, 상기 전해질은 0.1 중량% 내지 5 중량%의 상기 첨가제 용매, 0.1 중량% 내지 3 중량%의 상기 황 함유 화합물, 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 상기 리튬 디플루오로포스페이트를 포함한다. 상기 전해질은 1,3-프로펜 술톤(1,3-propene sultone)과 같은 0 중량% 내지 2 중량%의 술톤(sultone) 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 개선된 비수성 배터리 전해질은 특히 고전압 충전식 리튬 이온 배터리에 사용하기에 유리하며, 상기 리튬 이온 배터리는 본 발명의 상기 비수성 배터리 전해질과 함께 양극 전극 및 음극 전극을 포함한다. 이와 관련하여, 대표적인 고전압 충전식 리튬 이온 배터리는 상기 양극 전극이, 약 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 화학량론을 갖는 리튬 니켈 망간 코발트 산화물과 같은, $0 \hat{A} x, y \leq 2, 2 \leq z \leq 4$인 화학식 $Li_xM_yO_z$를 갖는 화합물을 포함하고 M이 다음 원소들 Ni, Al, Mn, Co, Fe, P, Mg, Ti, Zr, Ga, Cr, Ru 중 하나 이상을 포함하는 배터리이다. 또한, 상기 양극 전극은 선택적으로 표면 코팅을 포함할 수 있다. 또한, 이와 관련하여, 대표적인 고전압 충전식 리튬 이온 배터리는 음극 전극이 흑연을 포함하는 배터리이다.

[0019] 또한, 본 발명은 고전압 충전식 리튬 이온 배터리의 사이클 수명 및 안정성을 향상시키는 방법을 포함한다. 이와 관련하여, 관련된 배터리는 양극 전극, 음극 전극, 및 1차 리튬 염과 1차 비수성 용매를 포함하는 비수성 배터리 전해질을 포함한다. 상기 방법은 10 중량% 미만의 첨가제 혼합물을 상기 전해질에 포함시킨다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 예들 중 실험예 1의 LTC 테스트 동안 대표 셀의 사이클 수에 대한 정규화된 용량을 도시한다.

도 2는 예들 중 실험예 1의 LTC 테스트 동안 대표 셀의 사이클 수에 대한 델타 V를 도시한다.

도 3a 및 도 3b는 예들 중 실험예 1의 LTC 테스트 동안 각각의 전해질에서 LFO가 없는 대표 셀과 LFO가 있는 셀의 사이클 수에 대한 정규화된 용량을 도시한다.

도 4a 및 도 4b는 예들 중 실험예 1의 LTC 테스트 동안 각각 전해질에서 LFO가 없는 대표 셀과 LFO가 있는 셀의 사이클 수에 대한 델타 V를 도시한다.

도 5는 예들에서 대표 셀에 대한 저장 테스트 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 "포함하다", "포함하는" 등의 용어는 개방적이고 포괄적인 의미로 해석되어야 한다. 단수의 형태로 기재된 단어는 적어도 하나를 의미하는 것으로 간주되어야 하며 오직 하나만으로 제한되지 않는다.

[0022] 또한, 본 명세서 전체에 걸쳐 다음 정의들이 적용된다:

[0023] "리튬 이온 배터리"라는 용어는 개별 리튬 이온 셀 또는 이러한 셀들이 직렬 및/또는 병렬 배열로 상호 연결된 어레이를 모두 의미한다. 셀 각각은 리튬 이온이 가역적으로 삽입 및 제거될 수 있는 음극 및 양극 전극 물질들을 포함한다.

[0024] "음극(anode)"이라는 용어는 알칼리 금속 이온 배터리가 방전될 때 산화가 일어나는 전극을 의미한다. 리튬 이온 배터리에서, 음극은 방전 중에 탈리튬화되고 충전 중에 리튬화되는 전극이다.

[0025] "양극(cathode)"이라는 용어는 알칼리 금속 이온 배터리가 방전될 때 환원이 일어나는 전극을 의미한다. 리튬 이온 배터리에서, 양극은 방전 중에 리튬화되고 충전 중에 탈리튬화되는 전극이다.

[0026] 정량적 맥락에서, "약"이라는 용어는 최대 플러스 10% 및 최저 마이너스 10%의 범위로 해석되어야 한다.

[0027] 본 발명에서, 적어도 하나의 (일차) 리튬 염 및 적어도 하나의 (일차) 비수성 용매를 포함하는 비수성 배터리 전해질에 사용하기에 이점이 있는 특정 첨가제 혼합물들이 확인되었다. 첨가제 혼합물들은 이러한 전해질에서 10 중량% 미만의 양으로 사용되며 이들은 충전식 리튬 배터리(예를 들어 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리)에 사용하기에 특히 적합하다. 수명 상의 이점, 특히 사이클 수명 및 안정성과 관련하여 이점을 얻을 수 있다. 첨가제 혼합물들은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 첨가제 용매, 메틸렌 메탄 디설포네이트(methylene methane disulfonate) 및 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 황 함유 화합물, 및 리튬 디플루오로포스페이트(lithium difluorophosphate)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 대표적인 실시예에서, 전해질의 1차 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 또는 메틸 아세테이트(methyl acetate) 중 하나이다. 그러나 일반적으로, 전해질은 이들 용매들 및/또는 다른 용매들의 블렌드(blend)를 포함한다. 아래의 예들에 나타나는 예시적인 실시예들에서, 전해질은 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 및 디메틸 카보네이트의 혼합물을 포함한다. 전해질의 1차 리튬 염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalate) borate), 또는 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate) 중 하나이다. 아래의 예들에 나타나는 예시적인 실시예들에서, 전해질은 $LiPF_6$ 염을 포함한다. 그럼에도, 전해질은 하나보다 많은 그러한 염을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 전해질에 사용하기에 적합한 첨가제 혼합물들은 비닐렌 카보네이트 및/또는 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함한다. 명확히 하기 위해, 전해질의 1차 비수성 용매는 첨가제 용매와 다르며, 비닐렌 카보네이트도 플루오로에틸렌 카보네이트도 아니다. 또한, 다시 명확하게 하기 위해, 1차 리튬 염은 리튬 디플루오로포스페이트와 다르다.

[0030] 본 발명의 첨가제 혼합물들의 전술한 성분들이 선행 기술에서 단독으로 또는 더 작은 하위 조합들로 사용되는 것이 제안되었을 수 있지만, 각각의 사용은 바람직하지 않은 결점 또는 단점을 초래한다. 그러나 본 발명자들은 현재의 성분 선택이 종래 기술의 첨가제 혼합물들에서 발견되는 용납할 수 없는 트레이트오프 없이 뜻밖의 성능상 이점을 제공한다는 것을 발견하였다.

[0031] 특히, 전해질이 0.1 내지 5 중량%의 첨가제 용매, 0.1 내지 3 중량%의 황 함유 화합물, 및 0.1 내지 5 중량%의 리튬 디플루오로포스페이트를 포함하는 실시예들은 발명의 이득을 제공할 수 있다. 또한, 추가적인 유익한 결과를 얻기 위해 첨가제 혼합물은 0 내지 2 중량%의 양으로 술톤 화합물(예를 들어, 1,3-프로펜 술톤(1,3-propene sultone))을 선택적으로 함유할 수 있다.

[0032] 충전식 배터리(일반적으로 그리고 구체적으로 리튬 이온 배터리)에서 사용될 수 있는 성분들에 대하여 요즈음 이용할 수 있는 수많은 선택들이 있으며 이들은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 또한, 통상의 기술자에게 잘 알려진 제조 방법들과 함께 이러한 배터리(동전형, 원통형, 및 프리즘형 실시예들을 비롯하여)에 대하여 이용 가능한 수많은 구조들 또는 설계들이 있다. 본 발명과 아래의 예들에 기초하여, 통상의 기술자는 이러한 비수성 충전식 배터리에서 소정의 적용에 적합하도록 본 발명의 첨가제 혼합물에 사용되는 성분의 유형 및 양에 대하여 적절히 선택할 수 있을 것이다.

[0033] 본 발명의 전해질은 충전식 리튬 이온 배터리에서 우수한 성능 이점을 제공하는 것으로 입증되었다. 일반적으로, 이러한 배터리는 양극 전극, 음극 전극, 및 비수성 배터리 전해질을 포함하며, 전극들은 모두 리튬 삽입 화합물들이고 전해질은 일반적으로 전술한 바와 같이 비수성 전해질을 포함한다. 전형적인 양극 전극 물질

은 0 Â x, y ≤ 2, 2 ≤ z ≤ 4인 화학식 $Li_xM_yO_z$를 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하고, M은 다음 원소들 중 하나 이상을 포함한다: Ni, Al, Mn, Co, Fe, P, Mg, Ti, Zr, Ga, Cr, Ru. 선택적으로, 이들 양극 물질들은 또한 통상의 기술자에게 알려진 기능적 이점을 얻기 위해 적용되는 표면 코팅을 가질 수 있다. 전형적인 음극 전극 물질은 탄소질 화합물, 바람직하게는 흑연뿐만 아니라 코크스(cokes) 및 무질서 탄소(disordered carbons)를 포함한다.

[0034] 특히, 본 발명의 전해질은 고전압 양극(예를 들어 약 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 화학량론을 갖는 리튬 니켈 망간 코발트 산화물질들과 같은 니켈 함유 리튬 전이금속 산화물질들을 포함하는 양극)이 이러한 배터리에 사용될 때 직면하는 문제들을 해결하는 것으로 구체적으로 입증되었다. 이러한 배터리는 일반적으로 최대 작동 전압 제한이 4.2 V 이상인 것이 특징이다. 따라서 본 발명의 첨가제 혼합물의 사용은 수명을 개선하는 방법, 특히 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리의 사이클 수명 및 안정성을 개선하는 방법을 나타낸다. 본 발명의 첨가제 혼합물에서 성분의 현재 선택은 충전식 리튬 배터리의 다른 성능 측면에 대하여 심각하거나 허용할 수 없는 악영향 없이 이러한 개선을 예기치 않게 제공한다는 것이 실험적으로 밝혀졌다. 이는 VC를 포함하는 첨가제 혼합물에 대한 하기 예들에서 명확하게 입증되었다. 그리고 통상의 기술자에게 잘 알려진 바와 같이, FEC는 VC와 화학적으로 유사할 뿐만 아니라 다른 선행 기술 실시예들에서의 VC와 유사하게 수행하는 것으로 나타났다. 따라서, FEC가 본 발명에서 VC를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

[0035] 하기 예들은 본 발명의 특정 측면들을 예시하지만 어떤 식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 통상의 기술자는 고전압, 충전식 리튬 이온 배터리 이외의 배터리들 역시 본 발명의 전해질의 사용으로부터 특정한 이점을 누릴 수 있음을 쉽게 이해할 것이다.

[0036] **예들**

[0037] 준비 및 분석 방법들

[0038] 일련의 실험용 리튬 이온 배터리들을 다양한 전해질들을 사용하여 제조하고 테스트하여 본 발명의 전해질들 및 다른 종래의 또는 선행 기술의 전해질들로 얻은 성능 결과들을 확인하고 비교하였다. 모든 경우들에서, 사용된 배터리들은 상업용 재료를 사용하여 파일럿 생산 시설에서 사내에서 만든 개별 파우치 셀들이었다. 양극(cathode) 전극은 약 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(EASpring ME6SC)의 화학량론을 갖는 리튬 니켈 망간 코발트 산화물인 단결정 "NMC622"로 만들어졌으며 이는 19.4 ± 0.4 mg cm^{-2}의 하중으로 알루미늄 호일 기판에 코팅되고 3.3 ± 0.1 g cm^{-3}의 밀도로 압축되었다. 음극(anode) 전극은 인조 흑연(Kaijin AML400)으로 만들어졌으며 이는 12.4 ± 0.3 mg cm^{-2}의 하중으로 동박 기판에 코팅되고 1.55 ± 0.03 g cm^{-3}의 밀도로 압축되었다. 이러한 셀들은 1.08의 음극:양극 용량 비율로 4.4 V 동작에 균형을 이룬 ~300 mAh의 공칭 용량으로 제작되었다.

[0039] 테스트 전해질들은 아르곤이 채워진 글러브박스(MBraun)에서 혼합되었다. 모든 셀들의 전해질들은 에틸렌 카보네이트(EC: ethylene carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(EMC: ethyl methyl carbonate), 및 디메틸 카보네이트(DMC: dimethyl carbonate)가 25 중량%의 EC, 5 중량%의 EMC, 70 중량%의 DMC(이하 "25EC:5EMC:70DMC"로 지칭함)의 질량비로 구성된 용매 블렌드(Capchem)에 1.2 M $LiPF_6$(Soulbrain)를 함유하였다. 여기에 전체 전해질의 중량%에 따라 첨가제 혼합물들을 첨가하였는데, 이는 비닐렌 카보네이트(VC: vinylene carbonate, Capchem), 메틸렌 메탄 디설포네이트(MMDS: methylene methane disulfonate, TCI Chemicals), 1,3,2-디옥사티올란-2,2-디옥사이드(DTD: 1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxide, Capchem)로도 알려진 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), 및 리튬 디플루오로포스페이트(LFO: lithium difluorophosphate, Capchem)를 포함하였다. 여기에서, 셀들은 특정 셀에서 첨가제 성분들의 중량 백분율을 설명하는 약칭 이름에 따라 표시될 것이다(예: "2VC 1MMDS"는 2 중량%의 VC 및 1 중량%의 MMDS 첨가제 혼합물을 포함하는 1.2 M $LiPF_6$ 25EC:5EMC:70DMC 전해질을 사용하는 테스트 셀을 나타낸다). 일부 경우에, 특정 테스트 셀들은 20MA:80(25EC:5EMC:70DMC)의 질량비로 메틸 아세테이트(MA: methyl acetate, Capchem)를 포함하는 용매 블렌드를 함유하였다. 이러한 셀들은 그들의 약칭 이름에 "20MA"를 포함한다(예: "2VC1 MMDS 20MA"). 또한, 일부 경우에, 특정 테스트 셀들은 1% 미만의 첨가제 성분을 포함하였다. 이 경우, "05MMDS"는 0.5 중량%의 MMDS를 나타내며, "05DTD"는 0.5 중량%의 DTD를 나타낸다.

[0040] 전해질로 채우기 전에 셀들을 진공 오븐에서 밤새 90É로 건조하였다. 이후 피펫을 사용하여 1.20 ± 0.05 g 전해질로 건조실(< -55É 이슬점)에서 셀들을 채우고, 전극 스택에 갇힌 공기를 제거하고 전극을 적시기 위해 ~90

kPa에서 30초 동안 진공 상태에 두었다. 그런 다음 셀들을 진공 밀봉기(MSK-115, MTI Corporation)로 옮기고 165℃에서 5초 동안 밀봉하였다.

[0041] 이후 바닥에 장착된 후크가 있는 정밀 디지털 저울을 사용하여 물속에 떠 있는 각 셀의 질량을 측정하였다. 개방 회로 전압(OCV: open circuit voltage) 및 교류 전류 임피던스(ACR: alternating current impedance, 10 mA(< 300 mOhm) 또는 1 mA(< 30 hm)에서 1 kHz +/- 0.2 Hz)를 Hioki 3561 HiTester(Hioki)를 이용하여 측정하였다.

[0042] 그리고 금속 플레이트의 표면과 그 플레이트에 장착된 토글 클램프를 이용하는 금속 쐐기 사이에 각각 클램핑하여 각 셀에 약 20-30 psi의 기계적 압력을 가하였다.

[0043] 셀들은 Novonix 2A5V 고정밀 충전 시스템(Novonix) 또는 Neware BTS 4000 테스터(Neware)에 연결된 상태에서 40.0 ± 0.1℃ 테스트 챔버에서 컨디셔닝 프로토콜(conditioning protocol)을 거쳤다. 컨디셔닝 프로토콜은 다음 단계들로 순서대로 구성되었다: 1.5 V에서 24시간 정전압(CV: constant voltage) 유지, 4.3 V로 C/20 충전, 2.8 V로 C/20 방전, 4.3 V로 C/20 충전, 48 시간 OCV, 및 3.8 V로 C/20 방전. [통상적인 사용에 따라, 여기에서 C/20은 20시간 동안 셀의 전체 공칭 용량을 얻는 데 해당하는 충전 및 방전율을 나타낸다.]

[0044] 컨디셔닝 후, 물 속에 떠 있는 각 셀의 질량, 그들의 OCV 및 ACR을 다시 측정하였다. 컨디셔닝 전후의 수중 부유 질량의 차이는 아르키메데스 원리에 기초한 셀의 부피 변화와 동일하며, 컨디셔닝 동안 생성된 기체 부피로서 아래에 기록된다. 이어서 컨디셔닝 중에 생성된 이 기체를 방출하기 위해 건조실에서 셀들을 절단하고 전술한 바와 동일한 밀봉 절차를 이용하여 다시 한 번 밀봉하였다. 그런 다음 사이클링 테스트 후 기체 부피 계산을 위해 수중에서 셀의 무게를 다시 측정하였다. 이어서 셀들을 위에서와 같이 다시 고정하고 아래에서 자세히 설명되는 바와 같이 다양한 전기화학 테스트들을 거쳤다. 이러한 전기화학적 테스트들은 장기 사이클링(LTC: Long-term cycling), 고정밀 전기량 측정(HPC: High Precision Coulometry), 비율 테스트 사이클링(RTC: Rate Test Cycling), 및 저장 테스트(ST: Storage Testing)를 포함한다.

[0045] *장기 사이클링:*

[0046] LTC 테스트를 위한 셀들을 40.0 ± 0.1℃의 온도 챔버에 놓고 Neware BTS4000 사이클러에 연결하였다. 셀들은 다음 단계들을 포함하는 프로토콜을 거쳤다.

[0047] 1. 4.3 V로 C/20 충전

[0048] 2. 2.8 V로 C/20 방전

[0049] 3. 4.3 V로 C/20 충전

[0050] 4. 2.8 V로 C/20 방전

[0051] 5. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 정전압(CV)을 유지하면서 4.3 V로 C/5 충전

[0052] 6. 2.8 V로 C/2 방전

[0053] 7. 5~7 단계들 반복(50회)

[0054] 8. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 CV를 유지하면서 4.3 V로 C/5 충전

[0055] 9. 2 단계로 복귀(실험 종료까지)

[0056] *고정밀 전기량 측정:*

[0057] HPC 테스트를 위한 셀들을 40.0 ± 0.1℃의 온도 챔버에 놓고 Novonix 5V2A 고정밀 충전기에 연결하였다. 셀들은 다음 단계들을 포함하는 프로토콜을 거쳤다.

[0058] 1. 2.8 V로 C/10 방전

[0059] 2. 4.3 V로 C/10 충전

[0060] 3. 2.8 V로 C/10 방전

[0061] 4. 2 단계부터 반복(24회)

[0062] *비율 테스트 사이클링:*

[0063] RTC 테스트를 위한 셀들을 21.5 ± 0.5℃의 선반에 놓고 Neware BTS4000 사이클러에 연결하였다. 셀들은 다음 단계들을 포함하는 프로토콜을 거쳤다.

[0064] 1. 4.3 V로 C/20 충전

[0065] 2. 2.8 V로 C/20 방전

[0066] 3. 4.3 V로 C/20 충전

[0067] 4. 2.8 V로 C/20 방전

[0068] 5. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 CV를 유지하면서 4.3 V로 C/2 충전

[0069] 6. C/2 방전

[0070] 7. 5~6 단계들 반복(10회)

[0071] 8. 1~4 단계들 반복

[0072] 9. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 CV를 유지하면서 4.3 V로 1C 충전

[0073] 10. 1C 방전

[0074] 11. 9~10 단계들 반복(10회)

[0075] 12. 1~4 단계들 반복

[0076] 13. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 CV를 유지하면서 4.3 V로 2C 충전

[0077] 14. 2C 방전

[0078] 15. 13~14 단계들 반복(10회)

[0079] 16. 1~4 단계들 반복

[0080] 17. 전류가 C/20에 도달할 때까지 4.3 V에서 CV를 유지하면서 4.3 V로 3C 충전

[0081] 18. 3C 방전

[0082] 19. 17~18 단계들 반복(10회)

[0083] 20. 1~4 단계들 반복

[0084] *저장 테스트:*

[0085] ST 테스트를 위한 셀들을 40.0 ± 0.1℃의 온도 챔버에 놓고 Novonix 5V2A 고정밀 충전기에 연결하였다. 셀들은 다음 단계들을 포함하는 프로토콜을 거쳤다.

[0086] 1. 4.3 V로 C/20 충전

[0087] 2. 2.8 V로 C/20 방전

[0088] 3. 4.3 V로 C/20 충전

[0089] 4. 12시간 동안 4.3 V에서 CV

[0090] 5. 즉시 셀들을 60.0 ± 0.1℃ 온도 챔버로 이송

[0091] 6. OCV에서 500시간 동안 방치

[0092] 실험예 1:

[0093] *증분 첨가제 혼합물들의 성능(Performance of incremental additive mixtures)*

[0094] 첨가제가 없는 전해질(예: 25EC:5EMC:70DMC), 2VC, 2VC 1LFO, 2VC 1MMDS, 및 2VC 1MMDS 1LFO 전해질들을 포함하는 다양한 전해질들로 셀들을 만들고 테스트하였다. 또한, 2VC 1LFO 20MA, 2VC 1MMDS 20MA, 및 2VC 1MMDS 1LFO 20MA 전해질들을 포함하는 셀들을 만들고 테스트하였다. 셀들은 정의된 컨디셔닝 프로토콜에 이어 HPC, LTC, 및 RTC 테스트들을 거쳤다.

[0095] 표 1은 컨디셔닝 중 제1 사이클 쿨롱 효율 "FCCE"를 보여준다(즉, 제1 방전 용량을 제1 충전 용량으로 나눈 값). 더 높은 FCCE는 일반적으로 더 견고한 고체 전해질 계면 "SEI" 층이 형성되었음을 의미하며, 그 결과 음극, 양극, 또는 둘 모두에서 제1 사이클 동안 부반응이 더 적다. 도 1의 결과는 전해질에 각 첨가제를 추가하면 FCCE에 누적된 유익한 영향을 미친다는 것을 보여준다. 또한, 더 높은 FCCE는 셀이 유용한 수명 사이클 시작 시 더 많은 액세스 가능 용량으로 컨디셔닝을 완료한다는 것을 의미한다. 2VC 1MMDS 1LFO를 사용하면, MA가 전해질에 추가되는 경우를 포함하여 첨가제 혼합물들의 FCCE가 가장 높아진다. 이는 3원 첨가제 혼합물이 2VC 1MMDS 및 2VC 1LFO의 이원 조합보다 음극과 양극을 기생 반응으로부터 더 잘 보호함을 시사한다.

[0096] 표 1의 결과는 MMDS 및 LFO를 추가하면 2VC와 비교하여 컨디셔닝 동안 생성된 기체에 큰 영향을 미치지 않음을 보여주며, 2VC 1MMDS 1LFO 혼합물에 MMDS를 추가하면 2VC 1LFO에서 생성되는 과잉 기체를 억제함을 보여준다.

[0097] 또한, 표 1은 컨디셔닝 중 48시간 OCV 단계 동안의 전압 강하를 보여준다(단계 5). NMC 양극에서의 반응은 고전압(4.3V)에서 전해질 산화 반응으로 인해 셀 전압 강하를 초래한다. 더 작은 OCV 강하는 음극과 양극 상의 보다 견고한 SEI 층들로 인해 전해질 산화 정도가 낮음을 나타낸다. 일부 전해질 산화는 음극에서 반응의 반응 생성물이 전해질을 통해 이동하여 누화 반응을 일으킬 때 발생할 수 있다. 또한, OCV 전압 강하의 감소는 보다 강력한 음극 SEI가 형성되었음을 시사할 수 있다. VC를 사용하면 첨가물이 없는 셀에 비해 전압 강하가 크게 감소한다. 표 1의 결과는 MMDS가 VC와 쌍을 이룰 때 전압 강하를 더 낮출 수 있음을 보여준다. 그러나, VC에 또는 MMDS가 있는 VC에 LFO를 추가하면 전압 강하 값이 가장 낮아진다. MA와 함께 쌍을 이루면 2VC 1MMDS 1LFO 20MA가 2VC 1MMDS 20MA 및 2VC 1LFO 20MA보다 성능이 우수하다. 이는 고유한 삼원 조합이 다른 혼합물들에 비해 양극에서 기생 반응을 더 강력하게 완화함을 시사한다.

[0098] 표 1. 실험예 1에서 컨디셔닝, HPC, 및 RTC 테스트들에 대한 셀 성능 결과

전해질	컨디셔닝			HPC 메트릭스 (사이클 5 내지 28)			RTC C/20 용량	
	FCCE	기체 (mL)	전압 강하 (V)	CE	하락 (Ah)	페이드 (Ah)	10x 2C 이후	10x 3C 이후
첨가제 없음	0.8733	2.720	0.0546	0.09983	0.00523	0.00746	97.9%	96.3%
2VC	0.8788	0.494	0.0462	0.99907	0.00281	0.00801	98.1%	95.4%
2VC 1LFO	0.8861	0.582	0.0421	0.99924	0.00238	0.00777	95.6%	85.8%
2VC 1MMDS	0.8911	0.507	0.0443	0.99922	0.00252	0.00753	98.4%	96.7%
2VC 1MMDS 1LFO	**0.8967**	**0.509**	**0.0422**	**0.99933**	**0.00134**	**0.00784**	**96.2%**	**91.4%**
2VC 1MMDS 20MA	0.8892	0.645	0.0474	0.99919	0.00268	0.00747	99.3%	97.9%
2VC 1LFO 20MA	0.8828	0.607	0.0472	0.99900	0.00314	0.00792	98.6%	92.6%
2VC 1MMDS 1LFO 20MA	**0.8963**	**0.569**	**0.0455**	**0.99919**	**0.00337**	**0.00710**	**98.6%**	**94.3%**

[0099]

[0100] 주: 보여진 결과들은 동일한 성분 배치들로 만든 2-3개 셀들의 평균값이다. 하락(slippage) 및 페이드(fade) 결과들은 사이클 4에서 전원 차단으로 인해 사이클 5에서 28까지 누적된다.

[0101] 도 1과 도 2는 첨가제 혼합물(즉, 첨가제 없음, 2VC, 2VC 1LFO, 2VC 1MMDS, 및 2VC 1MMDS 1LFO)에 MA가 없는 대표적인 셀들에 대한 LTC 테스트 결과를 보여주며 첨가제가 전해질에 점진적으로 추가될 때 LTC에서의 개선을 나타낸다. 도 1은 정규화된 셀 용량을 나타내고 도 2는 사이클 수에 대한 델타 V를 나타낸다. 도 1에서 볼 수 있듯이, 각 첨가제 성분(VC, MMDS, LFO)이 셀에 추가됨에 따라 성능이 이후 향상되었다. 2VC 1MMDS 1LFO 전해질

이 있는 셀은 약 1000 사이클에서 10% 용량을 손실함으로써, 800 사이클에서 동일한 용량을 손실한 2VC 1MMDS 및 2VC 1LFO가 있는 셀들, 600 사이클에서 동일한 용량을 손실한 2VC가 있는 셀, 및 400 사이클에서 동일한 용량을 손실한 첨가제 없는 셀과 비교하여 최고의 용량 유지율을 보였다. 마지막 500 사이클의 페이드 비율에서, 2VC 1MMDS 1LFO 셀은 약 4200 사이클에서 80% 용량에 도달한다. 도 2는 델타 V(평균 충전 전압 - 평균 방전 전압)를 보여주고 셀의 임피던스 증가율을 나타내며, 이때 기울기는 임피던스 증가율을 나타낸다. 첨가제가 없는 셀은 임피던스 증가율이 가장 큰 반면, 2VC 1MMDS 1LFO 및 2VC 1LFO 셀들은 임피던스 증가율이 가장 낮다. 결과들은 2VC 1MMDS 1LFO가 있는 셀이 전극들에 형성된 SEI들의 보호 특성으로 인해 다른 전해질들이 있는 셀들보다 훨씬 더 긴 수명을 가질 것임을 시사한다.

[0102] 또한, 표 1은 28회 충전 방전 사이클 후의 HPC 테스트 결과를 요약한 것이다. 쿨롱 효율 "CE"는 방전 용량을 이전 충전 용량으로 나눈 값을 나타낸다. CE가 높을수록 셀 화학적 성질이 더 안정적이다. 2VC 1MMDS 1LFO 셀은 CE가 가장 높았으며, 셀에 MA가 첨가된 경우 2VC 1LFO 셀보다 CE가 더 높았다. 누적 전하 끝점 용량 하락(표 1에서 "하락"이라고 하며 기생 반응 및 기타 손실의 결과로서 반복된 사이클링 이후 누적 용량이 변하는 정도를 나타냄)은 전해질 산화 반응에 대한 셀의 안정성을 나타낼 수 있다. HPC 하락은 컨디셔닝 OCV 결과 및 LTC 결과와 일치하며, 이는 2VC 1MMDS 1LFO가 사용될 때 훨씬 적은 양의 전해질 산화 반응이 발생함을 나타낸다. 용량 "페이드"는 HPC 테스트 시작(실험예 1의 사이클 5) 이후 손실된 용량의 양을 나타낸다. 용량 페이드의 차이들은 HPC 테스트의 하락 값들만큼 극적이지 않았다. 2VC 1MMDS 1LFO 셀은 더 높은 CE 및 하락 결과에도 불구하고 2VC 1LFO 및 2VC 1MMDS 셀들보다 더 많은 용량 페이드를 보였다. 이는 CE에 영향을 주지 않으면서 관찰된 용량 페이드율을 변경할 수 있는 사이클당 더 안정적인 하락률로 인한 것일 수 있다.

[0103] 또한, 표 1은 RTC 테스트의 요약된 결과를 보여준다. 실온에서 C/2, 1C, 2C 및 3C CCCV-충전 및 CC-방전 사이클링에서 10회 사이클의 각 세트 후에, 2회의 C/20 CC 사이클이 수행되었다. 표 1은 RTC 테스트(단계 4)에서 두 번째 C/20 사이클로 정규화된 2C 비율 테스트(단계 16) 및 3C 비율 테스트(단계 20) 후 두 번째 C/20 사이클의 방전 용량을 보여준다. 모든 차이들은 재료, SEI, 및 전해질의 비율 제한으로 인해 셀 내의 활성 전극 물질 손실이나 리튬 금속 도금으로 인한 손실 용량에 해당한다. 표 1은 1LFO를 추가하면 2VC에 추가할 때 비율 성능이 저하되는 반면 1MMDS를 추가하면 비율 성능이 향상됨을 보여준다. 결합 시, 2VC 1MMDS 1LFO 셀은 특히 3C 사이클링 후 2VC 1LFO 셀보다 더 나은 비율 능력을 달성하여 RTC 프로토콜 과정에서 91.4% 용량을 유지하였다. MA가 전해질에 첨가되면, 2VC 1MMDS 1LFO 20MA 셀은 2VC 1MMDS 20MA 및 2VC 1MMDS 1LFO 20MA 셀들의 성능과 유사한 타협을 보였고 RTC 프로토콜 과정에서 94.3% 용량을 유지하였다.

[0104] 도 3a는 LFO가 없는 전해질을 갖는 셀의 LTC 용량 유지(사이클 수에 대한 공칭 용량)를 보여주고, 도 3b는 장기 사이클링에 대한 MA의 영향을 강조하기 위해 LFO가 있는 전해질을 갖는 셀의 용량 유지를 보여준다. 도 4a와 도 4b는 각각 동일한 셀 그룹핑에 대한 델타 V를 나타낸다. 도 3a 및 도 4a는 20MA 첨가제 혼합물이 포함된 2VC 1MMDS가 장기간의 고전압 사이클링 동안 MA 첨가와 일반적으로 관련된 임피던스 증가를 완화하는 데 효과적임을 보여준다. 도 3b 및 도 4b는 2VC 1LFO 20MA를 갖는 셀이 더 빠른 용량 손실 및 증가하는 델타 V(임피던스 증가)를 가짐을 보이고, MMDS가 전해질 산화로부터 양극을 보호하는 데 LFO보다 더 효과적임을 시사한다. 그러나, 2VC 1MMDS 1LFO 20MA를 갖는 셀은 최고의 전체 용량 유지 및 낮은 임피던스 성장을 가지며, 2VC 1MMDS 20MA 및 특히 2VC 1LFO 20MA 첨가제 혼합물들에 비해 극적인 개선을 보이고, 더욱이 VC-MMDS-LFO 첨가제 혼합물에서 유리한 시너지 효과를 보여준다.

[0105] 실험예 2:

[0106] *유황 함유 첨가제들의 성능 비교(Performance comparison of sulfur containing additives)*

[0107] 실험예 2에서는, 유사한 전해질들을 갖지만 첨가제 혼합물들에 다른 황 함유 화합물들이 있는 셀들을 대상으로 실험예 1에서 수행된 것과 유사한 테스트가 수행되었다. 여기에서, 2VC, 2VC IPS, 2VC IPS 1LFO, 2VC 0.5MMDS, 2VC 0.5MMDS 1LFO, 2VC 1DTD, 2VC 1DTD 1LFO, 2VC 1PES, 및 2VC 1PES 1LFO를 포함하는 셀들을 만들고 테스트하였다. 이러한 테스트의 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0108] 표 2는 PS, MMDS, DTD, 및 PES를 포함하는 모든 첨가제 혼합물들이 LFO 첨가로 셀들에서 증가된 FCCE 및 감소된 전압 강하를 나타냄을 보여준다. 컨디셔닝 중 기체 생성이 매우 낮은 2VC 1PES 1LFO 셀을 제외한 모든 경우들에서 LFO를 첨가하면 컨디셔닝 중 기체가 증가하였다. 2VC 1DTD 1LFO 셀은 컨디셔닝에서 많은 양의 기체가 있었다. 아래의 실험예 3에서는 PES와 MMDS 및 DTD를 결합하면 컨디셔닝에서 기체 생성을 감소시키는 효과를 보여준다.

[0109] 또한, 표 2는 2VC 0.5MMDS 1LFO 및 2VC 1DTD 1LFO 셀들이 낮은 하락과 페이드 모두를 갖는 HPC 테스트에서 가장 높은 CE를 가짐을 보여준다.

[0110] RTC 테스트에서, LFO가 없는 모든 첨가제 혼합물들이 포함된 셀들이 최대 3C 사이클링까지 잘 수행되고 3C 사이클링 후 C/20에서 원래 셀 용량의 최소 94.2%(2VC IPS)부터 최대 97.3%(2VC 1DTD)까지 전달할 수 있음이 관찰되었다. 그러나, LFO가 첨가되었을 때, 2VC IPS 1LFO 및 2VC 1PES 1LFO 셀들은 2C(각각 88.1% 및 74.2%) 및 3C(각각 75.5% 및 65%) 사이클링 후에 상당한 용량을 손실하였다. 2VC 0.5MMDS 1LFO 셀은 2C 및 3C 사이클링 후 각각 96.6% 및 91.1%를 전달할 수 있었던 반면, 2VC 1DTD 1LFO 셀은 96.4% 및 91.3%를 전달하였다. 비율 성능의 극적인 개선은 VC, MMDS/DTD, 및 LFO 사이의 더욱 유리하고 놀라운 시너지 효과를 보여준다.

[0111] ST 테스트 결과는 2VC, 2VC IPS 1LFO, 2VC 1MMDS 1LFO, 2VC 1DTD 1LFO, 및 2VC 1PES 1LFO 전해질들이 있는 셀들에 대한 도 5에 나와 있다. 500시간 OCV, 60℃ 테스트 동안의 전압 강하는 양극에서 전해질 산화에 대한 셀의 안정성을 나타낸다. VC 단독이 매우 높은 반응율을 나타내는 빠른 전압 강하를 생성하기 때문에 첨가제 혼합물들에서 황 함유 첨가제 성분들의 이점은 명백하다. 황 함유 첨가제들은 전해질 산화를 방지하는 양극 표면에서 견고한 SEI를 생성한다. 또한, 도 5는 2VC 1MMDS 1LFO 셀이 고온 저장 테스트 동안 가장 낮은 전압 강하를 가짐을 보이고, 그 다음이 2VC 1PES 1LFO 및 2VC 1DTD 1LFO 셀들임을 보여준다.

[0112] 표 2: 실험예 2에서 컨디셔닝, HPC, 및 RTC 테스트들에 대한 셀 성능 결과

[0113]

전해질	컨디셔닝			HPC (사이클 1 내지 24)			RTC 테스트 C/20 용량	
	FCCE	기체 (mL)	전압 강하 (V)	CE	하락 (Ah)	페이드 (Ah)	10x 2C 이후	10x 3C 이후
2VC	0.8766	0.586	0.0469	0.99876	0.00365	0.00902	98.1%	95.4%
2VC 1PS	0.8914	0.304	0.0449	0.99888	0.00381	0.00797	97.2%	94.2%
2VC 1PS 1LFO	0.8965	0.332	0.0418	0.99902	0.00258	0.00825	88.1%	75.5%
2VC 0.5MMDS	0.8863	0.498	0.0458	0.99886	0.00365	0.00823	98.3%	96.8%
2VC 0.5MMDS 1LFO	**0.8938**	**0.551**	**0.0421**	**0.99909**	**0.00270**	**0.00796**	**96.6%**	**91.1%**
2VC 1DTD	0.8858	1.214	0.0487	0.99890	0.00314	0.00861	98.5%	97.3%
2VC 1DTD 1LFO	**0.8915**	**1.429**	**0.0431**	**0.99906**	**0.00275**	**0.00811**	**96.4%**	**91.3%**
2VC 1PES	0.8902	0.362	0.0459	0.99902	0.00244	0.00773	97.0%	94.6%
2VC 1PES 1LFO	0.8944	0.250	0.0434	0.99890	0.00356	0.00777	74.2%	65.0%

[0114] 주: 보여진 결과들은 동일한 성분 배치들로 만든 2-3개 셀들의 평균값이다. 하락 및 페이드 결과들은 사이클 1에서 24까지 누적된다.

[0115] 실험예 3:

[0116] *컨디셔닝 중 기체 완화(Gas mitigation during conditioning)*

[0117] 실험예 3에서, PES는 컨디셔닝 동안 셀들에서 생성되는 기체의 양을 감소시키기 위해 DTD 및 MMDS 함유 첨가제 혼합물들과 결합되었다. 여기에서, 1VC, 1VC 1PES 1LFO, 1VC 1MMDS 1LFO, 1VC 0.5MMDS 0.5PES 1LFO, 1VC 1DTD 1LFO, 및 1VC 0.5DTD 0.5PES 1LFO를 포함하는 셀들을 만들어 테스트하였다. 이러한 테스트의 결과가 표 3에 요약되어 있다.

[0118] 표 3의 결과는 첨가제 혼합물들에서 1MMDS를 0.5MMDS 및 0.5PES로 대체할 때 48%의 기체 감소가 발생했음을 보여준다. 1DTD 대신에 0.5PES 0.5DTD를 사용하였을 때 72%의 극적인 가스 감소가 일어났다.

[0119] VC-MMDS/DTD-LFO 삼원 첨가제 혼합물에 MMDS 또는 DTD를 PES로 대체하면 컨디셔닝 중에 기체가 크게 감소할 뿐만 아니라 전압 강하 및 FCCE가 낮아져 유사하거나 더 나은 HPC 및 LTC 성능을 나타낸다. 그러나, 실험예 2에서 얻은 결과에 기초하면, 낮은 비율 능력이 예상된다. 그러나 이러한 테스트는 실험예 3에서 수행되지 않았다.

[0120] 표 3: 실험예 3에서 컨디셔닝에 대한 셀 성능 결과

전해질	컨디셔닝		
	FCCE	기체 (mL)	전압 강하 (V)
1VC	0.8834	0.818	0.0425
1VC 1PES 1LFO	0.9017	0.233	0.0385
1VC 1MMDS 1LFO	0.9034	0.572	0.0372
1VC 0.5PES 0.5MMDS 1LFO	0.9050	0.296	0.0369
1VC 1DTD 1LFO	0.8920	1.724	0.0413
1VC 0.5PES 0.5DTD 1LFO	0.9037	0.486	0.0359

[0121]

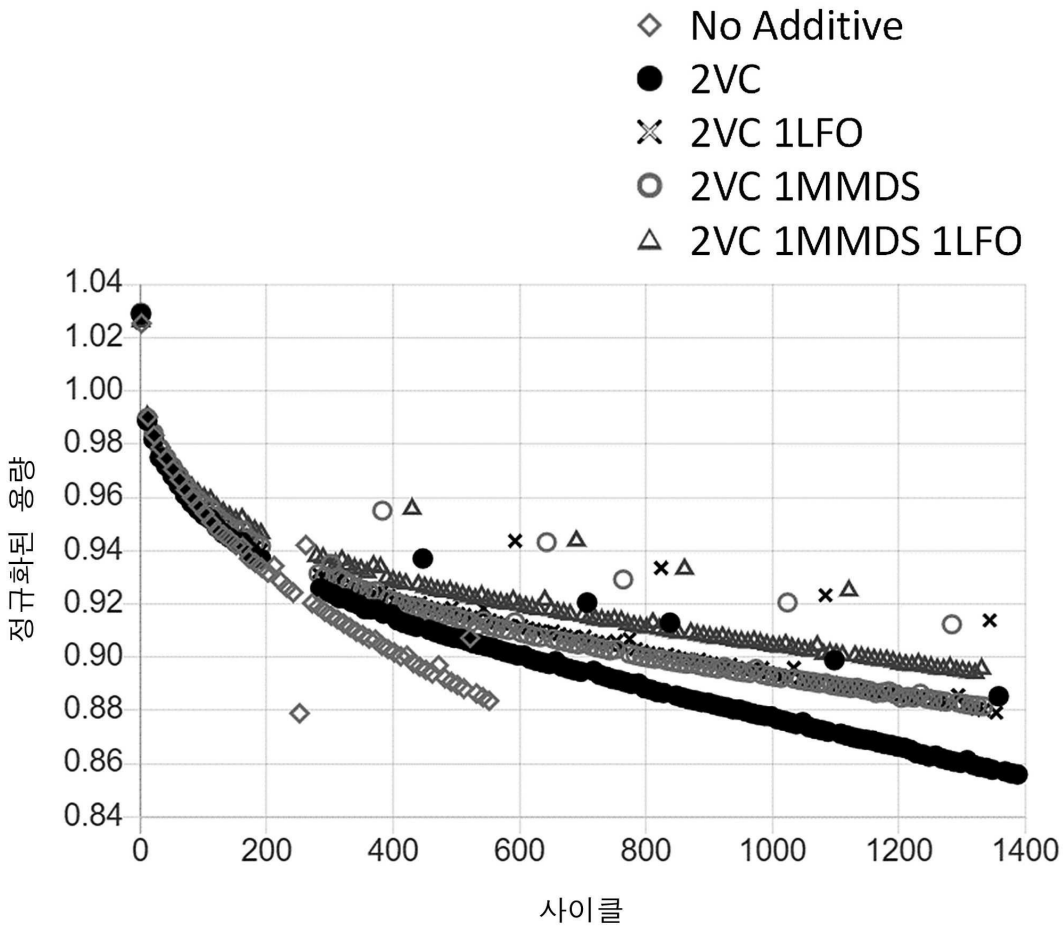
[0122] 주: 보여진 결과들은 동일한 성분 배치들로 만든 2-3개 셀들의 평균값이다.

[0123] 본 명세서에서 언급된 상기 모든 미국 특허들, 미국 특허 출원들, 외국 특허들, 외국 특허 출원들 및 비특허 간행물들은 그 전체가 참조로 본 명세서에 포함된다.

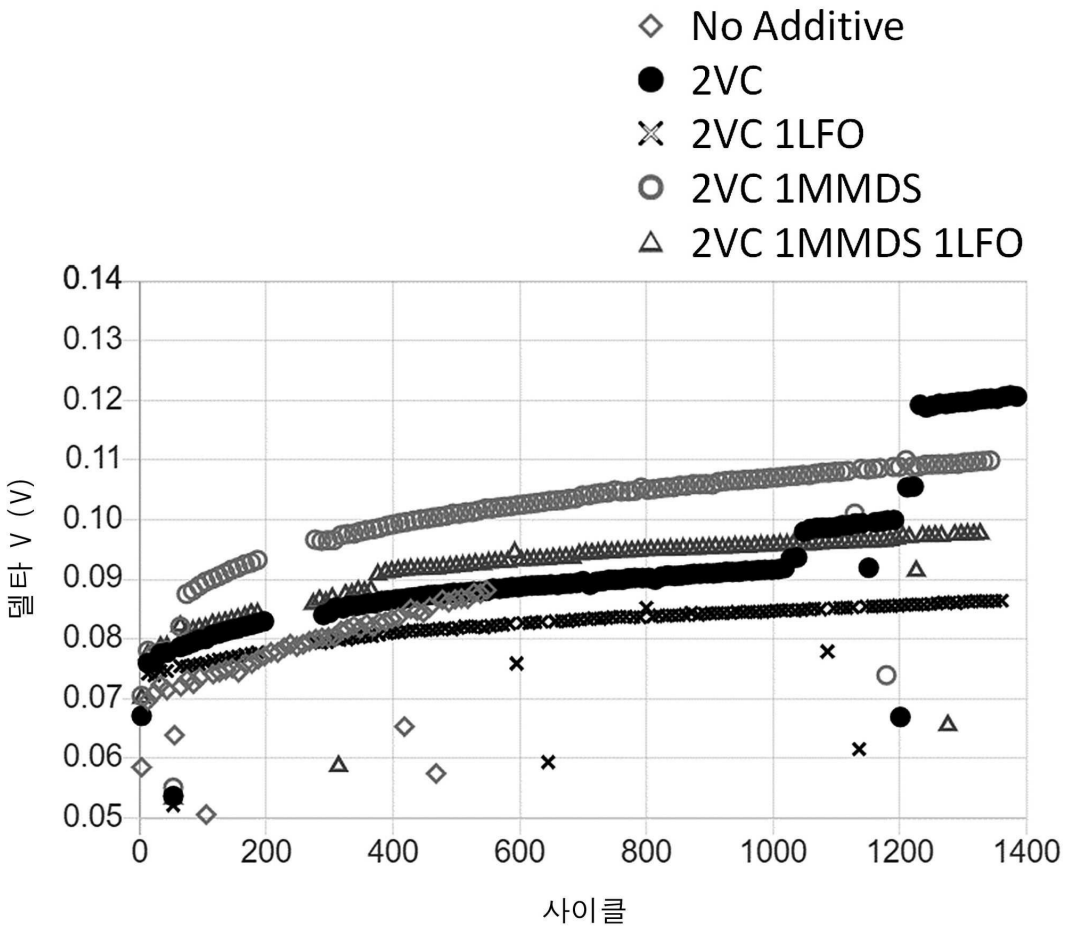
[0124] 본 발명의 특정 요소들, 실시예들 및 응용들이 도시되고 설명되었지만, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 특히 전술한 내용에 비추어 통상의 기술자에 의해 변형 이루어질 수 있기 때문에 본 발명은 이에 제한되지 않음이 이해될 것이다. 예를 들어, 상기 예들은 VC를 포함하는 첨가제 혼합물들에 초점을 맞추었지만, 대신에 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)를 사용하여 유사한 이점을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 변형들은 여기에 첨부된 청구범위 내에 있는 것으로 간주되어야 한다.

도면

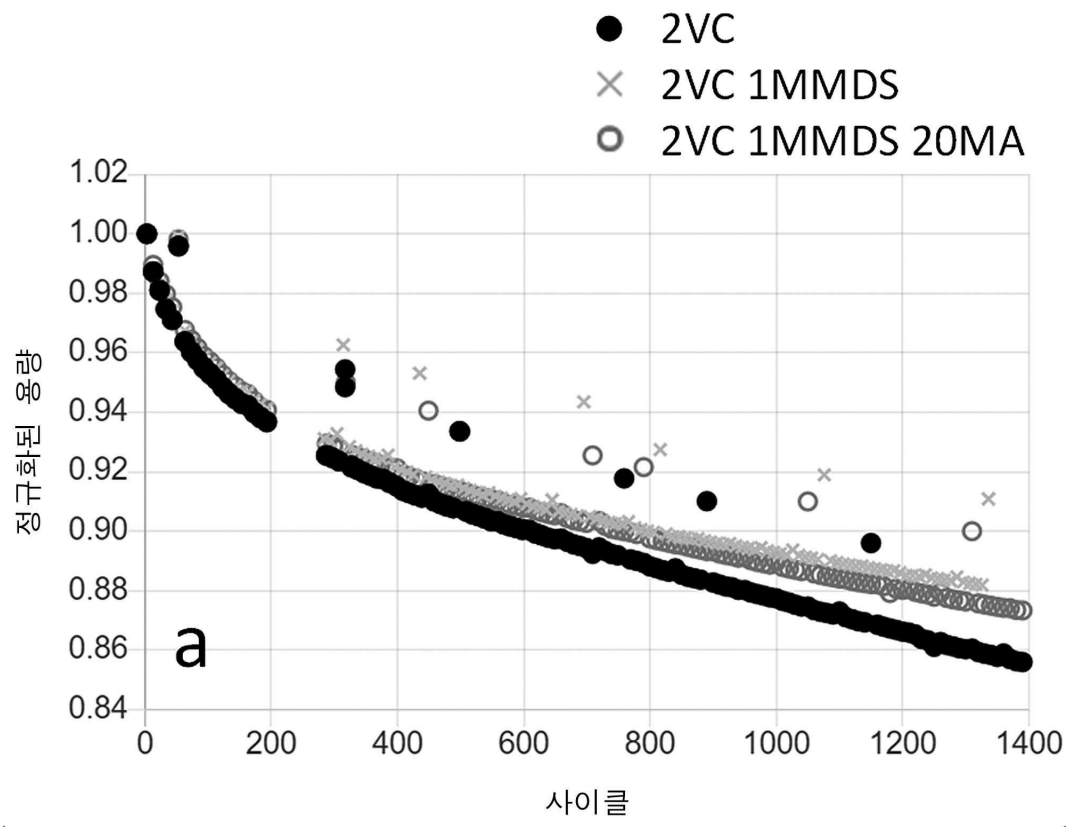
도면1



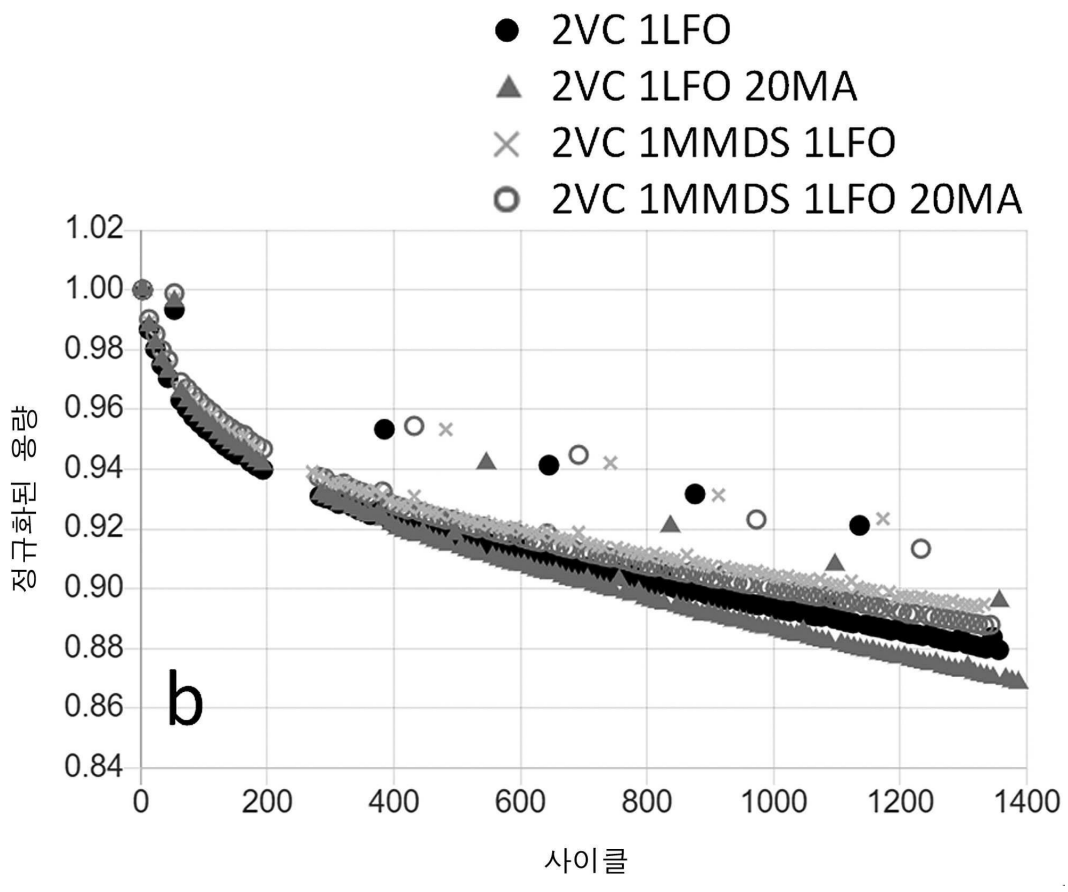
도면2


No Additive
2VC
2VC 1LFO
2VC 1MMDS
2VC 1MMDS 1LFO
0.14
0.13
0.12
0.11
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
델타 V (V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
사이클

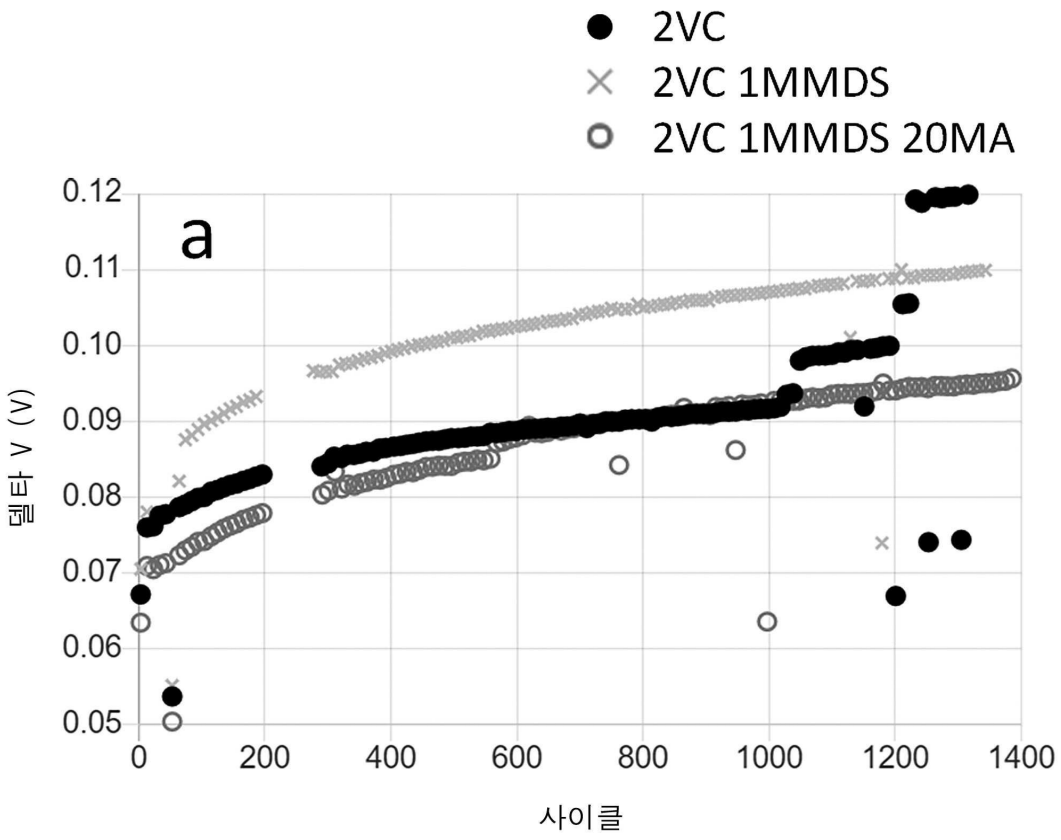
도면3a


2VC
2VC 1MMDS
2VC 1MMDS 20MA
정규화된 용량
1.02
1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
0.88
0.86
0.84
a
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
사이클

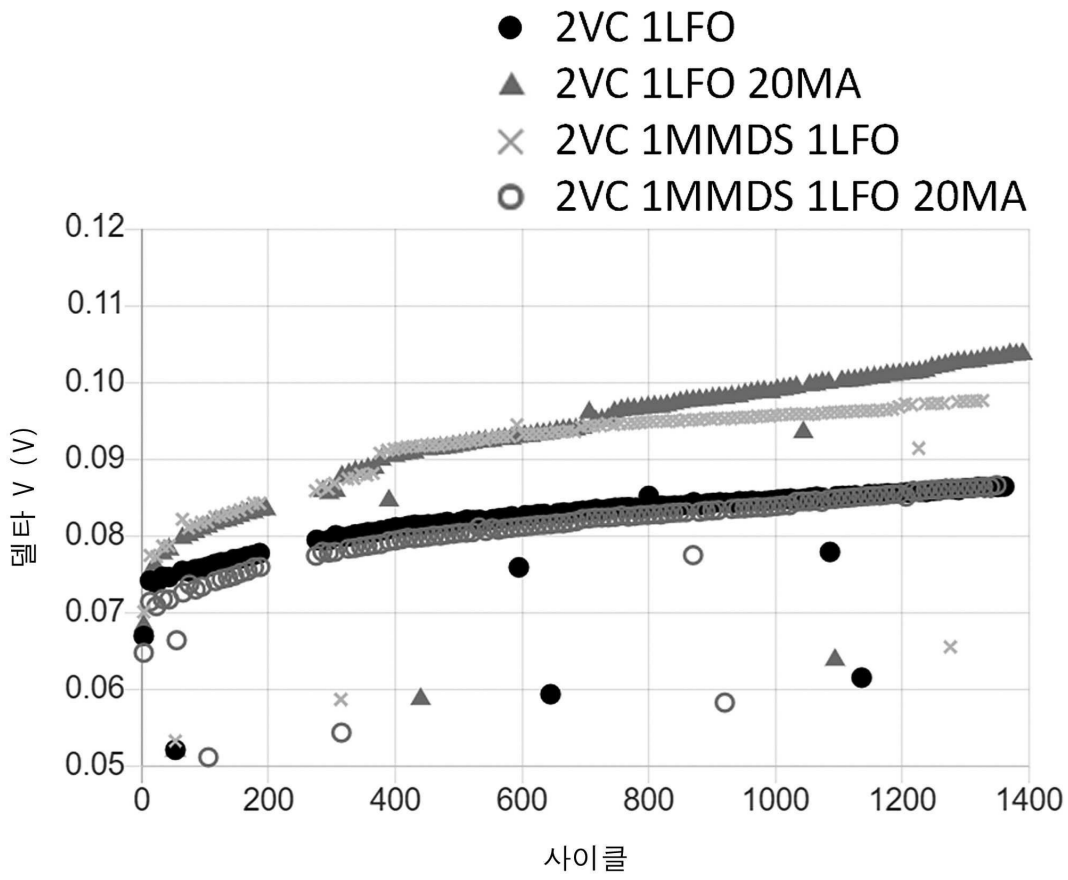
도면3b


2VC 1LFO
2VC 1LFO 20MA
2VC 1MMDS 1LFO
2VC 1MMDS 1LFO 20MA
정규화된 용량
1.02
1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
0.88
0.86
0.84
b
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
사이클

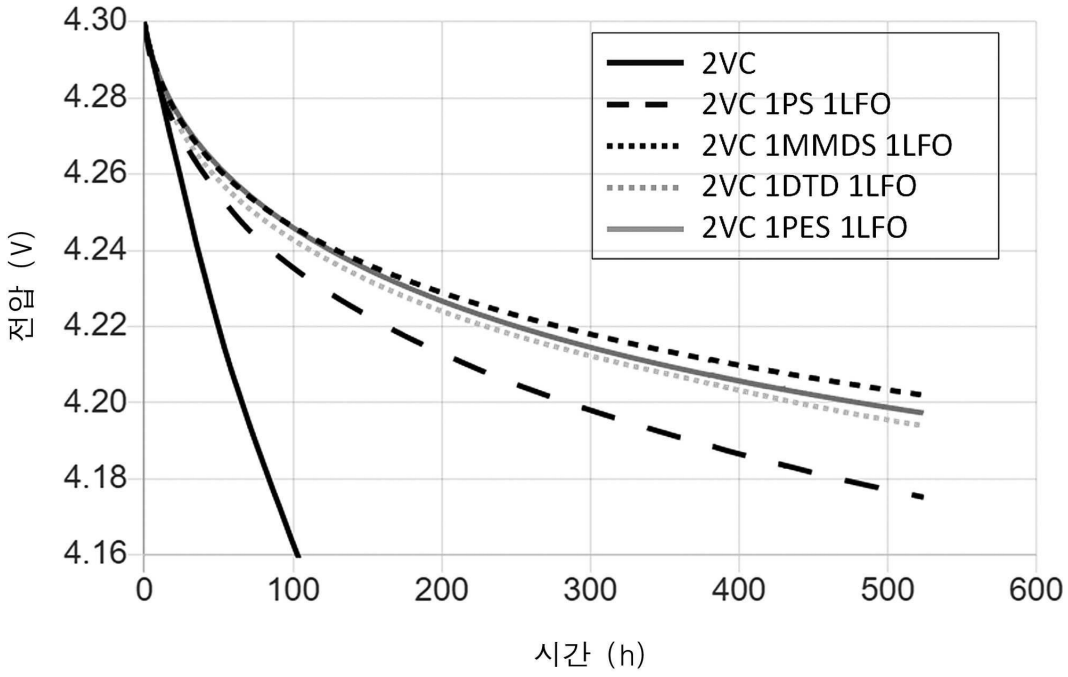
도면4a


2VC
2VC 1MMDS
2VC 1MMDS 20MA
a
0.12
0.11
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
델타 V (V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
사이클

도면4b


2VC 1LFO
2VC 1LFO 20MA
2VC 1MMDS 1LFO
2VC 1MMDS 1LFO 20MA
델타 V (V)
0.12
0.11
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
사이클

도면5


2VC
2VC 1PS 1LFO
2VC 1MMDS 1LFO
2VC 1DTD 1LFO
2VC 1PES 1LFO
전압 (V)
4.30
4.28
4.26
4.24
4.22
4.20
4.18
4.16
0
100
200
300
400
500
600
시간 (h)