



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132637
(43) 공개일자 2022년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7030004
(22) 출원일자(국제) 2021년01월29일
심사청구일자 2022년08월30일
(85) 번역문제출일자 2022년08월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/015857
(87) 국제공개번호 WO 2021/155250
국제공개일자 2021년08월05일
(30) 우선권주장
62/968,684 2020년01월31일 미국(US)

(71) 출원인
어센드 퍼포먼스 머티리얼즈 오퍼레이션즈 엘엘씨
미합중국, 텍사스주 77002, 휴스턴, 스위트 900,
트래비스 스트리트 1010
(72) 발명자
에버트 제퍼슨 토마스
미국 텍사스주 77002 휴스턴 트래비스 스트리트
1010 스위트 900
하셀턴 벤자민
미국 텍사스주 77002 휴스턴 트래비스 스트리트
1010 스위트 900
(74) 대리인
제일특허법인(유)

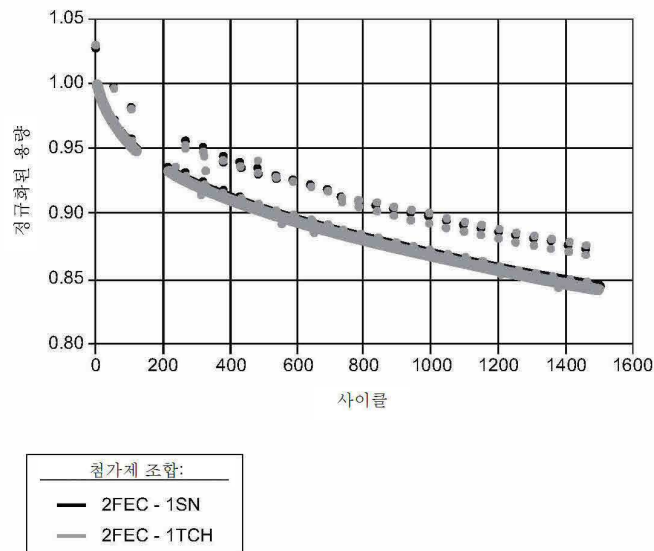
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전해질 용액

(57) 요약

이온성 성분, 기재 용매, 및 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액이 개시된다. 상기 첨가제 패키지는 트리니트릴 화합물 및 환형 카보네이트를 포함한다. 상기 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를, 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이온성 성분;

기재 용매(base solvent)로서, 선택적으로 대칭형 선형 카보네이트를 포함하는 기재 용매; 및

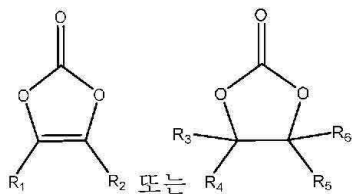
첨가제 패키지

를 포함하는 전해질 용액으로서,

상기 첨가제 패키지는

화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및

하기 화학 구조를 갖는 환형 카보네이트 화합물:



(상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 수소, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬, 또는 (C_1-C_{10}) 할로알킬, 바람직하게는 비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택된다)

을 포함하며,

상기 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트, 바람직하게는 디에틸 카보네이트 또는 디메틸 카보네이트 또는 이들의 조합물을, 상기 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 포함하는,

전해질 용액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환형 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액은 30 중량% 미만의 환형 카보네이트, 바람직하게는 30 중량% 미만의 에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액은 6 중량% 미만의 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액은 비대칭형 선형 카보네이트, 바람직하게는 에틸메틸 카보네이트를 50 중량% 미만의 양으로

추가로 포함하는, 전해질 용액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 환형 카보네이트 화합물 대 상기 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1인, 전해질 용액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 첨가제 패키지는 설포네이트를 추가로 포함하는, 전해질 용액.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하고, 상기 카보네이트 화합물은 비닐리덴 카보네이트를 포함하며, 상기 전해질 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하(voltage drop)를 나타내는, 전해질 용액.

청구항 10

제1항에 있어서,

메틸렌 메탄 디설포네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합물을 추가로 포함하는 전해질 용액.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전해질 용액이 20 사이클에 걸쳐 0.85 초과인 제1 사이클 쿨롱 효율(coulombic efficiency) 및/또는 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가(impedance growth)를 나타내는, 전해질 용액.

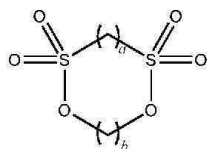
청구항 12

이온성 성분; 기재 용매; 및 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액으로서,

상기 첨가제 패키지는

화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및

하기 화학 구조를 갖는 설포네이트 화합물:



(상기 식에서, a 및 b는 독립적으로 1 내지 4이다)

을 포함하며,

상기 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를, 상기 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과인 양으로 포함하는,

전해질 용액.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.

청구항 14

캐소드로서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물을 포함하는 캐소드 활물질(cathode active material)을 선택적으로 갖는 캐소드;

애노드로서, 선택적으로 흑연을 포함하는 애노드; 및

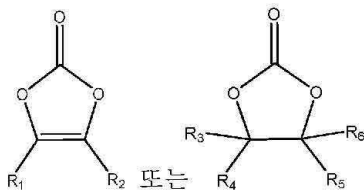
전해질 용액

을 포함하는 2차 전지(secondary cell)로서,

상기 전해질 용액은 이온성 성분; 기재 용매; 및 첨가제 패키지를 포함하고, 상기 첨가제 패키지는

화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및

하기 화학 구조를 갖는 환형 카보네이트 화합물:



(상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 수소, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬, 또는 (C_1-C_{10}) 할로알킬로부터 독립적으로 선택된다)

을 포함하며,

상기 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를, 상기 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과 양으로 포함하는,

2차 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전지가 4.48 볼트에서 작동될 때 4.9 mL 미만의 5일 가스 발생 값을 나타내는, 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2020년 1월 31일자로 출원된 미국 가출원 번호 제62/968,684호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본원에서 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 일반적으로는, 예를 들어, 재충전가능한 배터리(rechargeable battery)와 같은 2차 전지, 또는 기타 다른 전기 디바이스에서 사용하기 위한 전해질 용액에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시내용은 트리니트릴 화합물을 포함하고 개선된 성능 특성을 나타내는 전해질 용액을 제공한다.

배경 기술

- [0005] 재충전 가능한 배터리 또는 축전지(storage battery)로도 알려진 2차 전지는 여러 번 충전, 방전 및 재충전될 수 있는 유형의 전기 배터리이다. "2차(secondary)" 전지라는 용어는 이러한 배터리를 재충전할 수 없는 1차 전지와 구별하였다. 2차 전지는 캐소드, 애노드 및 촉매로 작용하는 전해질 용액을 포함한다. 충전할 때, 캐소드에서 양이온이 축적된다. 결과적으로, 전자는 애노드에서 캐소드를 향해 이동하여 캐소드와 애노드 사이에서 전위를 생성한다. 축적된 전압은 양극성 캐소드(positive cathode)에서 외부 부하(external load)를 통과하여 다시 음극성 애노드(negative anode)로 흐르는 전류에 의해 방출된다.
- [0006] 전해질 용액은 전압 전위(voltage potential)를 생성하는 이온 흐름을 지원하기 때문에 모든 2차 전지의 중요한 구성요소이다. 전해질 용액은 충전 시에는 캐소드에서 애노드로 이온의 이동을 촉진하고 방전 시에는 역방향으로의 이동을 촉진시킴으로써 2차 전지를 전도성으로 만드는 촉매로서 작용한다. 전해질 용액은 배터리의 전력 용량, 고온 및/또는 저온에서의 배터리 성능, 및 사용 안전성에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 2차 전지의 성능은 전해질 용액에 크게 좌우된다. 2차 전지의 기능을 개선하기 위해, 전해질 용액은 바람직하게는 전자 흐름, 예를 들어, 임피던스에 대한 낮은 저항을 나타내고 광범위한 온도 범위에 걸쳐 일관되고 안전하게 작동한다. 리튬 이온 배터리는 최근 몇 년 동안 광범위하게 개발되어 사용되고 있는 유형의 2차 전지이다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리는 휴대용 전자 디바이스에 동력을 공급하는 데 사용된다. 전형적인 리튬 이온 배터리는 흑연-기반 애노드, 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물, 및 비수성 유기 전해질 용액을 포함한다.
- [0007] 전해질 용액의 선택은 리튬 이온 배터리에서 특히 중요할 수 있다. 리튬 이온 배터리에서, 고체 전해질 계면으로 알려진 패시베이션 필름은 애노드의 표면 상에 형성된다. 고체 전해질 계면은 전기 절연을 제공하지만, 또한 정상적인 배터리 기능을 지원하기에 충분한 이온 전도도를 가지고 있다. 또한, 고체 전해질 계면은 애노드를 열화로부터 보호하여 리튬 이온 배터리의 수명을 연장시키는 데 기여한다. 고체 전해질 계면을 형성하는 동안, 전해질 용액의 일부가 소모된다. 이와 같이, 전해질 용액을 선택하는 것, 예를 들어, 전해질 용액에 특정 성분 또는 첨가제를 포함하는 것은 고체 전해질 계면의 형성을 용이하게 하거나 또는 고체 전해질 계면의 열화를 방지함으로써 리튬 이온 배터리의 기능을 개선할 수 있다.
- [0008] 미국 특허 제9,819,057호는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 재충전 가능한 리튬 배터리를 개시한다. 화학식 1에서, k, l, 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, n은 1 내지 7의 정수이며, k, l 및 m은 화학식 1의 화합물이 비대칭 구조를 갖도록 선택된다. 화학식 1의 화합물은 재충전 가능한 리튬 배터리의 양극, 음극 또는 전해질에 포함될 수 있다.
- [0009] 전해질 용액은 리튬 이온 배터리와 같은 개선된 2차 전지의 개발에 필수적이다. 휴대용 전자 제품이 계속 발전함에 따라, 제조업체와 소비자는 고성능 2차 전지를 필요로 한다. 이러한 관점에서, 예기치 않은 개선된 성능 특성, 예를 들어, 임피던스 증가(impedance growth)를 나타내는 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 놀라운 화학적 특성, 예를 들어, 분극성, 인화점, 및/또는 점도를 갖는 신규한 전해질 용액이 필요하다.

발명의 내용

- [0010] 본 개시내용은 전해질 용액, 예를 들어 2차 전지에서 사용하기 위한 전해질 용액을 제공한다. 일부 경우에, 본 개시내용은 이온성 성분, 선택적으로 대칭형 선형 카보네이트(디에틸 카보네이트, 또는 디메틸 카보네이트, 또는 이들의 조합물)를 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과와 양으로 포함하는 기재 용매(base solvent), 및 첨가제 패키지(additive package)를 포함하는 전해질 용액을 기술한다. 첨가제 패키지는 본원에서 기술되는 화학 구조를 갖는 트리니트릴 화합물(트리시아노헥산) 및 본원에서 기술되는 화학 구조를 갖는 (30 중량% 미만의) 환형 카보네이트 화합물(비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합), 또는 (6 중량% 미만의) 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함한다. 전해질 용액은 50 중량% 미만의 양의 비대칭 선형 카보네이트, 예를 들어, 에틸메틸 카보네이트 및 선택적으로 설포네이트, 예를 들어, 메틸렌 메탄 디설포네이트를 추가로 포함할 수 있다. 환형 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1일 수 있다. 일부 경우에, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하고, 카보네이트 화합물은 비닐리텐 카보네이트를 포함하며, 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하를 나타낸다. 전해질 용액은 20 사이클에 걸쳐 0.85 초과의 제1 사이클 쿨롱 효율 및/또는 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가를 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 본 개시내용은 이온성 성분, 기재 용매, 및 트리니트릴 화합물 및 본원에서 기술되는 화학 구조를 갖는 설포네이트 화합물을 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 본 개시내용은 선택적으로 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물을 포함하는 캐소드 활물질(cathode active material)을 갖는 캐소드, 선택적으로 흑연을 포함하는 애노드; 및 전해질 용액을 포함하는 2차 전지에 관한 것이다. 전지는 4.48 볼트에서 작동

할 때 4.9 mL 미만의 5일 가스 발생 값을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 개시된 기술의 특성 및 이점에 대한 추가적인 이해는 명세서 및 도면의 나머지 부분을 참조함으로써 실현될 수 있다.

도 1은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 2는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

도 3은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 4는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 (제로화된) 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

도 5는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 6은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 (제로화된) 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

도 7은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 8은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 (제로화된) 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

도 9는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 전압 대 시간의 플롯이다.

도 10은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 전압 대 시간의 플롯이다.

도 11은 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 방전 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 12는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 (제로화된) 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

도 13은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 정규화된 방전 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 14는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 방전 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 15는 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 방전 용량 대 사이클의 플롯이다.

도 16은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 에너지 효율 대 사이클의 플롯이다.

도 17은 본 개시내용의 실시양태의 예 및 비교예에 대한 델타 V 대 사이클의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 서론

[0013] 통상적인 전해질 용액은 이온성 성분 및 기재 용매를 포함한다. 또한, 첨가제 패키지는 전해질 조성물이 사용되는 전지의 성능을 개선하는 기능을 제공하기 위해 종종 포함된다. 통상적인 기재 용매는 카보네이트, 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 기재 용매는 통상적인 첨가제 패키지와 함께 사용할 때 점도 및 분극성, 뿐만 아니라 낮은 인화점과 관련된 문제를 유발한다. 결과적으로, 통상적인 전해질 조성물을 사용하는 배터리 셀(battery cell)은 다른 많은 단점들 중에서도 임피던스 증가, 쿨롱 효율(CE), 용량 유지율, 및 가스 발생 값의 관점에서 열악한 성능을 나타낸다.

[0014] 작금에 이르러, 첨가제 패키지 및 기재 용매의 특정 조합이 상승적인 화학적 특성, 예를 들어 분극성, 인화점, 및/또는 점도를 나타내는 전해질 조성물을 제공한다는 것을 발견하였다. 또한, 다양한 배터리 셀에서 사용될 때, 이러한 전해질 조성물은 배터리 성능 특징에 있어서의 예기치 못한 상승적 개선, 예를 들어, 낮은 임피던스 증가, 우수한 CE, 및 용량 유지율뿐만 아니라 낮은 수준의 가스 발생 및 유전 상수를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 본원에서 개시되는 바와 같이, 트리니트릴 및 환형 카보네이트의 조합은, 특정 기재 용매와 함께 사용되는 경우, 이러한 특징에 기여한다. 트리니트릴 첨가제를 사용하면 다른 특성, 예를 들어, 점도에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 분극성 및 인화점 성능을 유리하게 개선하는 것으로 밝혀졌다. 달리 말하면, 개시된 농도에서 선택적으로 사용되는 전술한 성분은 더 낮은 점도를 유지하고, 이는 예상치 못한 임피던스 증가 성능을 초래하는 동시에 분극성 및 인화점 특성을 여전히 유지하는 것으로 밝혀졌다.

[0015] 첨가제 패키지 내의 첨가제 외에도, 기재 용매 및/또는 첨가제 패키지 내의 다양한 카보네이트의 조합은 전해질

용액의 전체적인 성능에 있어 중요한 것으로 밝혀졌다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 전해질 용액에서 화합물의 함량 및 화학 구조는 성능에 상당한 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 또한, 특히, 환형 및 대칭형의 선형 카보네이트의 상승적 조합은 예기치 않게도 유리한 전해질 조성 특성에 기여하고, 이는 실제로 전해질 성능에 있어서 상당한 차이를 초래하는 것으로 밝혀졌다. 일례로서, 대칭형 선형 카보네이트, 예를 들어, 디메틸 카보네이트(DMC) 및/또는 DEC의 농도를 개시된 수준으로 유지하면 분극성, 인화점, 및/또는 점도의 상승적 균형을 제공한다. 통상적인 전해질 용액은 상당히 더 많은 양의 환형 카보네이트, 예를 들어, EC 및 VC를 더 적은 양의 대칭형 선형 카보네이트와 함께 사용하며, 본원의 실시예에 나타나 있는 바와 같이, 상당히 더 열악한 성능을 나타낸다.

[0016] 상기에서 언급한 바와 같이, 전해질 용액에서 카보네이트 화합물의 함량 및 구조(선형 대 환형, 대칭형 대 비대칭형)는, 니트릴 화합물의 존재 여부에 따라, 상기에서 개시된 놀라운 화학적 특성 및 성능 특징을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0017] 본 개시내용은 2차 전지, 예를 들어 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 전해질 용액을 제공한다. 전해질 용액은 이온성 성분, 기재 용매, 및 첨가제 패키지를 포함한다. 일부 경우에, 실제로, 이온성 성분은 기재 용매 중에 용해되며, 첨가제 패키지는 선택적으로 형성된 용액에 첨가된다. 본 개시내용은 또한 본원에서 기술되는 전해질 용액을 이용하는 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리를 기술한다. 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 이온성 성분, 대칭형 선형 카보네이트, 트리니트릴 화합물, 및 환형 카보네이트를 포함한다.

[0018] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 트리니트릴 화합물 및 카보네이트 화합물을, 예를 들어, 첨가제 패키지의 성분으로서 포함한다. 일부 경우에, 전해질 용액은 설폰에이트 화합물을 추가로 포함한다. 하기에서 논의되는 바와 같이, 전해질 용액의 트리니트릴 화합물, 카보네이트 화합물, 및 설폰에이트 화합물은 다양한 형태를 취할 수 있다.

[0019] 일부 실시양태에서, 예를 들어, 전해질 용액은 트리니트릴 화합물, 예를 들어, 트리시아노헥산(TCH), 및 카보네이트 화합물, 예를 들어, 비닐렌 카보네이트(VC)의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 전해질 용액은 트리니트릴 화합물, 예를 들어, TCH, 및 카보네이트 화합물, 예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 전해질 용액은 트리니트릴 화합물, 예를 들어, TCH, 카보네이트 화합물, 예를 들어 VC, 및 설폰에이트 화합물, 예를 들어, 메틸렌 메틸 디설폰에이트(MMDS)의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0020] 일부 경우에, 전해질 조성물은 니트릴 화합물 및 설폰에이트, 예를 들어 프로판 설통(PS)을 포함한다.

[0021] 첨가제 패키지

[0022] 첨가제 패키지는 트리니트릴 화합물 및 선택적으로 또 다른 성분, 예를 들어, 카보네이트 화합물(첨가제로서)을 포함한다. 일부 경우에, 첨가제 패키지 및 기재 용매는 각각 카보네이트 화합물을 포함할 수 있으며, 특정 예에서 동일한 카보네이트 화합물은 기재 용매 및 첨가제 패키지 둘 모두에 존재하는 것으로 고려된다. 일부 실시양태에서, 기재 용매는 이온성 화합물이 초기에 용해되는 용매이다. 이러한 경우, 기재 용매가 초기에 이온성 화합물이 용해된 카보네이트인 경우, 해당 카보네이트는 기재 용매의 성분인 것으로 간주된다. 일부 실시양태에서, 첨가제 패키지가 기재 용매와 조합된 카보네이트를 포함하는 경우, 해당 카보네이트는 첨가제 패키지의 성분인 것으로 간주된다. 일부 경우에, 카보네이트 화합물은 기재 용매 및 첨가제 패키지의 성분 모두로서 사용될 수 있다.

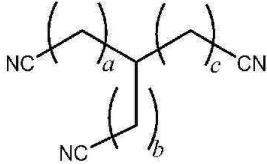
[0023] 트리니트릴 화합물

[0024] 본원에서 기술되는 전해질 용액은 첨가제 패키지의 첨가제 성분으로서 트리니트릴 화합물을 포함한다. 트리니트릴 화합물은 3개의 시아노, 또는 니트릴 작용기를 포함하는 임의의 유기 화합물일 수 있다. 본 발명자들은 이러한 트리니트릴 화합물의 존재가 다른 많은 것들 중에서도 특히 전해질 용액에 의한 증가된 안정화 효과, 예를 들어, 증가되거나 또는 개선된 흡습성 활성을 유리하게 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 트리니트릴 화합물의 니트릴 작용기는 전해질 용액 중에 존재하는 물을 소거할 수 있다. 전해질 용액 중의 물의 존재는 2차 전지의 열화에 기여하여 기능 및/또는 사용 안전성의 저하를 초래할 수 있다. 트리니트릴 화합물은 아마도 3개의 니트릴기의 위치 선정(positioning)을 포함하는 화학 구조로 인하여 전해질 용액의 다른 성분과 조합될 경우에 안정화 이점 이외에도 상기에서 언급된 성능 특징들 중 많은 것들에 기여할 것이다.

[0025] 일부 실시양태에서, 트리니트릴 화합물은 탄소 원자의 포화 사슬 상에 3개의 시아노, 또는 니트릴 작용기를 갖는 유기 화합물이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 트리니트릴 화합물은 트리니트릴 알칸, 예를 들어, 화학식

$C_xH_{2x-1}(CN)_3$ 을 갖는 유기 화합물이며, 상기 식에서 x 는 4 내지 10이다. 예시적인 트리니트릴 화합물은 부탄 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노부탄), 펜탄 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노펜탄), 헥산 트리니트릴(예를 들어, TCH), 헵탄 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노헵탄), 옥탄 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노옥탄), 노난 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노노난), 및 데칸 트리니트릴(예를 들어, 트리시아노데칸), 및 이들의 조합물을 포함한다. 일부 경우에, 트리니트릴 화합물은 TCH, 부탄 트리니트릴, 또는 펜탄 트리니트릴 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0026] 화학 구조와 관련하여, 트리니트릴 화합물은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0027]

[0028] 상기 식에서, a , b , 및 c 는 독립적으로 0 내지 4이며, a , b , 및 c 의 합은 4 내지 10이다.

[0029] 전해질 용액의 첨가제 패키지 중에 존재하는 트리니트릴 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며 광범위하게 변할 수 있다. 일 실시양태에서, 전해질 용액의 첨가제 패키지는 15 중량% 내지 45 중량%의 트리니트릴 화합물, 예를 들어, 15 중량% 내지 42 중량%, 15 중량% 내지 40 중량%, 15 중량% 내지 38 중량%, 15 중량% 내지 35 중량%, 18 중량% 내지 45 중량%, 18 중량% 내지 42 중량%, 18 중량% 내지 40 중량%, 18 중량% 내지 38 중량%, 18 중량% 내지 35 중량%, 20 중량% 내지 45 중량%, 20 중량% 내지 42 중량%, 20 중량% 내지 40 중량%, 20 중량% 내지 38 중량%, 20 중량% 내지 35 중량%, 22 중량% 내지 45 중량%, 22 중량% 내지 42 중량%, 22 중량% 내지 40 중량%, 22 중량% 내지 38 중량%, 22 중량% 내지 35 중량%, 24 중량% 내지 45 중량%, 24 중량% 내지 42 중량%, 24 중량% 내지 40 중량%, 24 중량% 내지 38 중량%, 또는 24 중량% 내지 35 중량%의 트리니트릴 화합물을 포함한다. 하한과 관련하여, 전해질 용액의 첨가제 패키지는 15 중량% 초과와 트리니트릴 화합물, 예를 들어 18 중량% 초과, 20 중량% 초과, 22 중량% 초과, 또는 24 중량% 초과의 트리니트릴 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액의 첨가제 패키지는 45 중량% 미만의 트리니트릴 화합물, 예를 들어 42 중량% 미만, 40 중량% 미만, 38 중량% 미만, 또는 35 중량% 미만의 트리니트릴 화합물을 포함할 수 있다.

[0030] 일부 경우에, 트리니트릴 화합물은 전체 전해질 용액의 중량 백분율의 관점에서 특징지어질 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 0.01 중량% 내지 10 중량%의 트리니트릴 화합물, 예를 들어, 0.05 중량% 내지 7 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 3 중량%, 0.5 중량% 내지 5 중량%, 0.5 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 2 중량%의 트리니트릴 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 10 중량% 미만의 트리니트릴 화합물, 예를 들어, 7 중량% 미만, 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 트리니트릴 화합물을 포함할 수 있다. 하한과 관련하여, 전해질 용액은 0.01 중량% 초과인 트리니트릴 화합물, 예를 들어, 0.05 중량% 초과, 0.08 중량% 초과, 0.1 중량% 초과, 0.3 중량% 초과, 0.5 중량% 초과, 또는 1 중량% 초과인 트리니트릴 화합물을 포함할 수 있다.

[0031] 카보네이트 화합물

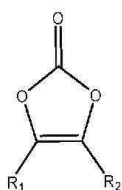
[0032] 본원에서 기술되는 전해질 용액의 첨가제 패키지는 트리니트릴 화합물 외에도 카보네이트 화합물, 예를 들어, 환형 카보네이트 화합물을 포함한다. 일부 경우에, 첨가제 패키지는 트리니트릴 화합물보다 더 많은, 예를 들어, 적어도 10% 이상, 적어도 20% 이상, 적어도 50% 이상, 적어도 75% 이상, 적어도 100% 이상, 또는 적어도 125% 이상의 환형 카보네이트 화합물(중량 기준)을 포함한다.

[0033] 카보네이트 화합물은 탄산의 임의의 에스테르, 예를 들어, 2개의 알콕시 작용기가 측면에 있는 카보닐 작용기를 포함하는 유기 화합물일 수 있다. 본 발명자들은 이러한 카보네이트 화합물의 존재가 특히 니트릴 화합물의 니트릴 작용기와 균형을 이룰 때 전해질 용액의 개선된 기능을 유리하게 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 카보네이트 화합물을 포함하면 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 전해질 용액의 성능을 개선시킬 수 있다.

[0034] 일부 경우에, 기재 용매 및 첨가제 패키지는 카보네이트 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 기재 용매(중의 카보네이트 화합물)는 이온성 화합물이 초기에 용해되는 용매이고/이거나 첨가제 패키지(중의 카보네이트 화합물)는 후속하여 기재 용매/이온성 화합물과 조합되는 성분이다. 일부 경우에, 카보네이트 화합물은 기재 용매의 성분 및 첨가제 패키지의 성분 모두로서 작용할 수 있다.

[0035] 카보네이트 화합물의 알콕시 작용기의 구조는 특별히 제한되지 않으며 광범위하게 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, 카보네이트 화합물의 2개의 알콕시 작용기는 동일하며; 다른 실시양태에서, 2개의 알콕시 작용기는 서로 상이하다. 각각의 알콕시 작용기는 지방족 또는 방향족 성분으로부터 선택될 수 있다. 적합한 지방족 알콕시 작용기의 예는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기(예를 들어, *n*-프로폭시 또는 이소프로폭시), 및 부톡시(예를 들어, *n*-부톡시, *sec*-부톡시, 또는 *tert*-부톡시)를 포함한다. 적합한 방향족 작용기의 예는 페녹시기 및 벤질옥시기를 포함한다. 예시적인 카보네이트 화합물은 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디벤질 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 메틸 부틸 카보네이트, 메틸 페닐 카보네이트, 메틸 벤질 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 에틸 부틸 카보네이트, 에틸 페닐 카보네이트, 에틸 벤질 카보네이트, 프로필 부틸 카보네이트, 프로필 페닐 카보네이트, 프로필 벤질 카보네이트, 부틸 페닐 카보네이트, 부틸 벤질 카보네이트, 및 페닐 벤질 카보네이트를 포함한다.

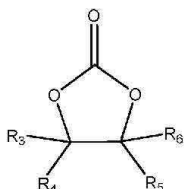
[0036] 카보네이트 화합물은 탄산의 환형 에스테르일 수 있으며, 따라서 2개의 알콕시 작용기는 탄소 가교에 의해 연결된다. 일부 실시양태에서, 카보네이트 화합물은 불포화 탄소 사슬에 의해 결합된 탄산의 환형 에스테르이다. 화학 구조와 관련하여, 이러한 실시양태의 카보네이트 화합물은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0037]

[0038] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 수소, 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, 또는 (C₁-C₁₀)할로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 각각의 R₁ 및 R₂는 수소이며, 카보네이트 화합물은 비닐렌 카보네이트이다.

[0039] 일부 실시양태에서, 카보네이트 화합물은 포화 탄소 사슬에 의해 결합된 탄산의 환형 에스테르이다. 화학 구조와 관련하여, 이러한 실시양태의 카보네이트 화합물은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0040]

[0041] 상기 식에서, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 수소, 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, 또는 (C₁-C₁₀)할로알킬로부터 독립적으로 선택된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 각각의 R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 수소이며, 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트이다.

[0042] 일부 실시양태에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중 하나 이상은 할로젠이다. 적합한 할로젠의 예로는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, 카보네이트 화합물은 플루오로비닐렌 카보네이트, 클로로비닐렌 카보네이트, 브로모비닐렌 카보네이트, 요오도비닐렌 카보네이트, 디플루오로비닐렌 카보네이트, 디클로로비닐렌 카보네이트, 디브로모비닐렌 카보네이트, 디요오도비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 요오도에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 디요오도에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트, 트리클로로에틸렌 카보네이트, 트리브로모에틸렌 카보네이트, 트리요오도에틸렌 카보네이트, 테트라플루오로에틸렌 카보네이트, 테트라클로로에틸렌 카보네이트, 테트라브로모에틸렌 카보네이트, 테트라요오도에틸렌 카보네이트일 수 있다. 일부 실시양태에서, 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트이다.

[0043] 일부 실시양태에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중 하나 이상은 알킬기이다. 적합한 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 및 데실기를 포함한다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, 카보네이트 화합물은 치환 또는 비치환된 4-메틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-프로필-1,3-디옥솔-2-온, 4-메틸-5-메틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-에틸-5-메틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-프로필-5-메틸-1,3-디옥솔-2-온, 에틸렌

카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 또는 부틸렌 카보네이트(예를 들어, 1,2-부틸렌 카보네이트, 시스-2,3-부틸렌 카보네이트, 또는 트랜스-2,3-부틸렌 카보네이트)이다.

[0044] 일부 실시양태에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중 하나 이상은 할로알킬기이다. 적합한 할로알킬기의 예는 -CH₂X, -CHX₂, -CX₃, -CH₂CH₂X, -CH₂CHX₂, -CH₂CX₃, -CHXCH₃, -CHXCH₂X, -CHXCHX₂, -CHXCX₃, -CX₂CH₃, -CX₂CH₂X, -CX₂CHX₂, -CX₂CX₃, -CH₂CH₂CH₂X, -CH₂CH₂CHX₂, -CH₂CH₂CX₃, -CH₂CHXCH₃, -CH₂CHXCH₂X, -CH₂CHXCHX₂, -CH₂CHXCX₃, -CH₂CX₂CH₃, -CH₂CX₂CH₂X, -CH₂CX₂CHX₂, -CH₂CX₂CX₃, -CHXCX₂CH₂X, -CHXCX₂CHX₂, -CHXCX₂CX₃, -CX₂CX₂CX₃, -CH₂CH₂CH₂CX₃, -CH₂CH₂CHXCH₂X, -CH₂CH₂CHXCHX₂, -CH₂CH₂CHXCX₃, -CH₂CH₂CX₂CH₃, -CH₂CH₂CX₂CH₂X, -CH₂CH₂CX₂CHX₂, -CH₂CH₂CX₂CX₃, -CH₂CHXCX₂CH₃, -CH₂CHXCX₂CH₂X, -CH₂CHXCX₂CHX₂, 및 -CH₂CHXCX₂CX₃를 포함하며, 상기 식들에서 X는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드로부터 선택되는 할로젠이다.

[0045] 전해질 용액의 첨가제 패키지 중에 존재하는 카보네이트 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며 광범위하게 변할 수 있다. 일 실시양태에서, 전해질 용액은 35 중량% 내지 90 중량%의 카보네이트 화합물, 예를 들어, 35 중량% 내지 75 중량%, 35 중량% 내지 70 중량%, 35 중량% 내지 68 중량%, 35 중량% 내지 65 중량%, 40 중량% 내지 75 중량%, 40 중량% 내지 72 중량%, 40 중량% 내지 70 중량%, 40 중량% 내지 68 중량%, 40 중량% 내지 65 중량%, 45 중량% 내지 75 중량%, 45 중량% 내지 72 중량%, 45 중량% 내지 70 중량%, 45 중량% 내지 68 중량%, 45 중량% 내지 65 중량%, 50 중량% 내지 75 중량%, 50 중량% 내지 72 중량%, 50 중량% 내지 70 중량%, 50 중량% 내지 68 중량%, 또는 50 중량% 내지 65 중량%의 카보네이트 화합물을 포함한다. 하한과 관련하여, 전해질 용액의 첨가제 패키지는 35 중량% 초과, 예를 들어, 40 중량% 초과, 45 중량% 초과, 또는 50 중량% 초과의 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액의 첨가제 패키지는 90 중량% 미만, 예를 들어 75 중량% 미만, 72 중량% 미만, 70 중량% 미만, 68 중량% 미만, 또는 65 중량% 미만의 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] 일부 경우에, 카보네이트 화합물은 전체 전해질 용액의 중량 백분율의 관점에서 특징지어질 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 0.01 중량% 내지 10 중량%의 카보네이트 화합물, 예를 들어, 0.05 중량% 내지 7 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 4 중량%, 0.5 중량% 내지 5 중량%, 0.5 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 10 중량% 미만의 카보네이트 화합물, 예를 들어, 7 중량% 미만, 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2.5 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 하한과 관련하여, 전해질 용액은 0.01 중량% 초과와 카보네이트 화합물, 예를 들어, 0.05 중량% 초과, 0.08 중량% 초과, 0.1 중량% 초과, 0.3 중량% 초과, 0.5 중량% 초과, 또는 1 중량% 초과와 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0047] 낮은 VC/EC

[0048] 상기에서 언급한 바와 같이, 전해질 용액에서 카보네이트 화합물의 함량 및 구조(선형 대 환형, 대칭형 대 비대칭형)는, 니트릴 화합물의 존재 여부에 따라, 상기에서 개시된 놀라운 화학적 특성 및 성능 특징을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 선형, 환형, 대칭형, 및 비대칭형 카보네이트의 특정 시너지 조합은 예상치 못한 성능 특징에 기여한다.

[0049] 대칭은 화합물이 이동분될 수 있으며 생성되는 두 면이 서로의 거울상이 될 것임을 의미한다. 비대칭은 화합물이 이동분될 수 없으며 생성되는 두 면이 서로의 거울상이 되지 않을 것임을 의미한다.

[0050] 일부 실시양태에서, 전해질 조성물은 낮은 환형 카보네이트 함량(CCC)을 갖는다. 카보네이트 화합물은 환형 카보네이트를 포함하며, 이들은 특정 양으로 사용된다. 일부 경우에, 이러한 환형 카보네이트는 기재 용매 및 첨가제 성분으로서 사용되는 환형 카보네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 0.01 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 0.05 중량% 내지 30 중량%, 0.1 중량% 내지 30 중량%, 0.1 중량% 내지 30 중량%, 0.1 중량% 내지 25 중량%, 0.5 중량% 내지 30 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 25 중량%의 환형 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 40 중량% 미만, 예를 들어, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만의 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 환형 카보네이트는 VC 및/또는 EC(및/또는 FEC)를 포함할 수 있으며, VC 및/또는 EC(및/또는 FEC)는 이러한 양으로 존재한다. 일부 경우에, 환형 카보네이트는 EC를 포함하며, EC는 이러한 적은 양으로 존재한다. 일부 경우에, 전해질 용액은 환형 카보네이트 화합물, 예를 들어 EC를 전혀 포함하지 않을 수 있다. 일부 경우에, FEC가 존재하는 경우, 전해질 용액은 7 중량% 미만, 예를 들어, 6 중량% 미만, 5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만의 FEC를 포함할 수 있다.

량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 FEC를 포함한다.

[0051] 높은 DMC/DEC

[0052] 일부 경우에, 카보네이트 화합물은 높은 대칭형 선형 카보네이트 함량을 갖는다. 카보네이트 화합물은 대칭형 선형 카보네이트를 포함하며, 이들은 특정 양으로 사용된다. 일부 경우에, 이러한 대칭형 선형 카보네이트는 기재 용매로서 사용되는 대칭형 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 19 중량% 내지 90 중량%, 예를 들어, 19 중량% 내지 85 중량%, 20 중량% 내지 85 중량%, 20 중량% 내지 80 중량%, 19 중량% 내지 80 중량%, 20 중량% 내지 75 중량%, 또는 25 중량% 내지 75 중량%의 대칭형 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 하한과 관련하여, 전해질 용액은 15 중량% 초과, 예를 들어 18 중량% 초과, 19 중량% 초과, 20 중량% 초과, 22 중량% 초과, 25 중량% 초과, 30 중량% 초과, 40 중량% 초과, 50 중량% 초과, 또는 60 중량% 초과,의 대칭형 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 대칭형 선형 카보네이트는 DEC 및/또는 DMC를 포함할 수 있으며, DEC 및/또는 DMC는 이러한 양으로 존재한다. 일부 경우에, 대칭형 선형 카보네이트는 DEC를 포함하며, DEC는 이러한 많은 양으로 존재한다. 이러한 더 많은 양을 사용하면 대칭형 선형 카보네이트, 예를 들어, DEC 및/또는 DMC를 거의 포함하지 않는 전해질 용액에 비해 전술한 점도, 인화점, 및 임피던스 이점에 기여하는 것으로 나타났다. 예를 들어, 예기치 않게도, 더 많은 양의 대칭형 선형 카보네이트를 (트리니트릴 화합물과의 조합으로) 사용하면 점도에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 인화점/유전 상수를 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

[0053] 낮은 EMC

[0054] 일부 경우에, 전해질 용액은 기재 용매로서 사용되는 (적은 양의) 비대칭형 (선형) 카보네이트, 예를 들어, EMC를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 0.01 중량% 내지 50 중량%, 예를 들어, 0.05 중량% 내지 45 중량%, 0.1 중량% 내지 40 중량%, 0.1 중량% 내지 35 중량%, 0.1 중량% 내지 25 중량%, 0.5 중량% 내지 35 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 25 중량%의 비대칭형 (선형) 카보네이트를 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 50 중량% 미만, 예를 들어, 45 중량% 미만, 40 중량% 미만, 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만의 비대칭형 (선형) 카보네이트를 포함할 수 있다. 비대칭형 (선형) 카보네이트는 EMC를 포함할 수 있으며, 이러한 양으로 존재할 수 있다. 일부 경우에, 전해질 용액은 비대칭형 (선형) 카보네이트, 예를 들어, EMC를 전혀 포함하지 않을 수 있다. 여기서, 더 적은 양의 비대칭형 선형 카보네이트를 (트리니트릴 화합물과 조합으로) 사용하면 인화점 및 유전 상수 성능을 희생하지 않으면서 전해질 용액의 점도를 낮추는 데 유리하게 기여한다.

[0055] 카보네이트 화합물의 함량도 또한 트리니트릴 화합물의 함량에 대해 기술될 수 있다. 일 실시양태에서, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1, 예를 들어, 0.5:1 내지 4:1, 0.5:1 내지 3.5:1, 0.5:1 내지 3:1, 0.5:1 내지 2.5:1, 0.75:1 내지 5:1, 0.75:1 내지 4:1, 0.75:1 내지 3.5:1, 0.75:1 내지 3:1, 0.75:1 내지 2.5:1, 1:1 내지 5:1, 1:1 내지 4:1, 1:1 내지 3.5:1, 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 2.5:1, 1.25:1 내지 5:1, 1.25:1 내지 4:1, 1.25:1 내지 3.5:1, 1.25:1 내지 3:1, 1.25:1 내지 2.5:1, 1.5:1 내지 5:1, 1.5:1 내지 4:1, 1.5:1 내지 3.5:1, 1.5:1 내지 3:1, 또는 1.5:1 내지 2.5:1이다. 하한과 관련하여, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 이상, 예를 들어, 0.75:1 이상, 1:1 이상, 1.25:1 이상, 또는 1.5:1 이상일 수 있다. 상한과 관련하여, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 5:1 이하, 예를 들어, 4:1 이하, 3.5:1 이하, 3:1 이하, 또는 2.5:1 이하일 수 있다.

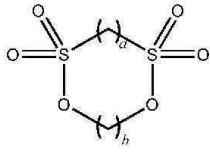
[0056] 설폰네이트 화합물

[0057] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 설폰네이트 화합물을 추가로 포함한다. 설폰네이트 화합물은 설폰산의 임의의 에스테르일 수 있다. 이와 같이, 설폰네이트 화합물은 적어도 하나의 작용기 $R'SO_2OR''$ 를 포함하며, 여기서 R' 및 R'' 는 각각 임의의 유기 작용기(예를 들어, 알킬기, 알케닐기, 또는 아릴기)이다. 예를 들어, R' 및 R'' 는 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 페닐기, 벤질기, 톨릴기일 수 있다.

[0058] 일부 실시양태에서, R' 및 R'' 는 탄소 가교를 형성한다. 달리 말하면, 일부 실시양태에서, 설폰네이트 화합물은 환형 설폰산 에스테르, 또는 설폰이다. 예를 들어, 설폰네이트 화합물은 3개의 탄소(예를 들어, 1,3-프로판 설폰), 4개의 탄소(예를 들어, 1,4-부탄 설폰), 또는 5개의 탄소(예를 들어, 1,5-펜탄 설폰)의 치환 또는 비치환된 가교를 포함할 수 있다.

[0059] 일부 실시양태에서, 설폰네이트 화합물은 디설폰네이트 에스테르이다. 이와 같이, 설폰네이트 화합물은 각각 동일하거나 상이할 수 있는 2개의 작용기 $R'SO_2OR''$ 를 포함하며, 여기서 R' 및 R'' 는 각각, 예를 들어, 전술된 바와

같은 임의의 유기 작용기이다. 일부 실시양태에서, 설포네이트 화합물은 환형 디설포네이트 에스테르이다. 화학 구조와 관련하여, 이러한 실시양태의 설포네이트 화합물은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0060]

[0061]

상기 식에서, a 및 b는 독립적으로 1 내지 4이다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, 설포네이트 화합물은 메틸렌 메탄디설포네이트, 메틸렌 에탄디설포네이트, 메틸렌 프로판디설포네이트, 메틸렌 부탄디설포네이트, 에틸렌 메탄디설포네이트, 에틸렌 에탄디설포네이트, 에틸렌 프로판디설포네이트, 에틸렌 부탄디설포네이트, 프로필렌 메탄디설포네이트, 프로필렌 에탄디설포네이트, 프로필렌 프로판디설포네이트, 프로필렌 부탄디설포네이트, 부틸렌 메탄디설포네이트, 부틸렌 에탄디설포네이트, 부틸렌 프로판디설포네이트, 또는 부틸렌 부탄디설포네이트일 수 있다.

[0062]

전해질 용액의 첨가제 패키지 중에 존재하는 설포네이트 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으며 광범위하게 변할 수 있다. 일 실시양태에서, 전해질 용액은 15 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 15 중량% 내지 37 중량%, 15 중량% 내지 35 중량%, 15 중량% 내지 32 중량%, 15 중량% 내지 30 중량%의 설포네이트 화합물, 18 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 18 중량% 내지 37 중량%, 18 중량% 내지 35 중량%, 18 중량% 내지 32 중량%, 18 중량% 내지 30 중량%의 설포네이트 화합물, 20 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 20 중량% 내지 37 중량%, 20 중량% 내지 35 중량%, 20 중량% 내지 32 중량%, 20 중량% 내지 30 중량%의 설포네이트 화합물, 22 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 22 중량% 내지 37 중량%, 22 중량% 내지 35 중량%, 22 중량% 내지 32 중량%, 22 중량% 내지 30 중량%의 설포네이트 화합물, 24 중량% 내지 40 중량%, 예를 들어, 24 중량% 내지 37 중량%, 24 중량% 내지 35 중량%, 24 중량% 내지 32 중량%, 또는 24 중량% 내지 30 중량%의 설포네이트 화합물을 포함한다. 하한과 관련하여, 전해질 용액은 15 중량% 초과, 예를 들어, 18 중량% 초과, 20 중량% 초과, 22 중량% 초과, 또는 24 중량% 초과, 또는 24 중량% 초과, 또는 30 중량% 미만의 설포네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 40 중량% 미만, 예를 들어, 37 중량% 미만, 35 중량% 미만, 32 중량% 미만, 또는 30 중량% 미만의 설포네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0063]

일부 경우에, 설포네이트 화합물은 전체 전해질 용액의 중량 백분율의 관점에서 특징지어질 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 트리니트릴 화합물 및/또는 카보네이트 화합물과 관련하여 상기에서 언급한 조성 범위 및 한계에 따라 설포네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0064]

설포네이트 화합물의 함량도 또한 트리니트릴 화합물의 함량에 대해 기술될 수 있다. 일 실시양태에서, 설포네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.1:1 내지 3:1, 예를 들어, 0.1:1 내지 2.75:1, 0.1:1 내지 2.5:1, 0.1:1 내지 2:1, 0.1:1 내지 1.75:1, 0.25:1 내지 3:1, 0.25:1 내지 2.75:1, 0.25:1 내지 2.5:1, 0.25:1 내지 2:1, 0.25:1 내지 1.75:1, 0.5:1 내지 3:1, 0.5:1 내지 2.75:1, 0.5:1 내지 2.5:1, 0.5:1 내지 2:1, 0.5:1 내지 1.75:1, 0.75:1 내지 3:1, 0.75:1 내지 2.75:1, 0.75:1 내지 2.5:1, 0.75:1 내지 2:1, 0.75:1 내지 1.75:1, 0.9:1 내지 3:1, 0.9:1 내지 2.75:1, 0.9:1 내지 2.5:1, 0.9:1 내지 2:1, 또는 0.9:1 내지 1.75:1이다. 하한과 관련하여, 설포네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.1:1 이상, 예를 들어, 0.25:1 이상, 0.5:1 이상, 0.75:1 이상, 또는 0.9:1 이상일 수 있다. 상한과 관련하여, 설포네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 3:1 이하, 예를 들어, 2.75:1 이하, 2.5:1 이하, 2:1 이하, 또는 1.75:1 이하일 수 있다.

[0065]

설포네이트 화합물의 함량은 또한 카보네이트 화합물의 함량에 대해 기술될 수 있다. 일 실시양태에서, 카보네이트 화합물 대 설포네이트 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1, 예를 들어, 0.5:1 내지 4:1, 0.5:1 내지 3.5:1, 0.5:1 내지 3:1, 0.5:1 내지 2.5:1, 0.75:1 내지 5:1, 0.75:1 내지 4:1, 0.75:1 내지 3.5:1, 0.75:1 내지 3:1, 0.75:1 내지 2.5:1, 1:1 내지 5:1, 1:1 내지 4:1, 1:1 내지 3.5:1, 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 2.5:1, 1.25:1 내지 5:1, 1.25:1 내지 4:1, 1.25:1 내지 3.5:1, 1.25:1 내지 3:1, 1.25:1 내지 2.5:1, 1.5:1 내지 5:1, 1.5:1 내지 4:1, 1.5:1 내지 3.5:1, 1.5:1 내지 3:1, 또는 1.5:1 내지 2.5:1이다. 하한과 관련하여, 카보네이트 화합물 대 설포네이트 화합물의 중량비는 0.5:1 이상, 예를 들어, 0.75:1 이상, 1:1 이상, 1.25:1 이상, 또는 1.5:1 이상일 수 있다. 상한과 관련하여, 카보네이트 화합물 대 설포네이트 화합물의 중량비는 5:1 이하, 예를 들어, 4:1 이하, 3.5:1 이하, 3:1 이하, 또는 2.5:1 이하일 수 있다.

[0066]

기재 용매

- [0067] 기재 용매(base solvent)는 이온성 성분이 용해되는 용매이다. 기재 용매는 광범위하게 다양할 수 있으며, 많은 기재 용매가 알려져 있다.
- [0068] 기재 용매는 비수성 유기 용매이다. 비수성 유기용매는 배터리의 전기화학 반응에 참여하는 이온을 전달하기 위한 매질로서 작용한다. 일부 경우에, 특정 기재 용매 성분, 예를 들어, 카보네이트는, 예를 들어, DEC, DMC, EC, 및 VC에 대해 상기에서 논의된 범위 및 한계로 존재할 수 있다. 특정 기재 용매 성분을 사용하면, 상기에서 논의된 바와 같이, 본원에서 기술되는 예상치 못한 성능 이점에 기여한다.
- [0069] 비수성 유기용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 카보네이트계 용매의 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 및 부틸렌 카보네이트(BC)를 포함한다. 에스테르계 용매의 예로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드, 발레로락톤, 메발로노락톤, 및 카프로락톤, 뿐만 아니라 첨가제와 관련하여 상기에서 언급된 기타 카보네이트를 포함할 수 있다. 에테르계 용매의 예로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로푸란 및 테트라하이드로푸란을 포함한다. 케톤계 용매의 예로는 시클로헥사논을 포함한다. 알코올계 용매의 예로는 에틸 알코올, 이소프로필 알코올을 포함한다. 비양성자성 용매의 예로는 R-CN(여기서, R은 이중 결합, 방향족 고리, 또는 에테르 결합을 포함하는 C_2 내지 C_{20} 선형, 분지형, 또는 환형 탄화수소 기이다)과 같은 니트릴, 디메틸포름아미드와 같은 아미드, 1,3-디옥솔란과 같은 디옥솔란, 설포란을 포함한다.
- [0070] 단일 비수성 유기 용매가 사용될 수 있거나, 또는 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 유기 용매의 혼합물이 사용되는 경우, 혼합 비율은 본원에서 논의된 범위 및 한계에 따라 제어될 수 있다.
- [0071] 방향족 탄화수소계 유기 용매도 또한 사용될 수 있다. 탄화수소계 유기 용매의 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 요오도벤젠, 1,2-디요오도벤젠, 1,3-디요오도벤젠, 1,4-디요오도벤젠, 1,2,3-트리요오도벤젠, 1,2,4-트리요오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 요오도톨루엔, 1,2-디요오도톨루엔, 1,3-디요오도톨루엔, 1,4-디요오도톨루엔, 1,2,3-트리요오도톨루엔, 1,2,4-트리요오도톨루엔, 크실렌, 또는 이들의 조합물을 포함한다.
- [0072] 이온성 성분
- [0073] 전해질 용액은 또한 이온성 성분, 예를 들어, 리튬 염을 포함한다.
- [0074] 이온성 성분은 기재 용매에 용해될 수 있다. 이온성 성분은 배터리에 리튬 이온을 공급하고, 재충전 가능한 리튬 배터리의 기본 동작을 가능하게 하며, 양극과 음극 사이의 리튬 이온 수송을 개선한다. 리튬염의 예로는 지지 전해질 염, 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(CxF_{2x+1}SO_2)(CyF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이다), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, $LiBOB$), 또는 이들의 조합물을 포함한다. 리튬 염은 약 0.1 M 내지 약 2.0 M, 예를 들어, 0.5 M 내지 2.0 M, 또는 0.8 M 내지 1.6 M 범위의 농도로 사용될 수 있다.
- [0075] 2차 전지
- [0076] 전술한 바와 같이, 본원에서 기술되는 전해질 용액은 2차 전지에 사용하기 위해 고려된다. 2차 전지는 애노드, 캐소드, 및 본원에서 기술되는 임의의 전해질 용액을 포함한다.
- [0077] 애노드는 방전 중에 전자를 방출하는 전극이다. 본원에서 기술되는 전해질 용액과 함께 사용하기 위한 2차 전지의 애노드는 바람직하게는 흑연을 포함한다.
- [0078] 캐소드는 방전 중에 방출된 전자를 유인하는 전극이다. 본원에서 기술되는 전해질 용액과 함께 사용하기 위한 2차 전지의 캐소드는 캐소드 활물질(cathode active material)을 갖는다. 캐소드 활물질은 리튬 함유 전이금속 복합 산화물을 포함한다. 예를 들어, 캐소드 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 스피넬 리튬 망간산염

(LiMn_2O_4), 코발트-니켈-망간-함유 리튬 복합 산화물, 및/또는 알루미늄-니켈-코발트-함유 리튬 복합 산화물을 포함할 수 있다.

[0079] 일부 실시양태에서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 x , y 및 z 는 독립적으로 0 내지 8로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, x 는 6이고, y 는 2이고, z 는 2이며, 따라서 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_6\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{O}_2$ 를 갖는다. 다른 실시양태에서, 예를 들어, x 는 8이고, y 는 1이고, z 는 1이며, 따라서 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_8\text{MnCoO}_2$ 를 갖는다.

[0080] 일부 실시양태에서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 x , y , 및 z 는 독립적으로 0 내지 8로부터 선택된다.

[0081] 성능 특성

[0082] 본 개시내용의 전해질 용액은 놀랍게도 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리의 기능을 개선하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 본 개시내용의 전해질 용액은 놀랍게도 2차 전지 및/또는 전해질 용액을 테스트함으로써 다양한 성능 특성의 개선을 입증한다.

[0083] 본원에서 사용되는 "~ 초과"는 ~보다 크거나 같은 의미로 해석될 수 있으며, "~ 미만"은 ~보다 작거나 같은 의미로 해석될 수 있다.

[0084] 전압 강하

[0085] 리튬 이온 배터리와 같은 2차 전지는 전해질 용액에서 금속, 예를 들어, 애노드와 캐소드 사이의 전압 전위의 생성에 의해 작동한다. 특히, 회로에서 분리되었을 때의 애노드와 캐소드 사이의 전위차는 개방 회로 전압을 생성한다. 개방 회로 전압은 2차 전지의 내부 저항으로 인해 감소할 수 있으며; 이것은 일반적으로 전압 강하로 알려져 있다. 다양한 요인들이 전압 강하에 기여하며, 예를 들어, 본 발명자들은 전압 강하가 캐소드에서의 산화 반응에 의해 야기될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0086] 높은 전압 강하는 개방 회로 전압을 감소시킴으로써 기전력을 감소시키기 때문에 바람직하지 않다. 이는 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리의 효율을 감소시킨다. 이와 같이, 전해질 용액은 낮은 전압 강하를 나타내는 것이 바람직하다. 전압 강하는 당업자에게 공지된 통상적인 수단을 사용하여 테스트할 수 있다.

[0087] 일부 실시양태에서, 본원에서 기술되는 전해질 용액을 사용하는 배터리는 0.25 V 미만, 예를 들어, 0.22 V 미만, 0.2 V 미만, 0.18 V 미만, 0.16 V 미만, 0.14 V 미만, 또는 0.12 V 미만의 전압 강하를 나타낸다. 하한과 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 0 V 초과, 예를 들어, 1 mV 초과, 5 mV 초과, 10 mV 초과, 15 mV 초과, 또는 25 mV 초과의 전압 강하를 나타낼 수 있다. 범위와 관련하여, 전해질 용액은 0 V 내지 0.25 V, 예를 들어, 0 V 내지 0.22 V, 0 V 내지 0.2 V, 0 V 내지 0.18 V, 0 V 내지 0.16 V, 0 V 내지 0.14 V, 0 V 내지 0.12 V, 1 mV 내지 0.25 V, 1 mV 내지 0.22 V, 1 mV 내지 0.2 V, 1 mV 내지 0.18 V, 1 mV 내지 0.16 V, 1 mV 내지 0.14 V, 1 mV 내지 0.12 V, 5 mV 내지 0.25 V, 5 mV 내지 0.22 V, 5 mV 내지 0.2 V, 5 mV 내지 0.18 V, 5 mV 내지 0.16 V, 5 mV 내지 0.14 V, 5 mV 내지 0.12 V, 10 mV 내지 0.25 V, 10 mV 내지 0.22 V, 10 mV 내지 0.2 V, 10 mV 내지 0.18 V, 10 mV 내지 0.16 V, 10 mV 내지 0.14 V, 10 mV 내지 0.12 V, 15 mV 내지 0.25 V, 15 mV 내지 0.22 V, 15 mV 내지 0.2 V, 15 mV 내지 0.18 V, 15 mV 내지 0.16 V, 15 mV 내지 0.14 V, 15 mV 내지 0.12 V, 25 mV 내지 0.25 V, 25 mV 내지 0.22 V, 25 mV 내지 0.2 V, 25 mV 내지 0.18 V, 25 mV 내지 0.16 V, 25 mV 내지 0.14 V, 또는 25 mV 내지 0.12 V의 전압 강하를 나타낼 수 있다.

[0088] 가스 발생 값

[0089] 2차 전지의 제조 및/또는 작동 중에, 예를 들어, 리튬 이온 배터리에서 고체 전해질 계면의 형성 중에 진행되는 전기화학 반응은 가스, 예를 들어, 가스상 수소 및/또는 가스상 산소의 형성을 초래할 수 있다. 통상적인 2차 전지, 예를 들어, 납축전지(lead acid battery)에서, 전해질 용액에 가스 및/또는 버블이 존재하는 것이 바람직할 수 있는데, 이는 2차 전지가 완전한 충전 상태에 도달하는 것을 나타내기 때문이다. 그러나, 본 발명자들은 특정 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리에서 가스의 형성은 2차 전지의 열화에 기여한다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 가스의 형성은 함유물의 부피에 영향을 미칠 수 있다. 최악의 경우, 폭발로 이어질 수 있다. 이와 같이, 제조 및/또는 작동 중에 비교적 적은 양의 가스를 생성하는 2차 전지를 개발하는 것이 바람직할 수 있다.

[0090] 본 발명자들은 놀랍게도 본원에서 개시되는 전해질 용액이 2차 전지의 제조 및/또는 작동 중에 비교적 적은 양의 가스를 생성한다는 것을 발견하였다. 특히, 전해질 용액은 리튬 이온 배터리에서 고체 전해질 계면을 형성하는 동안 비교적 적은 양의 가스를 생성한다. 이러한 형성 단계 동안 생성된 가스의 양을 "가스 값(gas value)"으로 기록할 수 있다. 가스 값은 당업자에게 공지된 통상적인 수단을 사용하여 테스트할 수 있다.

[0091] 일 실시양태에서, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 4.9 mL 미만, 예를 들어, 4.8 mL 미만, 4.5 mL 미만, 3.8 mL 미만, 3 mL 미만, 2 mL 미만, 1 mL 미만, 0.75 mL 미만, 또는 0.3 mL 미만의 가스 값을 나타낸다. 하한과 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 0 mL 초과, 예를 들어, 0.01 mL 초과, 0.02 mL 초과, 0.03 mL 초과 또는 0.04 mL 초과인 가스 값을 나타낼 수 있다. 범위와 관련하여, 전해질 용액은 0 mL 내지 3 mL, 예를 들어, 0 mL 내지 2 mL, 0 mL 내지 1 mL, 0 mL 내지 0.75 mL, 0 mL 내지 0.3 mL, 0.01 mL 내지 3 mL, 0.01 mL 내지 2 mL, 0.01 mL 내지 1 mL, 0.01 mL 내지 0.75 mL, 0.01 mL 내지 0.3 mL, 0.02 mL 내지 3 mL, 0.02 mL 내지 2 mL, 0.02 mL 내지 1 mL, 0.02 mL 내지 0.75 mL, 0.02 mL 내지 0.3 mL, 0.03 mL 내지 3 mL, 0.03 mL 내지 2 mL, 0.03 mL 내지 1 mL, 0.03 mL 내지 0.75 mL, 0.03 mL 내지 0.3 mL, 0.04 mL 내지 3 mL, 0.04 mL 내지 2 mL, 0.04 mL 내지 1 mL, 0.04 mL 내지 0.75 mL, 또는 0.04 mL 내지 0.3 mL의 가스 값을 나타낼 수 있다. 배터리는 4.2 V, 4.3 V, 4.4 V 또는 4.48 V에서 작동할 때 이러한 결과를 얻을 수 있다.

[0092] 쿨롱 효율

[0093] 2차 전지는 2차 전지로부터 회수된 에너지가 2차 전지에 투입된 전하보다 적도록 하는 비효율성을 갖는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 2차 전지 내에서 발생하는 기생 반응은 고효율을 방해할 수 있다. 2차 전지의 과부하도 또한 그의 효율을 감소시킬 수 있다. 이는 또한 사이클 수명을 단축하여 배터리 변형에 기여한다. 2차 전지의 효율은 일반적으로 쿨롱 효율(종종 패러디 효율이라고도 함)로 측정된다. 쿨롱 효율(CE: coulombic efficiency)은 전체 사이클에 걸쳐 배터리에 투입된 총 충전량에 대한 배터리에서 추출된 총 충전량의 비율이다. CE는 당업자에게 공지된 통상적인 수단을 사용하여 테스트할 수 있다.

[0094] 기존의 리튬 이온 전지는 비교적 높은 CE를 갖는 것으로 알려져 있으나, 배터리의 효율은 배터리를 충전하는 조건에 따라 제한된다. 특히, 기존의 리튬 이온 배터리의 높은 CE는 적당한 전류 및 비교적 낮은 온도에서 충전해야 한다. 또한, 기존의 리튬 이온은 일반적으로 초기 사이클링에서 낮은 CE를 가지며, 단지 사이클링 후에만 개선된 CE를 나타낸다. 이와 같이, 높은 초기 CE를 나타내는 개선된 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리가 필요하다.

[0095] 본 발명자들은 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리의 CE는 전해질 용액의 선택에 의해 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 특히, 본원에서 기술되는 전해질 용액을 사용하는 배터리는 초기 사이클에서 비교적 높은 CE를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 제1 사이클에서 0.8 초과, 예를 들어, 0.82 초과, 0.84 초과, 0.85 초과, 0.86 초과, 또는 0.88 초과와 평균 CE를 나타낸다. 상한과 관련하여, 전해질 용액은 제1 사이클에서 1.0 이하, 예를 들어, 0.999 미만, 0.998 미만, 0.997 미만, 또는 0.996 미만의 평균 CE를 나타낼 수 있다. 범위와 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 제1 사이클에서 0.8 내지 1.0, 예를 들어, 0.8 내지 0.999, 0.8 내지 0.998, 0.8 내지 0.997, 0.8 내지 0.996, 0.82 내지 1.0, 0.82 내지 0.999, 0.82 내지 0.998, 0.82 내지 0.997, 0.82 내지 0.996, 0.84 내지 1.0, 0.84 내지 0.999, 0.84 내지 0.998, 0.84 내지 0.997, 0.84 내지 0.996, 0.86 내지 1.0, 0.86 내지 0.999, 0.86 내지 0.998, 0.86 내지 0.997, 0.86 내지 0.996, 0.88 내지 1.0, 0.88 내지 0.999, 0.88 내지 0.998, 0.88 내지 0.997, 또는 0.88 내지 0.996의 평균 CE를 나타낼 수 있다.

[0096] 본원에서 기술되는 전해질 용액은 또한 후기 사이클에서 비교적 높은 CE를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 20번째 사이클에서 0.9 초과, 예를 들어, 0.92 초과, 0.94 초과, 0.96 초과, 0.98 초과, 0.99 초과, 0.995 초과, 0.996 초과, 또는 0.997 초과의 평균 CE를 나타낸다. 상환과 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 20번째 사이클에서 1.0 이하, 예를 들어, 0.999 미만, 0.998 미만, 0.997 미만, 또는 0.996 미만의 평균 CE를 나타낼 수 있다. 범위와 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 20번째 사이클에서 0.9 내지 1.0, 예를 들어, 0.9 내지 0.999, 0.9 내지 0.998, 0.9 내지 0.997, 0.9 내지 0.996, 0.92 내지 1.0, 0.92 내지 0.999, 0.92 내지 0.998, 0.92 내지 0.997, 0.92 내지 0.996, 0.94 내지 1.0, 0.94 내지 0.999, 0.94 내지 0.998, 0.94 내지 0.997, 0.94 내지 0.996, 0.96 내지 1.0, 0.96 내지 0.999, 0.96 내지 0.998, 0.96 내지 0.997, 0.96 내지 0.996, 0.98 내지 1.0, 0.98 내지 0.999, 0.98 내지 0.998, 0.98 내지 0.997, 또는 0.98 내지 0.996의 평균 CE를 나타낼 수 있다. 배터리는 특정 전압, 예를 들어, 4.2 V, 4.3 V, 4.4 V, 또는 4.48 V에서 작동할 때 이러한 결과를 얻을 수 있다.

- [0097] 임피던스(증가)
- [0098] 전술한 바와 같이, 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리는 작동 시에 비효율을 경험한다. 비효율의 한 가지 원인은 내부 저항과 리액턴스의 조합인 임피던스이다. 2차 전지 배터리의 내부 저항은 2개의 구성요소: 전기(또는 오옴) 저항과 이온 저항으로 구성된다. 전기 저항은 전기 회로의 전류 흐름에 반대하는 측정값이다. 이온 저항은 전극 표면적 및 전해질 전도도와 같은 내부 요인으로 인한 전류 흐름에 반대하는 측정값이다. 임피던스 증가(impedance growth)는 일반적으로 사이클의 평균 충전 전압과 평균 방전 전압 사이의 차이로서 기록된다. 임피던스 증가는 당업자에게 공지된 통상적인 수단을 사용하여 테스트할 수 있다.
- [0099] 2차 전지, 예를 들어, 리튬 이온 배터리의 내부 저항은 일반적으로 시간 및/또는 사이클링에 따라 증가한다. 일반적으로 내부 저항이 낮을수록 더 높은 용량 및 효율을 나타내기 때문에, 이러한 내부 저항의 증가는 2차 전지의 열화에 기여한다.
- [0100] 본 발명자들은 놀랍게도 전해질 용액이 시간에 따른 임피던스의 증가를 감소시킨다는 것을 발견하였다. 일부 실시양태에서, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 25 사이클에 걸쳐 20% 미만, 예를 들어, 18% 미만, 16% 미만, 14% 미만, 또는 12% 미만의 임피던스 증가를 나타낸다. 하한과 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 25 사이클에 걸쳐 0% 초과, 예를 들어, 2% 초과, 4% 초과, 6% 초과, 또는 8% 초과 임피던스 증가를 나타낼 수 있다. 범위와 관련하여, 전해질 용액을 사용하는 배터리는 25 사이클에 걸쳐 0% 내지 20%, 예를 들어, 0% 내지 18%, 0% 내지 16%, 0% 내지 14%, 0% 내지 12%, 25 사이클에 걸쳐 2% 내지 20%, 예를 들어, 2% 내지 18%, 2% 내지 16%, 2% 내지 14%, 2% 내지 12%, 25 사이클에 걸쳐 4% 내지 20%, 예를 들어, 4% 내지 18%, 4% 내지 16%, 4% 내지 14%, 4% 내지 12%, 25 사이클에 걸쳐 6% 내지 20%, 예를 들어, 6% 내지 18%, 6% 내지 16%, 6% 내지 14%, 6% 내지 12%, 25 사이클에 걸쳐 8% 내지 20%, 예를 들어, 8% 내지 18%, 8% 내지 16%, 8% 내지 14%, 또는 8% 내지 12%의 임피던스 증가를 나타낼 수 있다.
- [0101] 용량 유지율
- [0102] 일부 실시양태에서, 배터리에서 작동될 때, 배터리는 95 초과, 예를 들어, 96 초과, 97 초과, 98 초과, 또는 99 초과 용량 유지율(capacity retention)을 나타낼 수 있다.
- [0103] 용량 감소
- [0104] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 0.0060 미만, 예를 들어, 0.0055 미만, 0.0053 미만, 0.0050 미만, 0.0049 미만, 또는 0.00485 미만의 용량 감소(capacity fade)를 나타낸다. 배터리는 특정 전압, 예를 들어, 3.7 V 또는 4.3 V에서 작동할 때 이러한 결과를 얻을 수 있으며, 측정값은 사이클 2로 영점 조정될 수 있다.
- [0105] 점도
- [0106] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 1.16 cps 미만, 예를 들어, 1.12 cps 미만, 1.0 cps 미만, 0.98 cps 미만, 0.95 cps 미만, 0.75 cps 미만, 0.70 cps 미만, 0.68 cps 미만, 0.67 cps 미만, 또는 0.66 cps 미만의 점도를 갖는다. 이는 1.16 cps를 (상당히) 초과하는 점도를 갖는 종래의 용액보다 훨씬 더 작다. 범위와 관련하여, 전해질 용액은 0.50 cps 내지 1.16 cps, 예를 들어, 0.55 cps 내지 1.12 cps, 0.57 cps 내지 1.0 cps, 또는 0.60 cps 내지 0.98 cps 범위의 점도를 가질 수 있다. 통상적인 점도 측정 기술은 잘 알려져 있다.
- [0107] 인화점
- [0108] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은 12℃ 초과, 예를 들어, 15℃ 초과, 16℃ 초과, 17℃ 초과, 20℃ 초과, 22℃ 초과, 25℃ 초과, 27℃ 초과, 또는 30℃ 초과 인화점(flash point)을 갖는다. 범위와 관련하여, 전해질 용액은 12℃ 내지 30℃, 예를 들어, 17℃ 내지 30℃, 23℃ 내지 30℃, 또는 25℃ 내지 30℃ 범위의 인화점을 가질 수 있다. 통상적인 인화점 측정 기술은 잘 알려져 있다.
- [0109] 분극성/유전 상수
- [0110] 일부 실시양태에서, 전해질 용액은, 예를 들어, 높은 유전 상수로 표시되는 바와 같이 높은 분극성을 갖는다. 예를 들어, 전해질 용액은 40 초과, 예를 들어, 45 초과, 48 초과, 50 초과, 52 초과, 55 초과, 57 초과, 60 초과, 또는 62 초과 유전 상수를 가질 수 있다. 이는 40보다 (상당히) 적은 유전 상수를 갖는 종래의 용액보다 훨씬 더 적다. 통상적인 유전 상수 측정 기술은 잘 알려져 있다.
- [0111] 실시예

[0112] 본 개시내용은 비제한적이고 예시적인 하기 실시예에 의해 더 잘 이해될 것이다.

[0113] 하기 실시예는 본원에서 기술되는 전해질 용액을 포함하는 2차 전지의 제조 및/또는 작동시의 실험 데이터를 포함한다. 비교예는 또한 개시된 전해질 용액의 놀라운 성능 이점을 입증하기 위해 제공된다. 실시예에서, 이온성 성분(LiPF₆)을 기재 용매(EC:EMC:DEC)에 용해시킨 다음 첨가제 패키지를 첨가하여 전해질 용액을 제조하였다. 기재 용매는 하기에 나타난 바와 같이 다수의 성분을 포함하였다. 용매 성분을 함께 혼합하고, 여기에 이온성 성분, 예를 들어, LiPF₆을 첨가하였다. 이어서, 트리니트릴 및 카보네이트/설폰네이트를 포함하는 다양한 첨가제 패키지를 각각의 전해질 용액에 첨가하였다. 비교예는 트리니트릴 화합물을 함유하지 않았다.

[0114] 전해질 용액은 고함량, 예를 들어, 19 중량% 초과 DEC 및/또는 DMC를 포함하였으며, 이는 니트릴 화합물과 조합으로 본원에서 입증된 예상치 못한 성능 이점을 제공하였다.

[0115] 전해질 용액을 사용하여 배터리 셀을 제조하였다. 배터리 셀은 애노드 및 캐소드, 뿐만 아니라 다른 통상적인 구성요소로 구성하였다. 달리 명시되지 않는 한, 셀은 320 mAh(밀리암페어-시) 성능을 위해 설계하였다. 셀을 다양한 전압, 예를 들어, 4.2 V, 4.3 V, 또는 4.4 V에서 작동시킨 다음, 많은 배터리 성능 특성에 대해 테스트 하였다. 하기에서 입증되는 바와 같이, 개시된 전해질 용액은 많은 캐소드 및/또는 용매 조합과 조합하여 사용하였을 때 예상치 못한 성능 이점을 제공하였다.

[0116] 실시예 1 - 6

[0117] 배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 1에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제, 예를 들어, 숙시노니트릴을 포함한다. 이러한 첨가제는 TCH보다 2배 더 많이 투입하였다.

[0118] 셀을 다양한 전압에서 작동시킨 다음, 배터리에서 전자를 전달하는 충전 효율을 설명하는 제1 사이클 쿨롱 효율에 대해 측정하였다. 일부 경우에, CE는 전체 사이클에 걸쳐 배터리에 투입된 총 충전량에 대한 배터리에서 추출된 총 충전량의 비율을 나타낸다.

[0119] 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1					
	캐소드	애노드	첨가제 패키지 1	V	제1 사이클 쿨롱 효율
실시예 1	NMC 622	흑연	TCH 1; FEC 2	4.2	0.860
비교예 1	NMC 622	흑연	FEC 2; SN 1	4.2	0.853
실시예 2	NMC 622	흑연	TCH 1; FEC 2	4.3	0.871
비교예 2	NMC 622		FEC 2; SN 1	4.3	0.868
실시예 3	NMC 622	흑연	TCH 1; FEC 2	4.4	0.875
비교예 3	NMC 622		FEC 2; SN 1	4.4	0.868
실시예 4	NMC 811	흑연	TCH 1; FEC 2	4.2	0.872
비교예 4	NMC 811	흑연	FEC 2; SN 1	4.2	0.865
실시예 5	NCA 811	흑연	TCH 1; FEC 2	4.2	0.870
비교예 5	NCA 811	흑연	FEC 2; SN 1	4.2	0.861
실시예 6	NCA 811	흑연	TCH 1; VC 2; MMDS 1;	4.2	0.888
비교예 6	NCA 811	흑연	VC 2; MMDS 1	4.2	0.886

[0120]

[0121] 표 1에 나타난 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 개시된 전해질 용액을 사용하지 않은 유사한 비교 용액에 비해 쿨롱 효율에서 상당한 개선을 제공하였다. TCH는 숙시노니트릴을 증가하였다.

[0122] 이러한 차이는 실제 값에서, 예를 들어, 천분의 일로 작게 보일 수 있지만, 이러한 차이는 배터리 성능을 평가할 때 주목할만하며 유의미하다. 이것은 사실이며, 본원에서 논의되는 표 및 도면에 적용할 수 있다. 도면에서, 그래프에서 약간의 차이로 보이는 것조차도 배터리 성능에 있어서 상당한 개선이다.

[0123] 실시예 7 - 11

[0124] 배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 2에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(EMC), 및 비닐 카보네이트(VC)를 30:70:1의 중량 비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제, 예를 들어, 숙시노니트릴을 포함한다. 이러한 첨가제는 TCH보다 2배 더 많이 투입하였다.

[0125] 전지를 4.48 볼트에서 작동시킨 다음, 체적 변위법에 의해 측정된 5일 가스 발생 및 표준 측정 방법, 예를 들어, 방전 방법에 의해 측정된 용량 유지율에 대해 측정하였다(이러한 방법이 전반적으로 사용되었다). 온도는 50℃였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

표 2						
	캐소드	애노드	첨가제	V	가스 발생	용량 유지율
실시에 7	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	3.4	97
비교예 7	LCO	흑연	SN 2; 패키지 1	4.48	4.7	90
실시에 8	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 2	4.48	4.3	97
비교예 8	LCO	흑연	SN 2; 패키지 2	4.48	5.0	97
실시에 9	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 3	4.48	3.1	99
비교예 9	LCO	흑연	SN 2; 패키지 3	4.48	4.0	98
실시에 10	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 4	4.48	3.7	98
비교예 10	LCO	흑연	SN 2; 패키지 4	4.48	4.5	97
실시에 11	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 5	4.48	3.6	98
비교예 11	LCO	흑연	SN 2; 패키지 5	4.48	4.9	96

[0126]

[0127] 표 2에 나타난 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 개시된 전해질 용액을 사용하지 않은 유사한 비교 용액에 비해 용량 유지율뿐만 아니라 가스 발생에서 상당한 개선을 제공하였다. 중요하게는, 전술한 바와 같이, 비-니트릴(비-TCH) 첨가제가 TCH보다 2배 더 많이 투입되었지만, TCH 전해질은 여전히 비교 전해질/첨가제를 능가하여 그 결과가 훨씬 더 놀랍고 유익하였다.

[0128] 실시예 12 - 17

[0129] 배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 3에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(EMC), 및 비닐 카보네이트(VC)를 30:70:1의 중량 비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제, 예를 들어, 프로판 설통을 포함한다. 이러한 첨가제는 TCH보다 4배 더 많이 투입하였다.

[0130] 전지를 4.48 볼트에서 작동시킨 다음, 5일 가스 발생 및 용량 유지율에 대해 측정하였다. 온도는 50℃였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

표 3						
	캐소드	애노드	첨가제	V	가스 발생	용량 유지율
실시에 12	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	3.4	96
비교예 12	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	6.3	90
실시에 13	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	4.8	98
비교예 13	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	6.5	87
실시에 14	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	4.3	96
비교예 14	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	5.1	91
실시에 15	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	3.1	100
비교예 15	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	4.7	100
실시에 16	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	3.7	96
비교예 16	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	6.7	88
실시에 17	LCO	흑연	TCH 1; 패키지 1	4.48	3.6	96
비교예 17	LCO	흑연	PS 4; 패키지 1	4.48	6.8	89

[0131]

[0132] 표 3에 나타난 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 개시된 전해질 용액을 사용하지 않은 유사한 비교 용액에 비해 용량 유지율뿐만 아니라 가스 발생에서 상당한 개선을 제공하였다. 중요하게는, 전술한 바와 같이, 비-니트릴(비-TCH) 첨가제가 TCH보다 4배 더 많이 투입되었지만, TCH 전해질은 여전히 비교 전해질/첨가제를 능가하여 그 결과가 훨씬 더 놀랍고 유익하였다.

[0133] 실시예 18 - 26

[0134] 배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 4에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0135] 전지를 다양한 전압에서 작동시킨 다음, 체적 변위법에 의해 측정된 5일 가스 발생에 대해 측정하였다. 온도는 40℃였다. 전압 범위는 2.8 V - 4.2 V였다. C/20 충전 및 방전을 사용하였다. 상한은 48h OCV였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4					
	캐소드	애노드	첨가제	V	가스 발생
실시예 18	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2	4.3	0.40
비교예 18	NMC 622	흑연	VC 2	4.3	0.48
실시예 19	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2; MMDS 1	4.3	0.49
비교예 19	NMC 622	흑연	VC 2; MMDS 1	4.3	0.58
실시예 20	NMC 622	흑연	TCH 1; FEC 2	4.3	1.15
비교예 20	NMC 622	흑연	SN 1; FEC 2	4.3	1.32
실시예 21	NCA 811	흑연	TCH 1; VC 2	4.2	0.43
비교예 21	NCA 811	흑연	VC 2	4.2	0.62
실시예 22	NCA 811	흑연	TCH 1; VC 2; MMDS 1	4.2	0.41
비교예 22	NCA 811	흑연	VC 2; MMDS 1	4.2	0.42
실시예 23	NCA 811	흑연	TCH 1; FEC 2	4.2	0.82
비교예 23	NCA 811	흑연	SN 1; FEC 2	4.2	1.01
실시예 24	NMC 811	흑연	TCH 1; VC 2	4.2	0.23
비교예 24	NMC 811	흑연	VC 2	4.2	0.50
실시예 25	NMC 811	흑연	TCH 1; VC 2; MMDS 1	4.2	0.23
비교예 25	NMC 811	흑연	VC 2; MMDS 1	4.2	0.43
실시예 26	NMC 811	흑연	TCH 1; FEC 2	4.2	0.81
비교예 26	NMC 811	흑연	SN 1; FEC 2	4.2	0.84

[0136] 표 4에 나타난 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 개시된 전해질 용액을 사용하지 않은 유사한 비교 용액에 비해 가스 발생에서 상당한 개선을 제공하였다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 능가하였다.

[0138] 실시예 27

[0139] 배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 5에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0140] 전지를 다양한 전압에서 작동시키고 사이클링 시킨 다음, 정규화된 용량 및 임피던스에 대해 측정하였다. 성분의 조성은 표 5에 나타나 있다. 온도는 40℃였으며; 전압 범위는 2.8 V - 4.2 V였다. C/5 CCCV 충전 및 C/2 CC 방전을 사용하였다. 결과는 도 1 내지 도 6에 나타나 있다.

표 5			
	캐소드	애노드	첨가제
실시예 27	NMC 622	흑연	TCH 1; FEC 2
비교예 27	NMC 622	흑연	SN 1; FEC 2

[0141]

[0142]

도 1 내지 도 6에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 용량 및 델타 V(임피던스)에서 상당한 개선을 제공하였다. 특히, 도 6의 데이터 포인트 비교는 특히 극명하다. TCH 전해질은, 예를 들어, 개선된 용량 유지율, 임피던스 제어, 및 커패시턴스의 관점에서 비교 전해질/첨가제를 능가하였다.

[0143]

실시예 28

[0144]

배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 6에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0145]

전지를 다양한 전압에서 작동시키고 사이클링 시킨 다음, 정규화된 용량 및 델타 V(사이클 10으로 영점 조정)에 대해 측정하였다. 성분의 조성은 표 6에 나타나 있다. 온도는 40℃였으며; 전압 범위는 2.8 V - 4.2 V였다. C/5 CCCV 충전 및 C/2 CC 방전을 사용하였다. 결과는 도 7 및 도 8에 나타나 있다.

표 6			
	캐소드	애노드	첨가제
실시예 28	NMC 811	흑연	TCH 1; VC 2
비교예 28a	NMC 811	흑연	VC 2; MMDS 1
비교예 28a	NMC 811	흑연	FEC 2; SN 1

[0146]

[0147]

도 7 및 도 8에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 용량 및 델타 V에서 상당한 개선을 제공하였다. 특히, 하부 라인으로 표시된 비교예의 용량 강하는 특히 극명하다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 능가하였다.

[0148]

실시예 29 및 30

[0149]

배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 7에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0150]

전지를 다양한 전압에서 작동시킨 다음, 용량 감소(사이클 2로 영점 조정)에 대해 측정하였다. 성분의 조성 및 결과는 표 7에 나타나 있다. 온도는 40℃였으며; 전압 범위는 2.2 V - 3.7 V였다. C/5 CCCV 충전 및 C/2 CC 방전을 사용하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

표 7					
	캐소드	애노드	첨가제	V	용량 감소
실시예 29	LFP	흑연	TCH 1; VC 2	3.7	0.0048
비교예 29	LFP	흑연	VC 2	3.7	0.0052
실시예 30	LFP	흑연	TCH 1; VC 2; PS 1	4.3	0.0047
비교예 30	LFP	흑연	VC 2; PS 1	4.3	0.0049

[0151]

[0152]

표 7에 나타난 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 용량 감소에서 상당한 개선을 제공하였다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 능가하였다.

[0153]

실시예 31 및 32

[0154]

배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 8에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0155]

전지를 4.3 볼트에서 작동시키고 사이클링시킨 다음, 전압(고온) 및 전압 감소에 대해 측정하였으며, 표준 전압 측정 장치를 사용하였다. 온도는 60℃(고온)였으며; C/5 CCCV 충전 및 C/2 CC 방전을 사용하였다. 결과는 도 9 및 도 10에 나타나 있다.

표 8				
	캐소드	애노드	첨가제	V
실시예 31	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2	4.3
비교예 31	NMC 622	흑연	VC 2	4.3
실시예 32	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2; PS 1	4.3
비교예 32	NMC 622	흑연	VC 2; PS 1	4.3

[0156]

[0157]

도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 전압 강하에서 상당한 개선을 제공하였다. 특히, 상부 및 하부 라인의 차이에 의해 표시된 비교예의 용량 강하는 특히 극명하다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 증가하였다.

[0158]

실시예 33

[0159]

배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 9에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0160]

전지를 2.8 V - 4.2 V에서 작동시키고 사이클링 시킨 다음, 방전 용량 및 델타 V(저온)에 대해 측정하였다. 온도는 0°C(저온)였으며; C/2, C/5 및 C/10 방전율을 사용하였다. "+"는 C/2 비율을 나타내고; "○"는 C/5 비율을 나타내며; "●"는 C/10 비율을 나타낸다. 결과는 도 11 및 도 12에 나타나 있다.

표 9				
	캐소드	애노드	첨가제	V
실시예 33	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2	4.2
비교예 33	NMC 622	흑연	VC 2	4.2

[0161]

[0162]

도 11 및 도 12에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 저온 성능에서 상당한 개선을 제공하였다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 증가하였다.

[0163]

실시예 34

[0164]

배터리 셀을 실시예 33에 대해 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 10에 제공되어 있다.

[0165]

전지를 2.8 V - 4.2 V에서 작동시키고 사이클링 시킨 다음, 방전 용량(저온)에 대해 측정하였다. 온도는 0°C(저온)였으며; C/2, C/5 및 C/10 방전율을 사용하였다. "+"는 C/2 비율을 나타내고; "○"는 C/5 비율을 나타내며; "●"는 C/10 비율을 나타낸다. 결과는 도 13에 나타나 있다.

표 10				
	캐소드	애노드	첨가제	V
실시예 34	NMC 622	흑연	TCH 1; PS 2	4.2
비교예 34	NMC 622	흑연	PS 2	4.2

[0166]

[0167]

도 13에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 저온 성능에서 상당한 개선을 제공하였다. 특히, 상부 및 하부 라인의 차이에 의해 표시된 비교예의 용량 강하는 특히 극명하다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 증가하였다.

[0168]

실시예 34a

[0169]

배터리 셀을 전술된 바와 같이 제조하였다. 캐소드, 애노드, 및 전해질 용액의 조성은 하기 표 11에 제공되어 있다. 1.2 M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 비교예는 첨가제 패키지에 비-TCH 첨가제를 포함한다.

[0170]

전지를 2.8 V - 4.2 V에서 작동시키고 고속 사이클링 시킨 다음, 고속 방전 용량, 에너지 효율, 및 델타 V에 대해 측정하였다. 온도는 30°C였으며; C/2, C/5 및 C/10 방전율을 사용하였다. 결과는 도 14 내지 도 17에 나타나 있다.

표 11				
	캐소드	애노드	첨가제	V
실시예 34	NMC 622	흑연	TCH 1; VC 2	4.2
비교예 34	NMC 622	흑연	VC 2	4.2

도 14 내지 도 17에 도시된 바와 같이, 개시된 전해질 용액의 사용은 고속 성능에서 상당한 개선을 제공하였다. TCH 전해질은 비교 전해질/첨가제를 증가하였다.

실시예 35 - 37

전해질 용액을 전술된 바와 같이 제조하였다. 1.2 M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 25:5:70의 중량비로 포함하는 기재 용매에 용해시켰다. 전해질 용액의 첨가제 패키지의 조성은 하기 표 12에 제공되어 있다.

표 12				
	성분 1	성분 2	성분 3	직량비
실시예 35	비닐렌 카보네이트	트리시아노벤젠	n/a	2:1
실시예 36	플루오로에틸렌 카보네이트	트리시아노벤젠	n/a	2:1
실시예 37	비닐렌 카보네이트	트리시아노벤젠	MMDS	2:1:1
비교예 35	비닐렌 카보네이트	MMDS	n/a	2:1
비교예 36	플루오로에틸렌 카보네이트	숙시노니트릴	n/a	2:1

전지를 표 13에 나타난 물질을 사용하여 전술된 바와 같이 제조하였다. 전지를 4.2 V - 4.4 V에서 작동시켰다. 각각의 전해질 용액에 대한 전압 강하, 가스 발생 값, 쿨롱 효율(제1 및 20번째 사이클)을 다양한 전압에서 측정하였다. 결과는 하기 표 13에 기록되어 있다. 결과는 표 13에 나타나 있다.

표 13						
전해질	Li-함유 산화물	전압 (V)	전압 강하 (V)	가스 발생 (mL)	CE 1 st 사이클	CE 20 th 사이클
실시예 35	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	4.2	0.04	0.12	0.87	
		4.3	0.065	0.14	0.878	
		4.4	0.09	0.22	0.88	
	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	4.2	0.069	0.3	0.88	0.9985
	LiNiCoAlO ₂	4.2	0.058	0.18	0.87	0.9985
실시예 36	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	4.2	0.05	0.61	0.86	
		4.3	0.072	0.62	0.87	
		4.4	0.1	0.58	0.875	
	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	4.2	0.072	0.82	0.872	0.998
	LiNiCoAlO ₂	4.2	0.065	0.52	0.87	0.998
실시예 37	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	4.2	0.04	0.13	0.883	
		4.3	0.065	0.125	0.887	
		4.4	0.08	0.15	0.89	
	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	4.2	0.065	0.3	0.885	0.9985
	LiNiCoAlO ₂	4.2	0.062	0.17	0.88	0.9985
비교예 35	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	4.2	0.04	0.28	0.887	
		4.3	0.06	0.35	0.892	
		4.4	0.08	0.45	0.893	
	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	4.2	0.071	0.5	0.883	0.9975
	LiNiCoAlO ₂	4.2	0.055	0.3	0.887	0.9985
비교예 36	LiNi _{0.8} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	4.2	0.055	0.78	0.852	
		4.3	0.08	0.85	0.87	
		4.4	0.11	0.9	0.87	
	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	4.2	0.08	0.9	0.865	0.998
	LiNiCoAlO ₂	4.2	0.07	0.7	0.86	0.9978

표 13에 나타난 바와 같이, 본원에서 기술되는 전해질 용액은 2차 전지의 전압이 증가함에도 불구하고 비교적 낮은 전압 강하를 나타낸다. 또한, 본원에서 기술되는 전해질 용액은 다양한 전압에서 비교적 낮은 가스 발생 값을 나타내었으며, 전해질 용액은 다양한 전압에서 비교적 높은 제1 사이클 CE를 나타내었다.

전지의 임피던스에 대해 테스트하였다. 임피던스는 제1 사이클 및 25번째 사이클에 대해 측정하였다. 결과는 하

기 표 14에 기록되어 있다.

표 14				
전해질	Li-함유 산화물	임피던스 (V)		증가 (%)
		사이클 1	사이클 25	
실시예 35	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	0.045	0.050	11.1
	LiNiCoAlO ₂	0.050	0.057	14
실시예 36	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	0.044	0.048	9.1
	LiNiCoAlO ₂	0.052	0.057	9.6
실시예 37	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	0.046	0.048	4.3
	LiNiCoAlO ₂	0.047	0.050	6.4
비교예 35	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	0.046	0.057	23.9
	LiNiCoAlO ₂	0.048	0.057	18.8
비교예 36	LiNi _{0.8} MnCoO ₂	0.045	0.048	6
	LiNiCoAlO ₂	0.052	0.058	11.6

[0180]

[0181]

표 14에 나타난 바와 같이, 본원에서 기술되는 전해질 용액은 비교적 낮은 임피던스를 나타내며, 임피던스는 연속 사이클링에 대해 적게 증가한다.

[0182]

달리 지시되지 않는 한, 실시예에서의 성능 측정은 당업계에 공지된 바와 같이 시차 용량 분석법, 전기기계적 임피던스 분광법, 순환 및 선형 전압전류법, 및 고정밀 전기량분석법으로 측정하였다.

[0183]

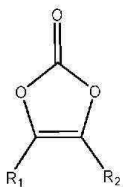
실시양태

[0184]

하기에서 사용되는 바와 같이, 일련의 실시양태에 대한 임의의 언급은 각각의 이러한 실시양태를 택일적으로 언급하는 것으로 이해되어야 한다(예를 들어, "실시양태 1 내지 4"는 "실시양태 1, 2, 3, 또는 4"로 이해되어야 한다).

[0185]

실시양태 1: 화학식 C_xH_{2x-1}(CN)₃(여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및 하기 화학 구조를 갖는 카보네이트 화합물을 포함하는 전해질 용액:



[0186]

[0187]

상기 식에서, R1 및 R2는 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 또는 (C1-C10)할로알킬로부터 독립적으로 선택되며, 전해질 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하를 나타낸다.

[0188]

실시양태 2: 실시양태 1의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.

[0189]

실시양태 3: 실시양태 1 및 2의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물은 비닐렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

[0190]

실시양태 4: 실시양태 1 내지 3의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1인, 전해질 용액.

[0191]

실시양태 5: 실시양태 1 내지 4의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 TCH를 포함하고, 카보네이트 화합물은 VC를 포함하고, 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하를 나타내며, 전해질 용액은 3 mL 미만의 가스 값을 나타내는, 전해질 용액.

[0192]

실시양태 6: 실시양태 1 내지 5의 전해질 용액으로서, 메틸렌 메탄 디설포네이트를 추가로 포함하는, 전해질 용액.

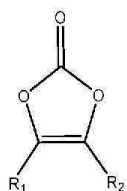
[0193]

실시양태 7: 실시양태 1 내지 6의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 20 사이클에 걸쳐 0.9 초과의 평균 쿨롱 효율을 나타내는, 전해질 용액.

[0194]

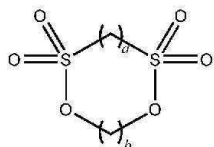
실시양태 8: 실시양태 1 내지 7의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가를 나타내는, 전해질 용액.

[0195] 실시양태 9: 화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x 는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 하기 화학 구조를 갖는 카보네이트 화합물:



[0196]

[0197] (상기 식에서, R_1 및 R_2 는 수소, 할로젠, (C1-C5)알킬, 또는 (C1-C5)할로알킬로부터 독립적으로 선택된다); 및 하기 화학 구조를 갖는 설포네이트 화합물을 포함하는 전해질 용액:



[0198]

[0199] 상기 식에서, a 및 b 는 독립적으로 1 내지 4이며, 전해질 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하를 나타낸다.

[0200] 실시양태 10: 실시양태 9의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.

[0201] 실시양태 11: 실시양태 9 및 10의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물은 비닐렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

[0202] 실시양태 12: 실시양태 9 내지 11의 전해질 용액으로서, 설포네이트 화합물은 메틸렌 메탄 디설포네이트를 포함하는, 전해질 용액.

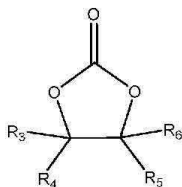
[0203] 실시양태 13: 실시양태 9 내지 12의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1인, 전해질 용액.

[0204] 실시양태 14: 실시양태 9 내지 13의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물 대 설포네이트 화합물의 중량비는 0.1:1 내지 3:1인, 전해질 용액.

[0205] 실시양태 15: 실시양태 9 내지 14의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 20 사이클에 걸쳐 0.9 초과의 평균 쿨롱 효율을 나타내는, 전해질 용액.

[0206] 실시양태 16: 실시양태 9 내지 15의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가를 나타내는, 전해질 용액.

[0207] 실시양태 17: 화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x 는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및 하기 화학 구조를 갖는 카보네이트 화합물을 포함하는 전해질 용액:



[0208]

[0209] 상기 식에서, R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 또는 (C1-C10)할로알킬로부터 독립적으로 선택된다.

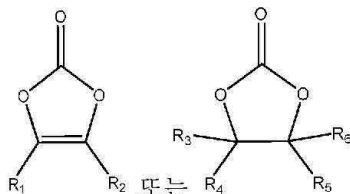
[0210] 실시양태 18: 실시양태 17의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.

[0211] 실시양태 19: 실시양태 17 및 18의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.

[0212] 실시양태 20: 실시양태 17 내지 19의 전해질 용액으로서, 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는

0.5:1 내지 5:1인, 전해질 용액.

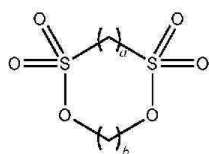
- [0213] 실시양태 21: 실시양태 17 내지 20의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 20 사이클에 걸쳐 0.9 초과의 평균 쿨롱 효율을 나타내는, 전해질 용액.
- [0214] 실시양태 22: 실시양태 17 내지 21의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가를 나타내는, 전해질 용액.
- [0215] 실시양태 23: 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물을 포함하는 캐소드 활물질(cathode active material)을 갖는 캐소드; 흑연을 포함하는 애노드; 및 선행 실시양태 중 어느 하나의 전해질 용액을 포함하는 2차 전지.
- [0216] 실시양태 24: 실시양태 23의 2차 전지로서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 x, y, 및 z는 0 내지 8로부터 독립적으로 선택되는, 2차 전지.
- [0217] 실시양태 25: 실시양태 23 및 24의 2차 전지로서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_6\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{O}_2$ 를 갖는, 2차 전지.
- [0218] 실시양태 26: 실시양태 23 및 24의 2차 전지로서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_8\text{MnCoO}_2$ 를 갖는, 2차 전지.
- [0219] 실시양태 27: 실시양태 23의 2차 전지로서, 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물은 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 x, y, 및 z는 0 내지 8로부터 독립적으로 선택되는, 2차 전지.
- [0220] 실시양태 28: 이온성 성분; 기재 용매; 및 첨가제 패키지로써, 화학식 $\text{C}_x\text{H}_{2x-1}(\text{CN})_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및 하기 화학 구조를 갖는 환형 카보네이트 화합물을 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액:



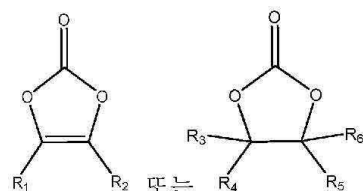
- [0221]
- [0222] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 수소, 할로젠, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알킬, 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 할로알킬로부터 독립적으로 선택되고, 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 포함한다.
- [0223] 실시양태 29: 실시양태 28의 전해질 용액으로서, 대칭형 선형 카보네이트는 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 또는 이들의 조합물을 포함하고, 대칭형 선형 카보네이트는 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 존재하는, 전해질 용액.
- [0224] 실시양태 30: 실시양태 28 또는 29의 전해질 용액으로서, 환형 카보네이트 화합물은 비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합물을 포함하는, 전해질 용액.
- [0225] 실시양태 31: 실시양태 28 내지 30의 전해질 용액으로서, 환형 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.
- [0226] 실시양태 32: 실시양태 28 내지 31의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 30 중량% 미만의 환형 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.
- [0227] 실시양태 33: 실시양태 28 내지 32의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 30 중량% 미만의 에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전해질 용액.
- [0228] 실시양태 34: 실시양태 28 내지 33의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 6 중량% 미만의 FEC를 포함하는, 전해질 용액.
- [0229] 실시양태 35: 실시양태 28 내지 34의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 50 중량% 미만의 양으로 존재하는 비대칭형 선형 카보네이트를 추가로 포함하는, 전해질 용액.
- [0230] 실시양태 36: 실시양태 28 내지 35의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 50 중량% 미만의 양으로 에틸메틸 카보

네이트를 추가로 포함하는, 전해질 용액.

- [0231] 실시양태 37: 실시양태 28 내지 36의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.
- [0232] 실시양태 38: 실시양태 28 내지 37의 전해질 용액으로서, 환형 카보네이트 화합물 대 트리니트릴 화합물의 중량비는 0.5:1 내지 5:1인, 전해질 용액.
- [0233] 실시양태 39: 실시양태 28 내지 38의 전해질 용액으로서, 첨가제 패키지는 설포네이트를 추가로 포함하는, 전해질 용액.
- [0234] 실시양태 40: 실시양태 28 내지 39의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하고, 카보네이트 화합물은 비닐리덴 카보네이트를 포함하며, 용액은 0.25 V 미만의 전압 강하를 나타내는, 전해질 용액.
- [0235] 실시양태 41: 실시양태 28 내지 40의 전해질 용액으로서, 메틸렌 메탄 디설포네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 또는 이들의 조합물을 추가로 포함하는, 전해질 용액.
- [0236] 실시양태 42: 실시양태 28 내지 41의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 20 사이클에 걸쳐 0.85 초과의 제1 사이클 쿨롱 효율을 나타내는, 전해질 용액.
- [0237] 실시양태 43: 실시양태 28 내지 42의 전해질 용액으로서, 전해질 용액은 25 사이클에 걸쳐 20% 미만의 임피던스 증가를 나타내는, 전해질 용액.
- [0238] 실시양태 44: 이온성 성분; 기재 용매; 및 첨가제 패키지로써, 화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및 하기 화학 구조를 갖는 설포네이트 화합물을 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액:



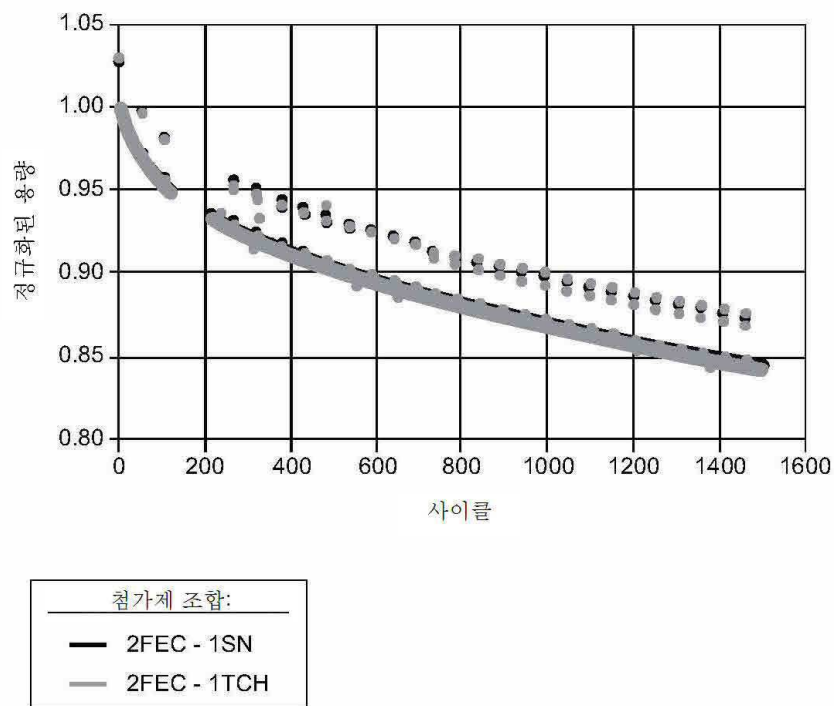
- [0239]
- [0240] 상기 식에서, a 및 b는 독립적으로 1 내지 4이고, 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 포함한다.
- [0241] 실시양태 45: 실시양태 44의 전해질 용액으로서, 트리니트릴 화합물은 트리시아노헥산을 포함하는, 전해질 용액.
- [0242] 실시양태 46: 리튬-함유 전이 금속 복합 산화물을 포함하는 캐소드 활물질을 선택적으로 갖는 캐소드; 선택적으로 흑연을 포함하는 애노드; 및 전해질 용액으로서, 이온성 성분; 기재 용매; 및 첨가제 패키지로써, 화학식 $C_xH_{2x-1}(CN)_3$ (여기서, x는 4 내지 10이다)을 갖는 트리니트릴 화합물; 및 하기 화학 구조를 갖는 환형 카보네이트 화합물을 포함하는 첨가제 패키지를 포함하는 전해질 용액을 포함하는 2차 전지:



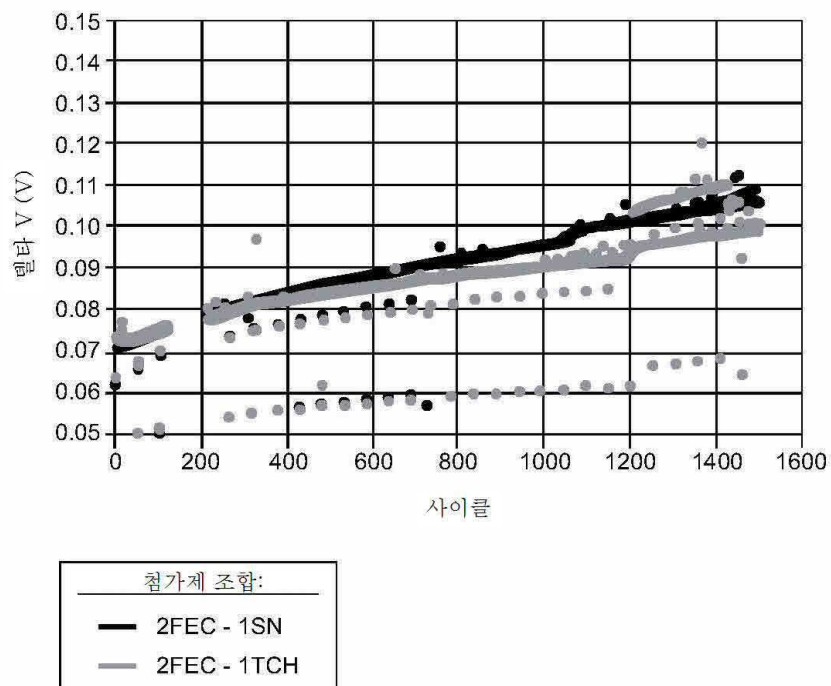
- [0243]
- [0244] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 수소, 할로젠, (C_1-C_{10}) 알킬, 또는 (C_1-C_{10}) 할로알킬로부터 독립적으로 선택되고, 전해질 용액은 대칭형 선형 카보네이트를 전해질 용액의 총 중량을 기준으로 19 중량% 초과로 포함한다.
- [0245] 실시양태 47: 실시양태 46의 전해질 용액으로서, 전지는 4.48 볼트에서 작동될 때 4.9 mL 미만의 5일 가스 발생량을 나타내는, 전해질 용액.

도면

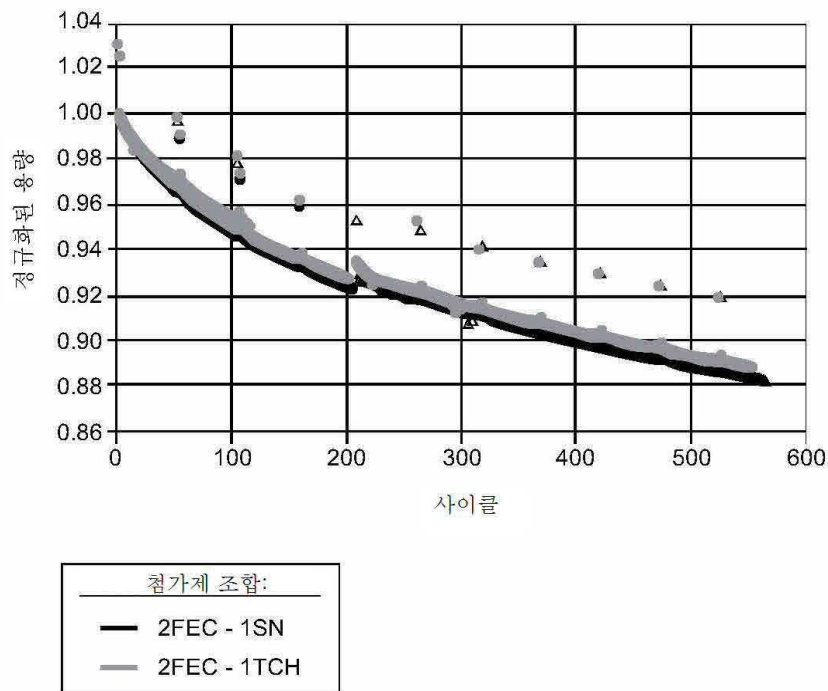
도면1



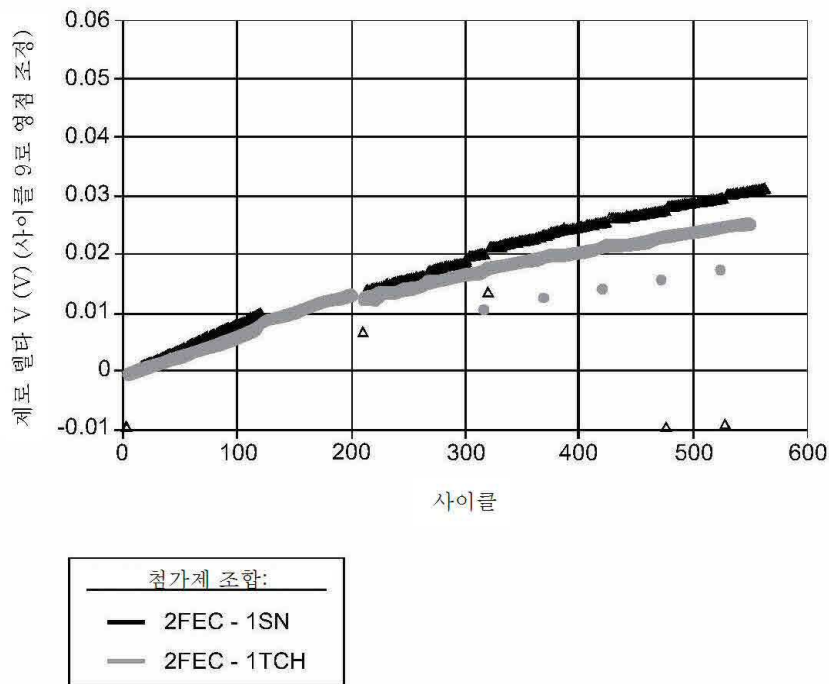
도면2



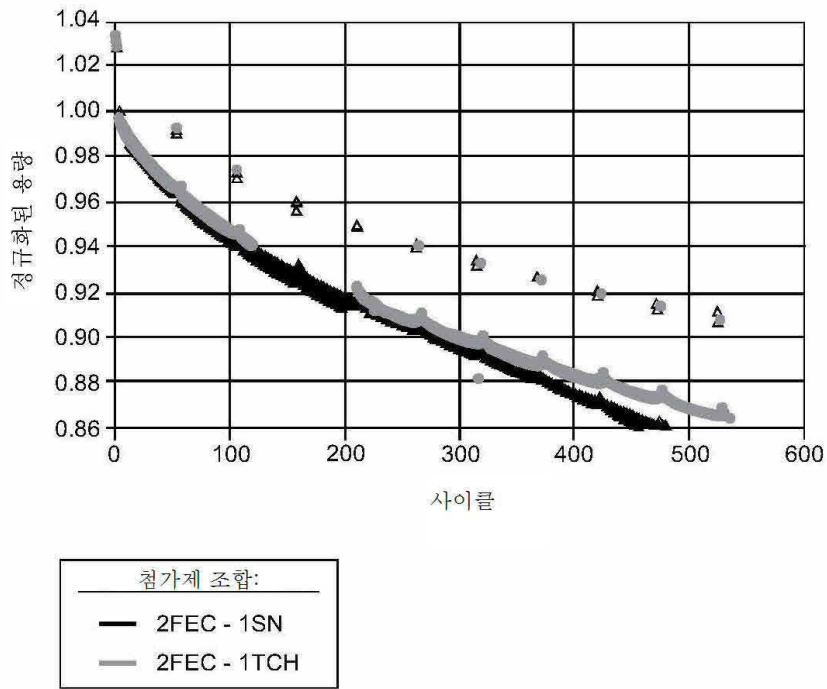
도면3



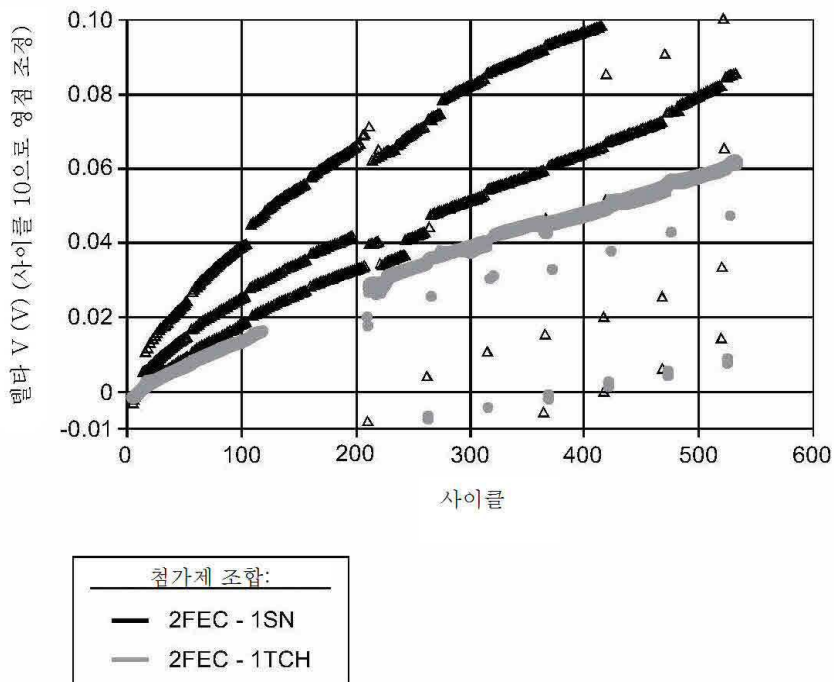
도면4



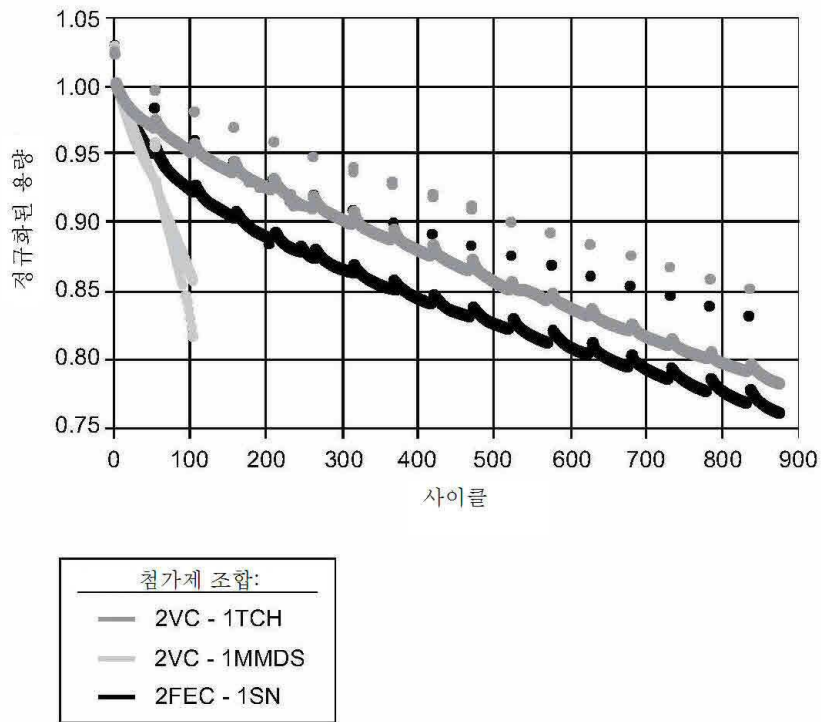
도면5



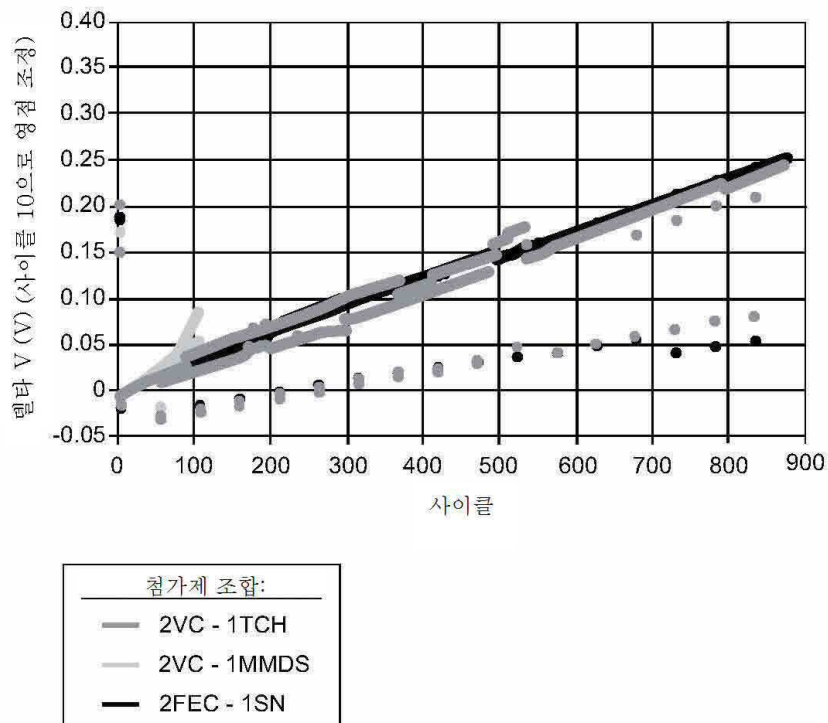
도면6



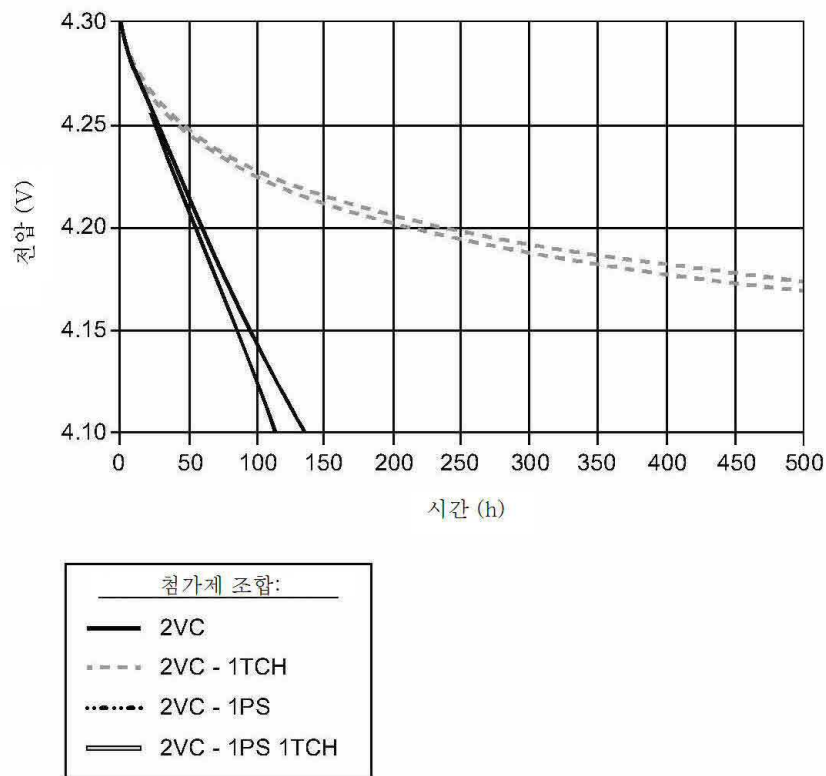
도면7



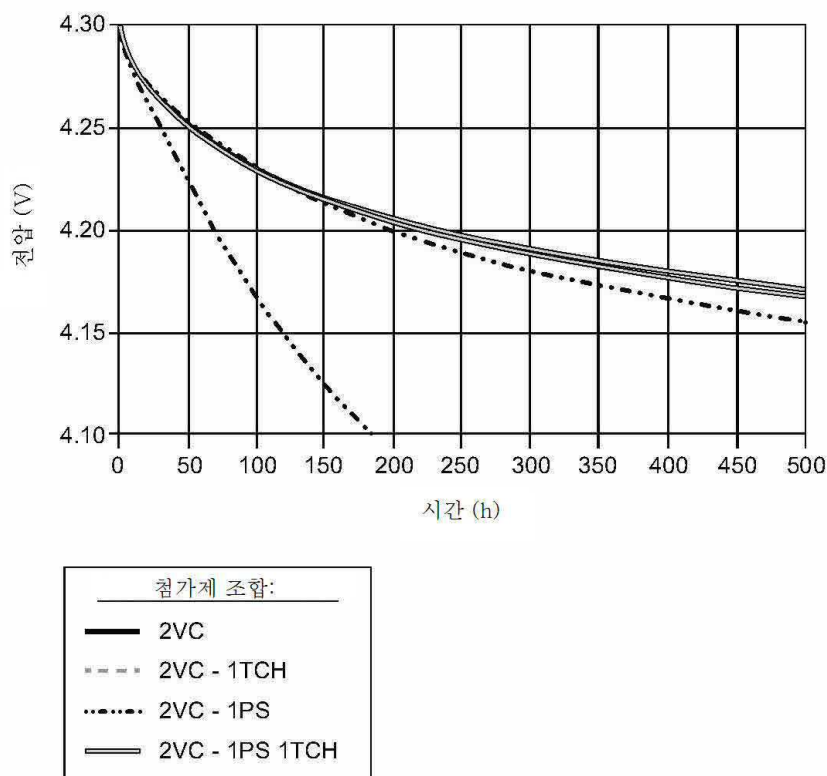
도면8



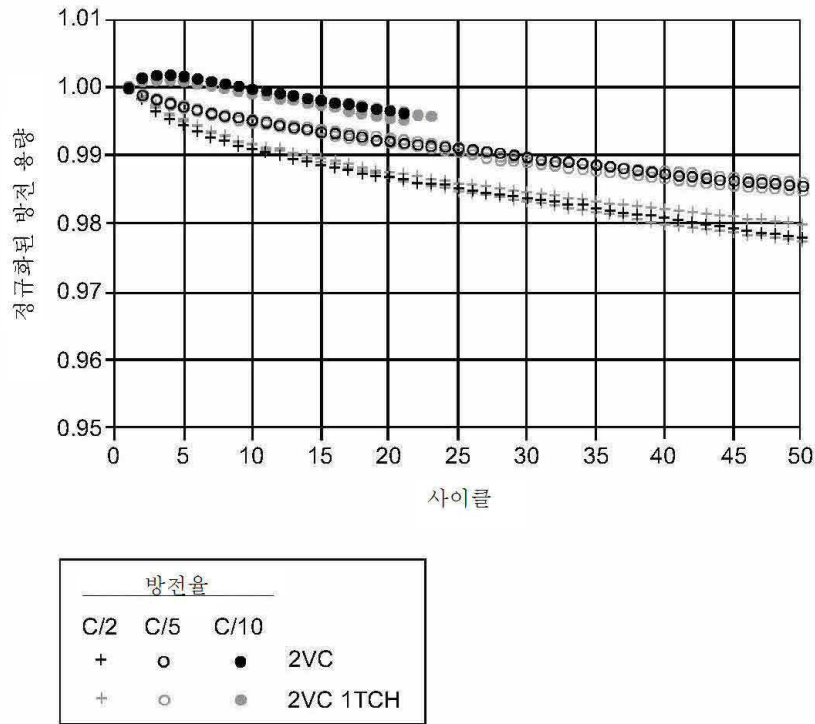
도면9



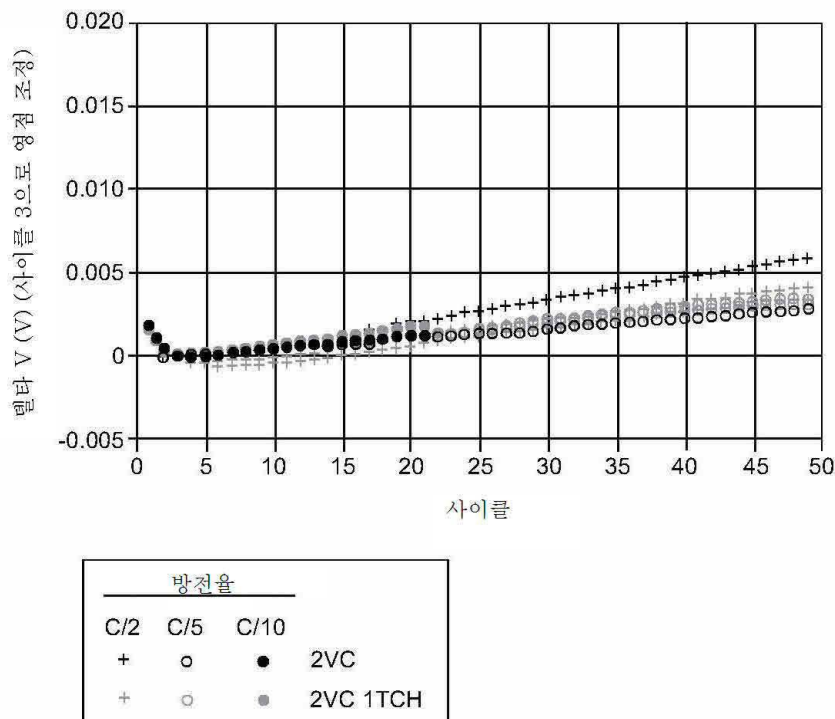
도면10



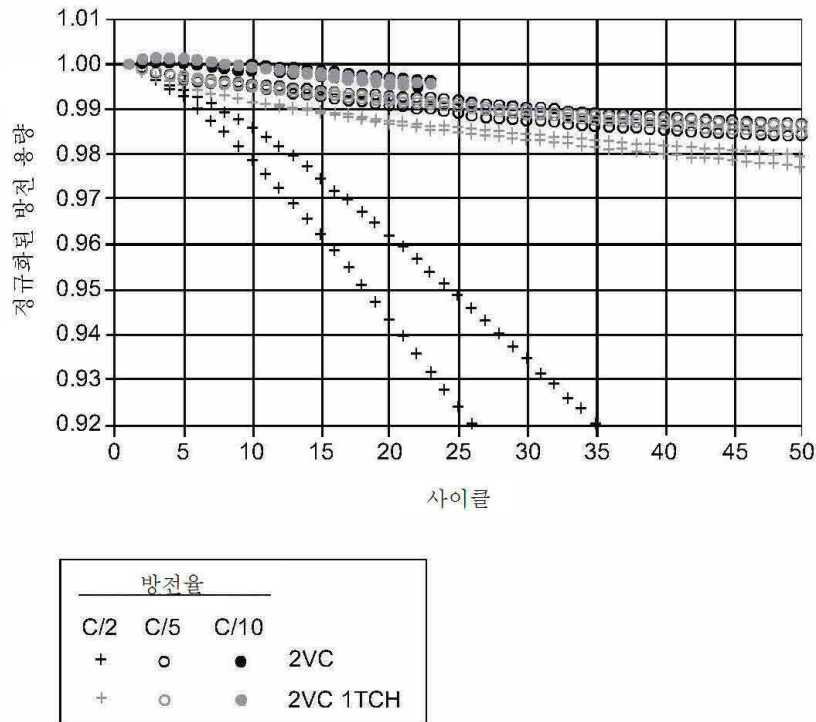
도면11



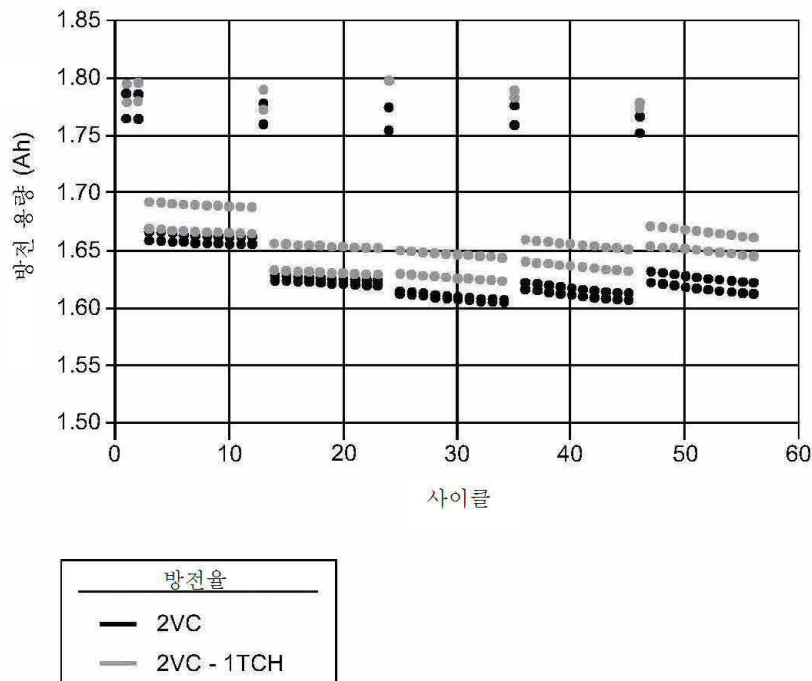
도면12



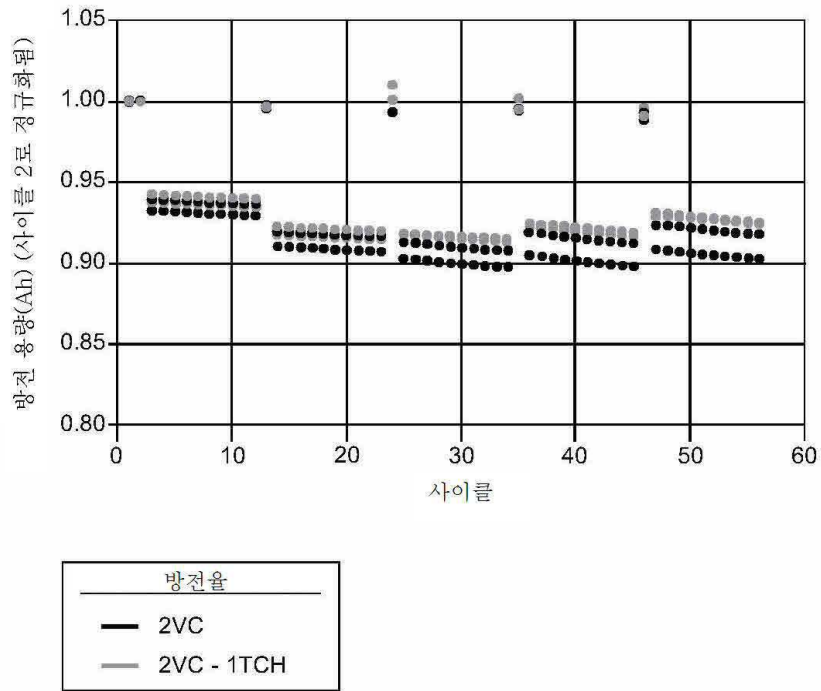
도면13



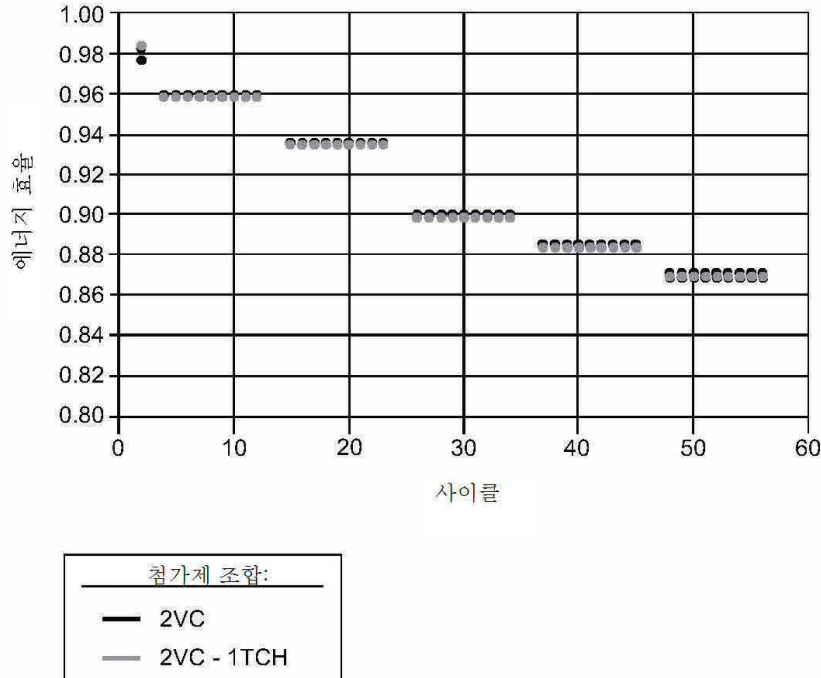
도면14



도면15



도면16



도면17

