(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039462
(43) 공개일자 2025년03월20일

(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 4/131 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005695
(22) 출원일자(국제) 2023년07월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/070924
(87) 국제공개번호 WO 2024/026300
국제공개일자 2024년02월01일
(30) 우선권주장
63/392,025 2022년07월25일 미국(US)

(71) 출원인
시오닉 에너지, 인크.
미국 14615 뉴욕 로체스터 스위트 100 리지웨이 애비뉴 1200
(72) 발명자
토레스, 가브리엘
미국 14610 뉴욕 로체스터 1107 이스트 에비뉴 아파트 1600
시니크로피, 존
미국 14617 뉴욕 로체스터 에톤 로드 251
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

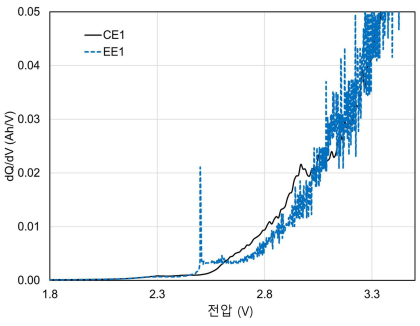
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 배터리를 위한 기능화된 크라운 에테르**

(57) 요 약

전기화학적 에너지 저장 장치에 사용하기 적합하며, 배터리 저항 감소, 사이클 수명 연장, 고온 성능 향상시키는 데 유용한, 기능화된 크라운 에테르를 포함하는 전해질이 개시된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/483 (2025.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
(72) 발명자
모간티, 수리아 에스.
미국 14467 뉴욕, 아스펜 룩 드라이브 헨리에타 201

박대인
대전광역시 중구 충무로107번길 100 센트럴자이

명 세 서

청구범위

청구항 1

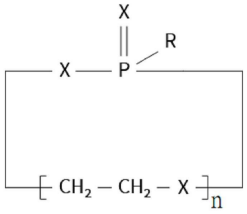
전기화학적 에너지 저장 장치 전해질로서,

비양성자성 유기 용매;

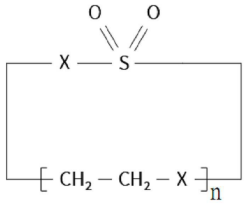
금속염; 및

식 I, II 또는 III에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하고:

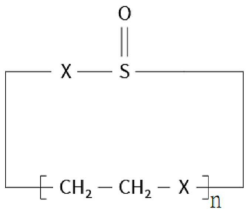
(I)



(II)



(III)



여기서

n은 2 내지 8의 정수이고;

X는 독립적으로 산소 또는 황이고;

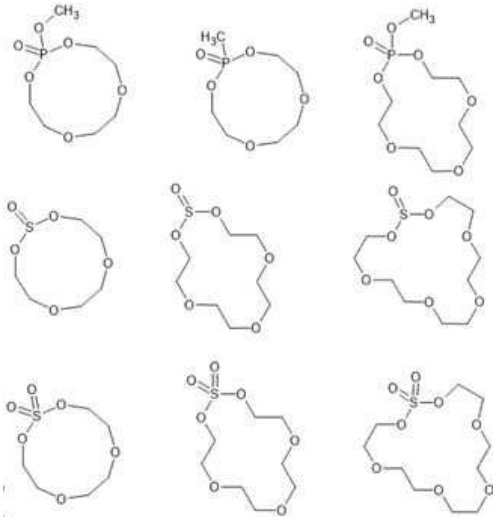
R은 독립적으로 C_1-C_{12} 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 C_6-C_{14} 아릴기, C_1-C_{12} 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 C_6-C_{14} 아릴기에 추가로 결합된 할로겐, 산소 또는 황 원자이며,

여기서, 모든 수소 원자는 에폭사이드, 할로겐, 알킬, 알콕시, 퍼플루오르화 알킬, 실릴, 실록시, 실란, 설폭사이드, 아미드, 아조, 에테르 및 티오에테르기 또는 이들의 조합으로 대체될 수 있으며, 탄소 원자는 비치환되거나 또는 에폭사이드, 할로겐, 알킬, 알콕시, 퍼플루오르화 알킬, 실릴, 실록시, 실란, 설폭사이드, 아미드, 아조, 에테르 및 티오에테르기 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식 I, II 또는 III에 따른 적어도 하나의 화합물은 하기 구조 중 하나인, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질:



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식 I, II 또는 III에 따른 적어도 하나의 화합물은 상기 전해질의 0.01중량% 내지 10중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비양성자성 유기 용매는 개방 사슬 또는 고리형 카보네이트, 카르복실산 에스테르, 아질산염, 에테르, 설폰, 케톤, 락톤, 디옥솔란, 글라임, 크라운 에테르, 실록산, 인산 에스테르, 포스파이트, 모노 또는 폴리포스파젠 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비양성자성 유기 용매는 상기 전해질의 50중량% 내지 90중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속염의 양이온은 알칼리 금속인, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 리튬 또는 나트륨인, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속염은 상기 전해질의 10중량% 내지 30중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 적어도 하나의 첨가제는 황 함유 화합물, 인 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물, 불소 함유 화합물, 질소 함유 화합물, 적어도 하나의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 화합물, 카르복실산 무수물, 에폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나의 첨가제는 상기 전해질의 0.01중량% 내지 10중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질.

청구항 12

캐소드;

애노드;

청구항 1에 따른 전해질; 및

세퍼레이터를 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 캐소드는 리튬 금속 산화물, 스피넬, 올리빈, 탄소 코팅 올리빈, 바나듐 산화물, 리튬 과산화물, 황, 리튬 폴리설파이드, 리튬 탄소 모노플루오라이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_yMet_zO_2$, $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$, $LiMn_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.8}O_2$, $LiMn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.6}O_2$, $LiMn_{0.3}Co_{0.2}Ni_{0.5}O_2$, $LiMn_{0.33}Co_{0.33}Ni_{0.33}O_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFeO_2$, $Li_{1+x'}Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Co_{\gamma}Met'_{\delta}O_{2-z'}F_{z'}$, 또는 $A_{n'}B_2(XO_4)_3$이며,

Met는 Al, Mg, Ti, B, Ga, Si, Mn 또는 Co이고; Met'는 Mg, Zn, Al, Ga, B, Zr 또는 Ti이고; A 는 Li, Ag, Cu, Na, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고; B 는 Ti, V, Cr, Fe 또는 Zr이고; X 는 P, S, Si, W 또는 Mo이고; $0 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq x' \leq 0.4$, $0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta \leq 1$, $0 \leq \gamma \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.4$, $0 \leq z' \leq 0.4$ 및 $0 \leq h' \leq 3$인, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 애노드는 리튬 금속, 흑연 재료, 비정질 탄소, $Li_4Ti_5O_{12}$, 주석 합금, 실리콘, 실리콘 합금, 금속간 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 애노드는 활물질 실리콘 또는 활물질 실리콘 합금과, 상기 활물질 주위의 전도성 폴리머 코팅을 포함하는 복합 애노드인, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전도성 폴리머는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile: PAN)인, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 상기 애노드와 상기 캐소드를 서로 분리하는 다공성 세퍼레이터를 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 다공성 세퍼레이터는 전자빔 처리된 미세 다공성 폴리올레핀 세퍼레이터, 또는 나일론, 셀룰로스, 니트로셀룰로스, 폴리설폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부텐 또는 두 개 이상의 이들 폴리머의 공중합체 또는 블렌드를 포함하는 미세 다공성 중합체 필름을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 비양성자성 유기 용매는 개방 사슬 또는 고리형 카보네이트, 카르복실산 에스테르, 아질산염, 에테르, 설폰, 케톤, 락톤, 디옥솔란, 글라임, 크라운 에테르, 실록산, 인산 에스테르, 포스파이트, 모노 또는 폴리포스파젠 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 비양성자성 유기 용매는 상기 전해질의 50중량% 내지 90중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 22

제12항에 있어서,

상기 금속염의 양이온은 알칼리 금속인, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 리튬 또는 나트륨인, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 24

제12항에 있어서,

상기 금속염은 상기 전해질의 10중량% 내지 30중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 25

제12항에 있어서,

상기 전해질은 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 적어도 하나의 첨가제는 황 함유 화합물, 인 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물, 불소 함유 화합물, 질소 함유 화합물, 적어도 하나의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 화합물, 카르복실산 무수물, 에폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 적어도 하나의 첨가제는 상기 전해질의 0.01중량% 내지 10중량%의 농도로 존재하는, 전기화학적 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2022년 7월 25일에 출원된 미국 특허 가출원 번호 63/392,025의 출원일의 이익을 주장하며, 해당 출원은 그 전체 내용이 여기에 참조로 포함된다.

[0002] 본 개시는 배터리의 저항을 줄이고, 사이클 수명을 늘리고, 고온 성능을 향상시키는 데 유용한 기능화된 크라운 에테르, 기능화된 크라운 에테르를 포함하는 전해질, 및 전해질을 사용하는 전기화학적 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이온 배터리는 소비자 전자제품, 전기 자동차(EV), 에너지 저장 시스템(ESS) 및 스마트 그리드에서 널리 사용된다. 최근, 4.35V 이상의 전압을 갖는 리튬 이온 배터리가 높은 용량과 그에 따른 에너지 밀도의 이점으로 인해 중요성이 증가하고 있다. 그러나 이러한 전위에서는 산화 증가로 인해 캐소드 재료의 안정성이 감소한다. 이는 재료의 전기화학적 산화를 초래하여 가스를 발생시킬 수 있으며, 배터리 성능을 저하시킬 수 있다. 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 캐소드 활물질은 비 수계 전해질(non-aqueous electrolyte)에 용해될 수 있으며, 이는 재료의 구조적 붕괴를 초래하고 계면 저항을 증가시킬 수 있다. 또한 이러한 리튬 이온 배터리는 일반적으로 작동 중에 극한의 온도에 노출된다. 애노드에 형성된 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface: SEI) 층은 고온에서 점진적으로 붕괴되며, 이로 인해 비가역적 반응이 증가하여 용량 손실을 초래한다. 마찬가지로 캐소드 전해질 계면 (cathode electrolyte interface: CEI) 또한 고온에서 안정성을 잃게 된다. 이러한 반응은 사이클링 중에 양극과 음극에서 발생하는데, 일반적으로 높은 온도에서 반응 속도(kinetics)가 빨라짐에 따라 더욱 심각해진다. 소비자 전자제품, 전기자동차(EV) 및 에너지 저장 시스템(ESS)에 사용되는 차세대 리튬 이온 배터리는 현재의 최첨단 리튬 이온 배터리에 비해 전해질 성분에서 상당한 개선이 필요할 것이다.

[0004] 배터리 전극사이에서 양이온과 음이온을 왕복(shuttling)시키는 것이 전해질의 주요 기능이다. 기존에는 연구자들은 배터리 전극 개발에 집중했으며 전해질 개발은 제한적이었다. 기존 리튬 이온 배터리는 큰 전기화학적 창(electrochemical window)을 갖는 카보네이트 기반 전해질을 사용하였으며 이는 리튬 이온을 운반할 수 있다. 이러한 전해질에는 애노드를 부동태화(passivate)하고 안정적인 SEI를 형성하기 위한 기능성 첨가제 뿐만 아니라 애노드를 안정화하기 위한 첨가제가 필요하다. 동시에, 고전압, 고에너지 리튬 이온 배터리의 안정적이고 안전한 사이클링을 가능하게 하는 첨가제를 설계하고 개발해야 할 필요성이 있다.

[0005] 업계가 고에너지 배터리를 위해 고에너지 캐소드 재료로 전환함에 따라, 넓은 전압 창(voltage windows)에서 안정적이고 효율적이며 안전한 배터리 사이클링이 필수적이다. 리튬 이온 배터리 전해질은 다양한 공용매와 첨가제를 추가하여 응용 분야에 맞게 조정할 수 있다. 이러한 조정 가능성을 통해 리튬 이온 셀의 고전압 안정성과 안전성을 위한 다양한 첨가제가 개발될 수 있었다.

[0006] 크라운 에테르가 금속 이온과 배위가능한 첨가제로 사용되어 리튬 용매화 개선, 전하 이동 저항 감소, 캐소드에서 용해된 망간 이온 제거에 이르기까지 광범위한 이점을 제공할 수 있다는 보고가 문헌들에 제시된 바 있다 (Ochida, M.; Doi, T.; Domi, Y.; Tsubouchi, S.; Nakagawa, H.; Yamanaka, T.; Abe, T.; Ogumi, Z. J. Electrochem. Soc. 2013, 160, A410, Xu, K. Chem. Rev. 2004, 104, 4303). 일본 특허 JP2000195548A는 리튬 이차 배터리의 전해질 성분으로서 크라운 에테르와 아자-크라운 에테르의 사용을 보고하고 있다. 미국 특허 제9,130,231호는 리튬 이온 배터리의 미세 다공성 세퍼레이터 성분으로서 크라운 에테르의 사용을 보고하고 있다. 중국 특허 CN103613576는 매크로사이클릭 고리 황산염의 합성을 보고하고 있다.

[0007] 본 명세서에서는, 리튬 이온 배터리의 첨가제로서 기능화된 크라운 에테르가 제시된다. 이러한 분자는 전해질에 첨가될 때 캐소드와 전체 전해질 시스템을 안정화할 수 있다. 이러한 첨가제가 포함된 전해질을 사용하는 셀은 안전하고 긴 사이클 수명과 고에너지 리튬 이온 배터리를 구현할 수 있다. 따라서 리튬 이온 배터리의 성능을 개선하기 위해 이러한 새로운 첨가제를 포함시킬 필요가 있다.

발명의 내용

[0008] 본 개시의 일 측면에 따르면, 새로운 종류(class)의 화합물과 전기화학적 에너지 저장 장치를 위한 전해질이 제공된다. 상기 전해질은 기능화된 크라운 에테르; 비양성자성 유기 용매; 및 금속염을 포함한다.

[0009] 본 개시의 다른 측면에 따르면, 전기화학적 에너지 저장 장치를 위한 전해질이 제공되며, 상기 전해질은 기능화된 크라운 에테르; 비양성자성 유기 용매; 금속염; 및 적어도 하나의 첨가제를 포함한다.

[0010] 본 개시의 다른 측면에 따르면, 캐소드; 애노드; 세퍼레이터; 및 기능화된 크라운 에테르, 비양성자성 유기 용매 및 금속염을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학적 에너지 저장 장치가 제공된다.

[0011] 본 개시의 다른 측면에 따르면, 전기화학적 에너지 저장 장치를 위한 전해질에 있어서, 기능화된 크라운 에테르; 비양성자성 유기 용매; 금속염; 및 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하며; 여기서 비양성자성 유기 용매는 개방 사슬 또는 고리형 카보네이트, 카르복실산 에스테르, 아질산염, 에테르, 설폰, 설폭사이드, 케톤, 락톤, 디옥솔란, 글라임, 크라운 에테르, 실록산, 인산 에스테르, 포스파이트, 모노 또는 폴리포스파젠 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0012] 본 개시의 다른 측면에 따르면, 전기화학적 에너지 저장 장치를 위한 전해질에 있어서 기능화된 크라운 에테르; 비양성자성 유기 용매; 금속염; 및 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 전해질이 제공되며; 상기 금속염의 양이온은 알루미늄, 마그네슘 또는 알칼리 금속, 예컨대 리튬 또는 나트륨이다.

[0013] 본 개시의 다른 측면에 따르면, 전기화학적 에너지 저장 장치를 위한 전해질에 있어서, 기능화된 크라운 에테르; 비양성자성 유기 용매; 금속염; 및 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 전해질이 제공되며; 상기 첨가제는 적어도 하나의 불포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 화합물, 카르복실산 무수물, 황 함유 화합물, 인 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0014] 본 개시의 이러한 측면 및 다른 측면은 다음의 상세한 설명 및 첨부된 청구항을 검토함으로써 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 NMC622/Gr 셀에서 테스트된 전해질의 dQ/dV 프로파일에 대한 셀 형성의 미분 용량 프로파일(differential capacity profile)을 나타낸다.

도 2는 NMC622/Gr 셀에서 테스트된 전해질의 사이클 수명 그래프에서 실온 사이클 수명 특성을 나타낸다.

도 3은 NMC811/SiO+Gr 셀에서 테스트된 전해질의 dQ/dV 프로파일에 대한 셀 형성의 미분 용량 프로파일을 나타낸다.

도 4는 NMC811/SiO+Gr 셀에서 테스트된 전해질의 사이클 수명 그래프에서 실온 사이클 수명 특성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 개시된 기술은 일반적으로 리튬 이온(Li-ion) 배터리 전해질에 관한 것이다. 특히, 본 개시는 적어도 하나의 산소-인 결합 또는 적어도 하나의 산소-황 결합을 포함하는 기능화된 크라운 에테르; 이러한 기능화된 크라운 에테르 재료를 포함하는 전해질; 및 이러한 전해질을 포함하는 전기화학적 에너지 저장 장치에 관한 것이다.

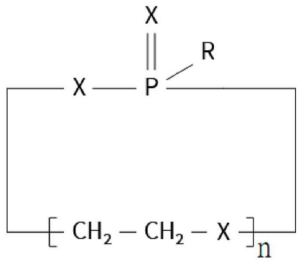
[0017] 본 개시는 리튬 이온 배터리에서, 특히 고전압에서 높은 니켈 함량을 갖는 캐소드 재료를 포함하는 리튬 이온 배터리에서 캐소드 안정성 문제를 극복할 수 있는 전해질 조성을 갖는 리튬 이온 배터리 전해질에 대해 설명한다. 현재 최신 리튬 이온 배터리는 니켈 함량이 낮으면서 고전압에서 작동하거나 니켈 함량이 높지만 저전압에서 작동하는 캐소드 재료를 포함한다. 최신 전해질은 이러한 조건에 맞춰 조정되어 있으며, 최근 연구자들은 새로운 전해질 조성을 통해 고니켈, 고전압 배터리 캐소드를 구현하는 데 집중하기 시작했다. 고전압, 고니켈 캐소드를 갖는 리튬 이온 셀의 사이클링을 위한 전해질 용액을 개발할 필요가 있다. 본 기술은 전해질에 포함될 때 고전압, 고에너지 캐소드의 안정성을 개선할 수 있는 혁신적인 기능화된 크라운 에테르를 기반으로 한다. 이

러한 전해질 에테르는 독특한 캐소드 전해질 계면(cathode electrolyte interface: CEI)을 형성하며, 낮은 함량(weight loading)으로 사용될 때 캐소드를 과도하게 부동태화하지 않는다. 또한, 개선된 CEI는 고온 성능과 저장 안정성을 향상시키며, 실온에서는 영향을 미치지 않는다.

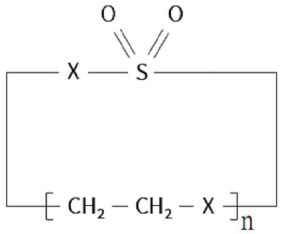
[0018] 일 실시예에서, 전기화학적 에너지 저장 장치 전해질은 a) 비양성자성 유기 용매; b) 금속염; c) 기능화된 크라운 에테르 화합물 재료를 포함한다. 일 실시예에서, 기능화된 크라운 에테르 화합물 재료는 전해질의 0.01중량% 내지 10중량%의 농도로 존재한다.

[0019] 본 개시의 일 측면에서, 적어도 하나의 기능화된 크라운 에테르 유기 화합물의 분자 구조는 화학식 I, II 또는 III을 따른다.

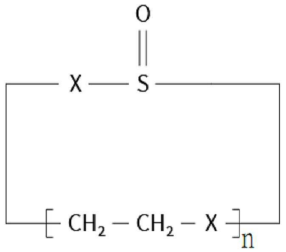
[0020] (I)

[0021] 

[0022] (II)

[0023] 

[0024] (III)

[0025] 

[0026] 여기에서,

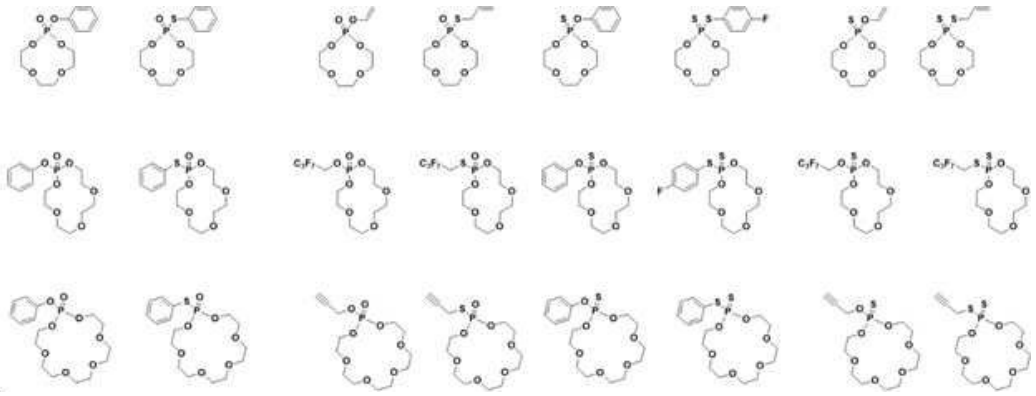
[0027] n은 1 에서 8까지의 정수이고;

[0028] X는 독립적으로 산소 또는 황이고;

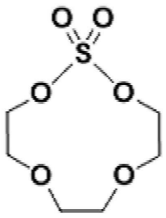
[0029] R은 독립적으로 C_1~C_{12} 치환 또는 비치환 알킬기 또는 C_6~C_{14} 아릴기에 추가로 결합된 할로겐, 산소 또는 황 원자이고,

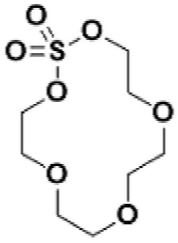
[0030] 여기서 모든 수소 원자는 에폭사이드, 할로겐, 알킬, 알콕시, 퍼플루오르화 알킬, 실릴, 실록시, 실란, 설폭사이드, 아미드, 아조, 에테르 및 티오에테르기 또는 이들의 조합으로 대체되거나, 모든 탄소 원자는 비치환되거나 또는 에폭사이드, 할로겐, 알킬, 알콕시, 퍼플루오르화 알킬, 실릴, 실록시, 실란, 설폭사이드, 아미드, 아조, 에테르 및 티오에테르기 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.

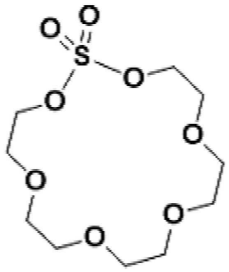
[0031] 본 개시에 따른 분자의 구체적인 예는 아래와 같다:



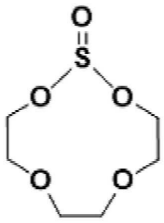
[0032]

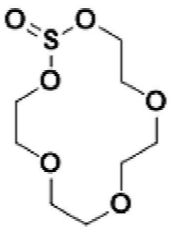


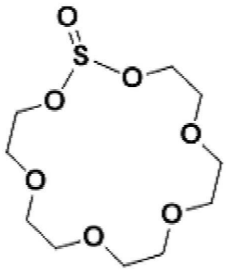




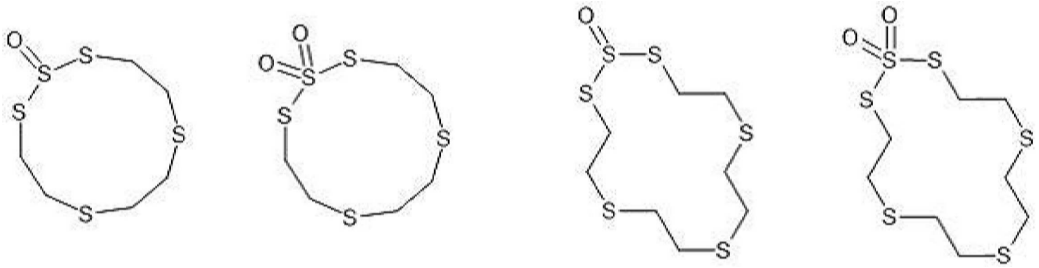
[0033]







[0034]



[0035] 이러한 예는 단지 예시일 뿐이며, 하기 청구항의 개시를 제한하려는 의도는 아니다.

[0036] 리튬 이온 배터리 시스템에 기능화된 크라운 에테르를 추가하면 금속 이온을 격리(sequestration)하고 캐소드 표면을 안정화할 수 있다. 그 결과, 캐소드 재료와 접촉하는 경우 발생하는 나머지 전해질 구성 요소의 추가적인 산화 분해가 억제된다. 인-산소 결합을 포함하면 고니켈, 고에너지 캐소드 재료와의 양호한 배위를 보장할 수 있다.

[0037] 또한 본 개시는 기능화된 크라운 에테르의 합성 방법과 이러한 분자의 리튬 이온 배터리 전해질에서의 사용을 포함한다. 이러한 분자는 높은 전위에서 작동하는 전해질과 캐소드에 더 큰 안정성을 제공한다.

[0038] 본 개시의 일 측면에서, 전해질은 금속 염을 포함한다. 일 실시예에서, 금속 염은 전해질에 중량 기준으로 10% 내지 30% 범위로 존재한다. 일 실시예에서, 금속염의 양이온은 알루미늄, 마그네슘 또는 알칼리 금속, 예를 들어 리튬 또는 나트륨이다. 다양한 리튬염을 사용할 수 있으며, 예를 들어, $Li(AsF_6)$; $Li(PF_6)$; $Li(CF_3CO_2)$; $Li(C_2F_5CO_2)$; $Li(CF_3SO_3)$; $Li[N(CP_3SO_2)_2]$; $Li[C(CF_3SO_2)_3]$; $Li[N(SO_2C_2F_5)_2]$; $Li(ClO_4)$; $Li(BF_4)$; $Li(PO_2F_2)$;

$Li[PF_2(C_2O_4)_2]$; $Li[PF_4C_2O_4]$; 리튬 알킬 플루오로인산염; $Li[B(C_2O_4)_2]$; $Li[BF_2C_2O_4]$; $Li_2[B_{12}Z_{12-j}H_j]$; $Li_2[B_{10}X_{10-j'}H_{-j-'}]$; 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 여기서 Z는 각각의 경우 독립적으로 할로겐이고, j는 0에서 12까지의 정수이며, j'는 1에서 10까지의 정수이다.

[0039] 본 개시의 일 측면에서, 전해질은 개방 사슬 또는 고리형 카보네이트, 카르복실산 에스테르, 아질산염, 에테르, 설폰, 설폭사이드, 케톤, 락톤, 디옥솔란, 글라임, 크라운 에테르, 실록산, 인산 에스테르, 포스파이트, 모노 또는 폴리포스파젠 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 비양성자성 유기 용매를 포함한다. 일 실시예에서, 이러한 용매는 전해질에 중량 기준으로 50%에서 90%의 범위로 존재한다.

[0040] 전해질을 생성하기 위한 비양성자성 용매의 예로는 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비스(트리플루오로에틸) 카보네이트, 비스(펜타플루오로프로필) 카보네이트, 트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 메틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 메틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 메틸 카보네이트, 트리플루오로에틸 에틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 에틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 에틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 에틸 카보네이트 등, 불소화된 올리고머, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 디메톡시에탄, 트리글라임, 테트라에틸렌글리콜, 디메틸 에테르, 폴리에틸렌글리콜, 트리페닐 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 헥사플루오로사이클로트리포스파젠, 2-에톡시-2,4,4,6,6-펜타플루오로-1,3,5,2-5,4-5,6-5 트리아자트리포스피닌, 트리페닐 포스파이트, 숙포란, 디메틸 설폭사이드, 에틸 메틸 설폰, 에틸비닐 설폰, 알릴 메틸 설폰, 디비닐 설폰, 플루오로페닐메틸 설폰 및 감마-부티로락톤을 포함하되 이에 국한되지 않는다.

[0041] 본 개시의 일 측면에서, 전해질은 또한 전극과 전해질을 열화로부터 보호하기 위해 적어도 하나의 첨가제를 포함한다. 따라서, 본 기술의 전해질은 전극의 표면에서 환원되거나 중합되어 전극의 표면에 패시베이션막(passivating film)을 형성하는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0042] 일 실시예에서, 첨가제는 적어도 하나의 산소 원자 및 적어도 하나의 아릴, 알케닐 또는 알키닐기를 포함하는 치환 또는 비치환된 선형, 분지형 또는 고리형 탄화수소이다. 이러한 첨가제로부터 형성된 패시베이션막은 치환된 아릴 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 화합물로부터 형성될 수 있으며, 이 경우 첨가제는 적어도 하나의 산소 원자를 포함한다.

[0043] 대표적인 첨가제로는 글리옥살비스(디알릴아세탈) (glyoxal bis(diallyl acetal)); 테트라(에틸렌글리콜)디비닐 에테르 (tetra(ethylene glycol) divinyl ether); 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 (1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione); 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산 (1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane); 2,4,6-트리알릴옥시-1,3,5-트리아진 (2,4,6-triallyloxy-1,3,5-triazine); 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진 (1,3,5-triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine); 1,2-디비닐 푸로에이트 (1,2-divinyl furoate); 1,3-부타디엔 카보네이트 (1,3-butadiene carbonate); 1-비닐아제티딘-2-온 (1-vinylazetidin-2-one); 1-비닐아지리딘-2-온 (1-vinylaziridin-2-one); 1-비닐피페리딘-2-온 (1-vinylpiperidin-2-one); 1-비닐피롤리딘-2-온 (1-vinylpyrrolidin-2-one); 2,4-디비닐-1,3-디옥산 (2,4-divinyl-1,3-dioxane); 2-아미노-3-비닐사이클로헥사논 (2-amino-3-vinylcyclohexanone); 2-아미노-3-비닐사이클로프로파논 (2-amino-3-vinylcyclopropanone); 2-아미노-4-비닐사이클로부타논 (2-amino-4-vinylcyclobutanone); 2-아미노-5-비닐사이클로펜타논 (2-amino-5-vinylcyclopentanone); 2-아릴옥시사이클로프로파논 (2-aryloxy-cyclopropanone); 2-비닐-[1,2]옥사제티딘 (2-vinyl-[1,2]oxazetidine); 2-비닐아미노사이클로헥사놀 (2-vinylaminocyclohexanol); 2-비닐아미노사이클로프로파논 (2-vinylaminocyclopropanone); 2-비닐옥세탄 (2-vinyloxetane); 2-비닐옥시사이클로프로파논 (2-vinyloxy-cyclopropanone); 3-(N-비닐아미노)사이클로헥사논 (3-(N-vinylamino)cyclohexanone); 3,5-디비닐 푸로에이트 (3,5-divinyl furoate); 3-비닐아제티딘-2-온 (3-vinylazetidin-2-one); 3-비닐아지리딘-2-온 (3-vinylaziridin-2-one); 3-비닐사이클로부타논 (3-vinylcyclobutanone); 3-비닐사이클로펜타논 (3-vinylcyclopentanone); 3-비닐옥사지리딘 (3-vinyloxaziridine); 3-비닐옥세탄 (3-vinyloxetane); 3-비닐피롤리딘-2-온 (3-vinylpyrrolidin-2-one); 2-비닐-1,3-디옥솔란 (2-vinyl-1,3-dioxolane); 아크롤레인 디에틸 아세탈 (Acrolein diethyl acetal); 아크롤레인 디메틸 아세탈 (Acrolein dimethyl acetal); 4,4-디비닐-3-디옥솔란-2-온 (4,4-divinyl-3-dioxolan-2-one); 4-비닐테트라하이드로피란 (4-vinyltetrahydropyran); 5-비닐피페리딘-3-온 (5-vinylpiperidin-3-one); 알릴글리시딜 에테르 (allylglycidyl ether); 부타디엔 모노옥사이드 (butadiene monoxide); 부틸-비닐-에테르 (butyl-vinyl-ether); 디하이드로피란-3-온 (dihydropyran-3-one);

디비닐 부틸 카보네이트 (divinyl butyl carbonate); 디비닐 카보네이트 (divinyl carbonate); 디비닐 크로토네이트 (divinyl crotonate); 디비닐 에테르 (divinyl ether); 디비닐 에틸렌 카보네이트 (divinyl ethylene carbonate); 디비닐 에틸렌 실리케이트 (divinyl ethylene silicate); 디비닐 에틸렌 설페이트 (divinyl ethylene sulfate); 디비닐 에틸렌 설파이트 (divinyl ethylene sulfite); 디비닐 메톡시피라진 (divinyl methoxypyrazine); 디비닐 메틸포스페이트 (divinyl methylphosphate); 디비닐 프로필렌 카보네이트 (divinyl propylene carbonate); 에틸 포스페이트 (ethyl phosphate); 메톡시-o-테르페닐 (methoxy-o-terphenyl); 메틸 포스페이트 (methyl phosphate); 옥세탄-2-일-비닐아민 (oxetan-2-yl-vinylamine); 옥시라닐비닐아민 (oxiranylvinylamine); 비닐 카보네이트 (vinyl carbonate); 비닐 크로토네이트 (vinyl crotonate); 비닐 시클로펜타논 (vinyl cyclopentanone); 비닐 에틸-2-푸로에이트 (vinyl ethyl-2-furoate); 비닐 에틸렌 카보네이트 (vinyl ethylene carbonate); 비닐 에틸렌 실리케이트 (vinyl ethylene silicate); 비닐 에틸렌 설페이트 (vinyl ethylene sulfate); 비닐 에틸렌 설파이트 (vinyl ethylene sulfite); 비닐 메타크릴레이트 (vinyl methacrylate); 비닐 포스페이트 (vinyl phosphate); 비닐-2-푸로에이트 (vinyl-2-furoate); 비닐시클로프로파논 (vinylcyclopropanone); 비닐에틸렌 옥사이드 (vinylethylene oxide); β-비닐-γ-부티로락톤 (β-vinyl-γ-butyrolactone); 또는 이들 중 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 일부 실시예에서, 첨가제는 불소(F), 알킬옥시 (alkyloxy), 알케닐옥시(alkenyloxy), 아릴옥시 (aryloxy), 메톡시(methoxy), 알릴옥시기(allyloxy groups), 설폰산기(sulfonic acid groups) 또는 이들의 조합으로 치환된 시클로트리포스파젠(cyclotriphosphazene)일 수 있다. 예를 들어, 첨가제는 (디비닐)-(메톡시)(트리플루오로)사이클로트리포스파젠 ((divinyl)-(methoxy)(trifluoro)cyclotriphosphazene); (트리비닐)(디플루오로)(메톡시)사이클로트리포스파젠 ((trivinyl)(difluoro)(methoxy)cyclotriphosphazene); (비닐)(메톡시)(테트라플루오로)사이클로트리포스파젠 ((vinyl)(methoxy)(tetrafluoro)cyclotriphosphazene); (아릴옥시)(테트라플루오로)(메톡시)사이클로트리포스파젠 ((aryloxy)(tetrafluoro)(methoxy)cyclotriphosphazene); (메틸설포닐)사이클로트리포스파젠 ((methylsulfonyl)cyclotriphosphazene), 또는 (디아릴옥시)(트리플루오로)(메톡시)사이클로트리포스파젠 화합물(diaryloxy)(trifluoro)(methoxy)cyclotriphosphazene compounds) 또는 두 개 이상의 이러한 화합물의 혼합물일 수 있다.

[0044] 일부 실시예에서 첨가제는 황 함유 화합물, 인 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 규소 함유 화합물, 불소 함유 화합물, 질소 함유 화합물, 적어도 하나의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물, 카르복실산 무수물 또는 이들의 혼합물이다. 일부 실시예에서 첨가제는 비닐 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트 또는 이들 화합물 중 둘 이상의 혼합물이다. 또한, 첨가제는 중량 기준으로 0.01%에서 10%의 범위로 존재한다.

[0045] 일부 실시예에서 첨가제는 완전 또는 부분적으로 할로겐화된 인산 에스테르 화합물, 이온성 액체 또는 이들의 혼합물이다. 할로겐화된 인산 에스테르는 4--플루오로페닐디페닐포스페이트 (4-fluorophenyldiphenylphosphate); 3,5-디플루오로페닐디페닐포스페이트 (3,5-difluorophenyldiphenylphosphate); 4-클로로페닐디페닐포스페이트 (4-chlorophenyldiphenylphosphate); 트리플루오로페닐포스페이트 (trifluorophenylphosphate); 헵타플루오로부틸디페닐포스페이트 (heptafluorobutyldiphenylphosphate); 트리플루오로에틸디페닐포스페이트 (trifluoroethyldiphenylphosphate); 비스(트리플루오로에틸)페닐포스페이트 (bis(trifluoroethyl)phenylphosphate); 및 페닐비스(트리플루오로에틸)포스페이트 (phenylbis(trifluoroethyl)phosphate)를 포함할 수 있다. 이온성 액체는 트리스(N-에틸-N-메틸피롤리디늄)티오포스페이트 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (tris(N-ethyl-N-methylpyrrolidinium)thiophosphate bis(trifluoromethylsulfonyl)imide); 트리스(N-에틸-N-메틸피롤리디늄)포스페이트 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (tris(N-ethyl-N-methylpyrrolidinium)phosphate bis(trifluoromethylsulfonyl)imide); 트리스(N-에틸-N-메틸피페리디늄)티오포스페이트 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (tris(N-ethyl-N-methylpiperidinium)thiophosphate bis(trifluoromethylsulfonyl)imide); 트리스(N-에틸-N-메틸피페리디늄)포스페이트 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (tris(N-ethyl-N-methylpiperidinium)phosphate bis(trifluoromethylsulfonyl)imide); N-메틸-트리메틸실릴피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 (N-methyl-trimethylsilylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide); N-메틸-트리메틸실릴피롤리디늄 헥사플루오로포스페이트 (N-methyl-trimethylsilylpyrrolidinium hexafluorophosphate)를 포함할 수 있다. 또한, 첨가제는 중량 기준으로 0.01% 내지 10%의 범위로 존재한다.

[0046] 일 실시예에서, 전기화학적 에너지 저장 장치는 리튬 이차 배터리다. 일부 실시예에서, 이차 배터리는 리튬 배터리, 리튬 이온 배터리, 리튬 황 배터리, 리튬 공기 배터리, 나트륨 이온 배터리 또는 마그네슘 배터리다. 일부 실시예에서, 전기화학적 에너지 저장 장치는 커패시터와 같은 전기화학적 셀이다. 일부 실시예에서, 커패시

터는 비대칭 커패시터 또는 슈퍼커패시터이다. 일부 실시예에서, 전기화학적 셀은 일차 배터리다. 일부 실시예에서, 일차 배터리는 리튬/MnO_2 배터리 또는 Li/폴리(탄소 모노플루오라이드) 배터리다.

[0047] 일 실시예에서, 다공성 세퍼레이터(separator)를 사용하여 서로 분리된 양극 및 음극과 본원에서 기술된 전해질을 포함하는 이차 배터리가 제공된다.

[0048] 본 명세서에 기술된 전해질을 포함하는 이차 배터리에 적합한 캐소드 재료는 바나듐 산화물, 리튬 과산화물, 황, 폴리설파이드, 리튬 탄소 모노플루오라이드($LiCF_x$로도 알려짐) 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물, 탄소 코팅된 올리빈 캐소드(예: $LiFePO_4$), 리튬 금속 산화물(예: $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_yMet_zO_2$, $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$, $LiMn_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.8}O_2$, $LiMn_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.6}O_2$, $LiMn_{0.3}Co_{0.2}Ni_{0.5}O_2$, $LiMn_{0.33}Co_{0.33}Ni_{0.33}O_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFeO_2$, $Li_{1+x'}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma Met'_\delta O_{2-z'}F_{z'}$, 또는 $A_{n'}B_2(XO_4)_3$) 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 여기서 Met는 Al, Mg, Ti, B, Ga, Si, Mn 또는 Co이고; Met'는 Mg, Zn, Al, Ga, B, Zr 또는 Ti이고; A는 Li, Ag, Cu, Na, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn이고; B는 Ti, V, Cr, Fe 또는 Zr이고; X는 P, S, Si, W 또는 Mo이고; 여기서 $0\leq x\leq 0.3$, $0\leq y\leq 0.5$, $0\leq z\leq 0.5$, $0\leq x'\leq 0.4$, $0\leq \alpha\leq 1$, $0\leq \beta\leq 1$, $0\leq \gamma\leq 1$, $0\leq \delta\leq 0.4$, $0\leq z'\leq 0.4$ 및 $0\leq n'\leq 3$이다. 다른 실시예에서, 올리빈 캐소드는 $Li_{1+x}Fe_{1z}Met''_yPO_{4-m}X'_n$의 화학식을 가지며, 여기서 Met''는 Al, Mg, Ti, B, Ga, Si, Ni, Mn 또는 Co이고; X'는 S 또는 F이고; 여기서 $0\leq x\leq 0.3$, $0\leq y\leq 0.5$, $0\leq z\leq 0.5$, $0\leq m\leq 0.5$ 및 $0\leq n\leq 0.5$이다.

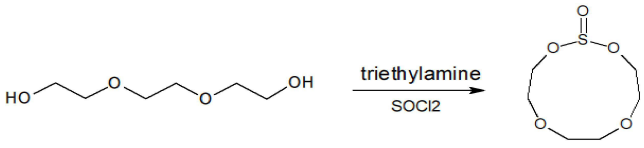
[0049] 적합한 애노드는 리튬 금속, 흑연 재료, 비정질 탄소, 탄소 나노튜브, $Li_4Ti_5O_{12}$, 주석 합금, 실리콘, 실리콘 합금, 금속간 화합물 또는 이들 중 두 가지 이상의 재료의 혼합물을 포함한다. 적합한 흑연 재료는 천연 흑연, 인공 흑연, 흑연화된 메조-탄소 마이크로비드(meso-carbon microbeads: MCMB) 및 흑연 섬유, 그리고 모든 비정질 탄소 재료를 포함한다. 일부 실시예에서, 애노드 및 캐소드 전극은 다공성 세퍼레이터에 의해 서로 분리된다.

[0050] 일부 실시예에서, 애노드는 실리콘 및 실리콘 합금과 같은 활물질과, 활물질 주위의 전도성 폴리머 코팅을 포함하는 복합 애노드이다. 활물질은 약 1nm에서 약 100㎛ 사이의 입자 크기를 갖는 실리콘 입자의 형태일 수 있다. 다른 적합한 활물질은 경질 탄소, 흑연, 주석 및 게르마늄 입자를 포함되지만 이에 국한되지 않는다. 폴리머 코팅 재료는 200° C에서 400° C의 온도에서 열처리를 통해 고리화되어(cyclized), 폴리머 사슬의 가교 결합을 통해 폴리머가 사다리형 화합물(a ladder compound)로 전환될 수 있다. 사용될 수 있는 특정 폴리머에는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile: PAN)이 포함되지만 이에 국한되지 않으며, 고리화과정에서 니트릴 결합(C≡N)이 이중 결합(C-N)으로 바뀐다. 폴리머 재료는 탄성적이지만 견고한 필름을 형성하여 폴리머 매트릭스 내에서 실리콘 입자의 제어된 파편화/분쇄(fragmentation/pulverization)를 가능하게 한다. 또한, PAN 매트릭스는 또한 리튬 이온 이동을 위한 경로를 제공하여 복합 애노드의 전도도를 향상시킨다. 생성된 애노드 재료는 실리콘 입자의 팽창을 방지할 수 있는 바인더와 리튬 이온 이동을 위한 경로를 제공하는 전도성 첨가제를 제공하여 실리콘 기반 애노드의 팽창 및 전도도 문제를 극복할 수 있다. 일부 실시예에서, 폴리머는 애노드 복합 재료의 약 10중량%내지 40중량%이다. 이러한 Si-PAN 복합 애노드에 대한 추가 설명은 미국 특허 번호 10,573,884 및 10,707,481에 제공되며, 두 특허는 그 전체 내용이 여기에 참조로 포함된다.

[0051] 리튬 배터리용 세퍼레이터는 일반적으로 미세 다공성 폴리머 필름이다. 필름을 형성하기 위한 폴리머의 예로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론, 셀룰로스, 니트로셀룰로스, 폴리설폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리부텐 또는 이러한 폴리머 중 두 개 이상의 공중합체 또는 블렌드를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 세퍼레이터는 전자빔 처리된 미세 다공성 폴리올레핀 세퍼레이터이다. 전자빔 처리로 세퍼레이터의 변형 온도가 높아져 고온에서의 열 안정성이 향상될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로 세퍼레이터는 셧다운 세퍼레이터일 수 있다. 셧다운 세퍼레이터는 약 130° C 이상의 트리거 온도를 가지며 전기화학적 셀이 최대 약 130° C의 온도에서 작동할 수 있도록 한다.

[0052] 본 개시는 다음의 구체적인 실시예를 참조하여 추가로 설명된다. 이러한 실시예는 설명을 위한 것이며, 본 발명의 개시나 하기의 청구범위를 제한하려는 의도가 아니다.

[0053] 실시예 A - 트리에틸렌글리콜티올란의 합성

[0054] 

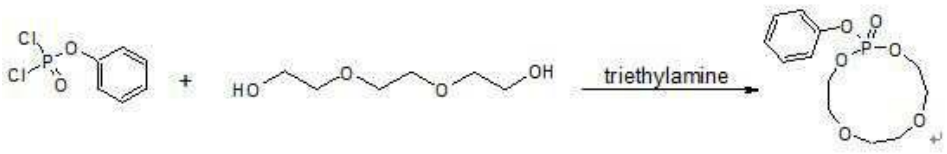
[0055] 1. 자석 교반 막대, 수냉식 응축기, 질소(N_2) 주입구 및 열전대가 장착된 100mL 3구 플라스크에 트리에틸렌글리콜과 디클로로메탄(DCM)(20mL)을 첨가하였다. 피펫으로 트리에틸아민을 첨가하였고, 24° C로 상승하는 발열이 관찰되었다. 혼합물을 얼음 욕조에서 0° C로 냉각하였다.

[0056] 2. 0° C에서 교반하는 동안 티오닐클로라이드를 주사기로 천천히 적하하였다. 최대 15° C로 상승하는 발열이 관찰되었고 흰색 고체 침전물(트리에틸아민-HCl)이 빠르게 형성되었다. 첨가가 완료되었을 때 얼음 욕조를 제거하였다. 무색 혼합물이 서서히 실온으로 돌아왔고 1시간 동안 교반되었다.

[0057] 3. 탈이온수(deionized water)(2 x 20mL)을 첨가하고 혼합물을 분별 깔때기에 부었다. 유기 상을 디클로로메탄(DCM)으로 추출하여 분리하고 $MgSO_4$로 건조시키고 여과하였으며, 용매는 회전 증발로 제거하여(stripped) 오일을 얻었다. 오일은 고진공 하에서 펌핑되었다. 오일은 0.45 mm 유리 섬유 미세 필터(glass microfiber filter: GMF) 필터에 통과된 후 진공 오븐(5 mbar, 60 ° C)에서 건조되었다. 수율(yield): 진한(dense) 무색 오일, 2.5 g(99 %).

[0058] **푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)**: 2870, 1198, 873, 698 cm^{-1}

[0059] 실시예 B - 트리에틸렌글리콜 페닐 인산염의 합성



[0060]

[0061] 1. 자석 교반 막대와 열전대가 장착된 40mL 바이알에 트리에틸렌글리콜과 DCM(10mL)을 첨가하였다. 피펫으로 트리에틸아민을 첨가하였고, 발열은 관찰되지 않았다.

[0062] 2. 실온에서 교반하는 동안 페닐디클로로포스페이트를 주사기로 천천히 적하하였다. 42° C로 상승하는 발열이 관찰되었고 흰색 고체 침전물(트리에틸아민-HCl)이 빠르게 형성되었다. 연한 노란색 혼합물이 서서히 실온으로 돌아왔고 1시간 동안 교반되었다.

[0063] 3. 탈이온수(2 x 10mL)를 첨가하고 혼합물을 분별 깔때기에 부었다. 유기 상을 디클로로메탄(DCM)으로 추출하여 분리하고, 5% 염산(5mL)으로 세척하고 다시 분리한 후 $MgSO_4$로 건조한 후, 용매는 회전 증발로 제거하여 오일을 얻었다. 조 수율(Crude yield): 진한 노란색 오일, 1.6g(>99%).

[0064] **FTIR**: 3459, 2970, 1735, 1364, 1219, 931, 525 cm^{-1}.

[0065] 실시예 C - NMC622/Gr 셀용 전해질

[0066] 전해질 조성물은 유리 바이알에 모든 전해질 성분을 합치고 24시간 동안 교반하여 염이 완전히 용해되도록 하여 건조 아르곤으로 채워진 글러브박스에 준비되었다. 기능화된 크라운 에테르는 기본 전해질 조성물, 즉 중량 비 3:7의 에틸렌 카보네이트 "EC" 및에틸 메틸 카보네이트 "EMC" 혼합물과, Li^+ 이온 전도성 염으로서 상기 혼합물에 용해된 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트 "LiPF6"을 포함하는 기본 전해질 조성물에 첨가된다. 비닐렌 카보네이트 "VC" 및 플루오로에틸렌 카보네이트 "FEC"와 같은 통상적인 첨가제도 사용되었다. 비교 예 1(CE1)은 표 A에 제시되어 있다. 실시예 1(EE1)은 본 개시에 따른 대표적인 예시의 분자를 사용한다. 사용된 전해질 성분 및 첨가제는 표 A에 요약되어 있다.

[0067] 표 A - NMC622/Gr 셀을 위한 전해질 조성

전해질	기본 조성물	첨가제 중량(%)
비교예 1 (CE1)	EC:EMC (3:7) 내의 1.0 M $LiPF_6$	FEC: 1 %, VC: 1 %,
실시예 1 (EE1)	EC:EMC (3:7) 내의 1.0 M $LiPF_6$	FEC: 1 %, 실시예 A: 1 %

[0068]

[0069] 실시예 D - NMC622/Gr 셀 전기화학적 데이터

[0070] 준비된 전해질 조성물은 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC622)을 캐소드 활물질로, 흑연을 애노드 활물질로 포함하는 200mAh 리튬 이온 파우치 셀의 전해질로 사용된다. 각 셀에 0.9mL의 전해질 조성물을 첨가하고 1시간 동안 셀에 흡수되도록 한다. 셀을 진공 밀봉하였으며, 25° C에서 10시간 동안 젖음(wetting) 과정을 거치기 전에 초기 충전(primary charged)하였다. 이후, 셀을 C/25 속도로 3.8V까지 충전한 뒤 탈기(degassing)을 수행하고, 진공 밀봉한다. 탈기 이후 셀은 C/10 속도로 4.45V와 3.0V간에 두번 충방전되었으며, 그 결과는 표 B에 요약되어 있다. dQ/dV 프로파일이 도 1에 도시되어 있으며, 이는 기능화된 크라운 에테르를 첨가하면 셀의 초기 충전 중에 2.4V에서 환원 피크가 발생한다는 것을 보여준다. 이러한 추가적인 환원 피크는 생성된 고체전해질 계면(SEI)의 변화를 나타낸다. AC-IR은 1kHz에서 측정된 내부 저항이고, 보고된 방전 용량은 C/10 속도로 수행된 마지막 첫 번째 방전에 대한 것이다. EE1 전해질을 사용한 셀은 CE1과 비교하여 AC-IR 값이 낮은데, 이는 전해질 내의 첨가제로 인한 결과이다.

[0071] 표 B - NMC622/Gr 셀의 초기 셀 데이터

전해질	1차 쿨롱 효율(%)	형성 방전 용량(mAh)	AC-IR (mΩ)
CE1	87.4	203.5	97.5
EE1	86.9	200.4	92.4

[0072]

[0073] 그 후, 셀은 25° C에서 0.5C 속도로 4.45V와 3.0V간에 200회 충전 및 방전된다. 도 2에 확인할 수 있듯이 EE1 전해질을 사용한 셀의 방전 용량 유지율은 CE1을 사용한 셀과 비슷한데, 이는 기능화된 크라운 에테르 첨가제가 기존 상업용 첨가제의 블렌드와 유사한 기능을 수행할 수 있음을 의미한다. 용량 유지율은 표 C에 요약되어 있다.

[0074] 표 C - NMC622/Gr 셀의 용량 유지율 데이터

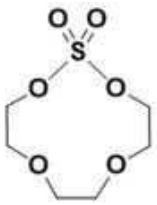
전해질	50회 사이클 후 용량 유지율(%)	100회 사이클 후 용량 유지율(%)
CE1	90.6	74.3
EE1	93.7	79.0

[0075]

[0076] 실시예 E - NMC811/SiO+Gr 셀을 위한 전해질

[0077] 조성물은 유리 바이알에 모든 전해질 성분을 합치고 24시간 동안 교반하여 완전히 균질한 혼합물을 얻도록 하여 건조 아르곤으로 채워진 글러브박스에 준비되었다. 전해질 조성물의 개별 성분은 EC, EMC, FEC, 1,3-프로판설톤(PaS), 에틸렌 설페이트(ESA), $LiPF_6$, 리튬 디플루오로포스페이트(LFO), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB) 및 1,3,6,9-테트라옥사-2-티아사이클로운데칸-2,2-디옥사이드(EFCE)이다. 테스트된 모든 조성물의 기본 조성물은 30/70 중량비의 EC/EMC 용매에 1M $LiPF_6$를 포함하며, 1.0중량% LFO, 1중량% LiBOB, 5중량% FEC, 0.5중량% PaS, 0.5중량% ESA를 포함한다. 실시예에서는 본 개시에 따른 대표적인 예시의 분자 EFCE를 1.0중량% 농도로 사용하며 이는 용액에 쉽게 혼합된다. 사용된 전해질 성분 및 첨가제는 표 D에 요약되어 있다.

[0078] 표 D - NMC811/SiO+Gr 셀을 위한 전해질 조성물

전해질	첨가제 중량(%)
비교예 2 (CE2)	없음
실시예 2 (EE2)	실시예의 기능화 크라운 에테르(EFCE): 1,3,6,9-테트라옥사-2-티아사이클로운데칸-2,2-디옥사이드  1 중량%

[0079]

[0080] 실시예 F - NMC811/SiO+Gr 셀 전기화학적 데이터

[0081] 준비된 전해질 조성물은 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC811)을 캐소드 활물질로, 9:1 비율로 실리콘 산화물과 결합된 흑연을 애노드 활물질로 포함하는 900mAh 리튬 이온 파우치 셀의 전해질로 사용된다. 각 셀에 2.5mL의 전해질 조성물을 첨가하고 1시간 동안 셀에 흡수되도록 한다. 셀을 진공 밀봉하였으며, 25° C에서 24시간 동안 젖음(wetting)과정을 거치기 전에 초기 충전(primary charged)하였다. 이후, 셀을 C/10 속도로 4.2V까지 충전한 다음, C/10 속도로 2.7V까지 방전한 후 탈기를 수행하였으며, 이어서 진공 밀봉하였다. 탈기 후, 셀은 C/10 속도로 4.2V와 2.7V 간에 두 번 충전 및 방전되었으며, 그 결과는 표 E에 요약되어 있다. dQ/dV 프로파일이 도 3에 도시되어 있으며, 이는 기능화된 크라운 에테르를 첨가하면 셀의 초기 충전 중에 2.8V에서 환원 숄더(reduction shoulder)가 발생함을 보여준다. 이러한 추가적인 환원 피크는 생성된 SEI의 변화를 나타낸다. AC-IR은 1kHz에서 측정된 내부 저항이고, 보고된 방전 용량은 C/10 속도로 수행된 마지막 첫 번째 방전에 대한 것이다. 그 후, 셀에 10초동안 1C 방전 펄스를 적용하고 셀의 전압 강하를 측정하여 직류 내부 저항(DCIR)을 수집한다. EE2 전해질을 사용한 셀은 CE2과 비교하여 AC-IR 및 DCIR 값이 낮은데, 이는 전해질내의 기능화된 크라운으로 인한 결과이다.

[0082] 표 E - NMC811/SiO+Gr 셀의 초기 셀 데이터

전해질	초기 방전 용량(mAh)	DCIR (mΩ)	AC-IR (mΩ)
CE2	956.0	92.9	26.6
EE2	956.8	80.3	22.5

[0083]

[0084] 그 후, 셀은 25° C에서 1.0C 속도로 4.2V와 2.7V간에 200회 충전 및 방전된다. 도 4에서 확인할 수 있듯이 EE2 전해질을 사용한 셀의 방전 용량 유지율은 CE2를 사용한 셀과 비슷한데, 이는 기능화된 크라운 에테르 첨가제가 기존 상업용 첨가제의 블렌드와 유사한 기능을 수행할 수 있음을 의미한다. 용량 유지율은 표 F에 요약되어 있다.

[0085] 표 F - NMC811/SiO+Gr 셀의 용량 유지율 데이터

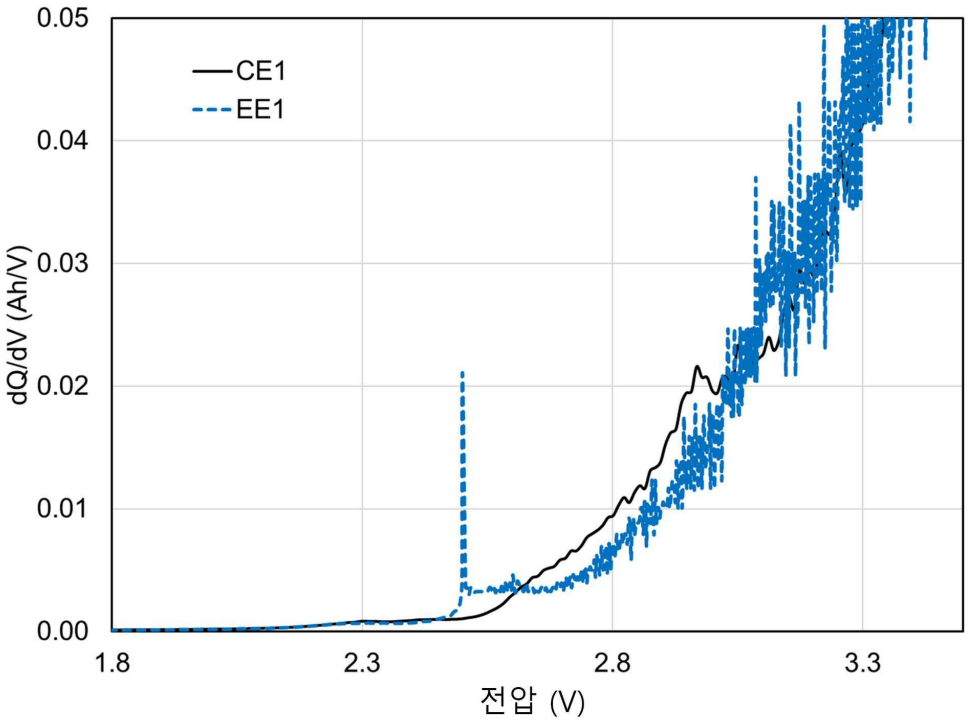
전해질	50회 사이클 후 전해질 용량 유지율 (%)	200회 사이클 후 전해질 용량 유지율 (%)
CE2	90.0	80.0
EE2	90.4	81.1

[0086]

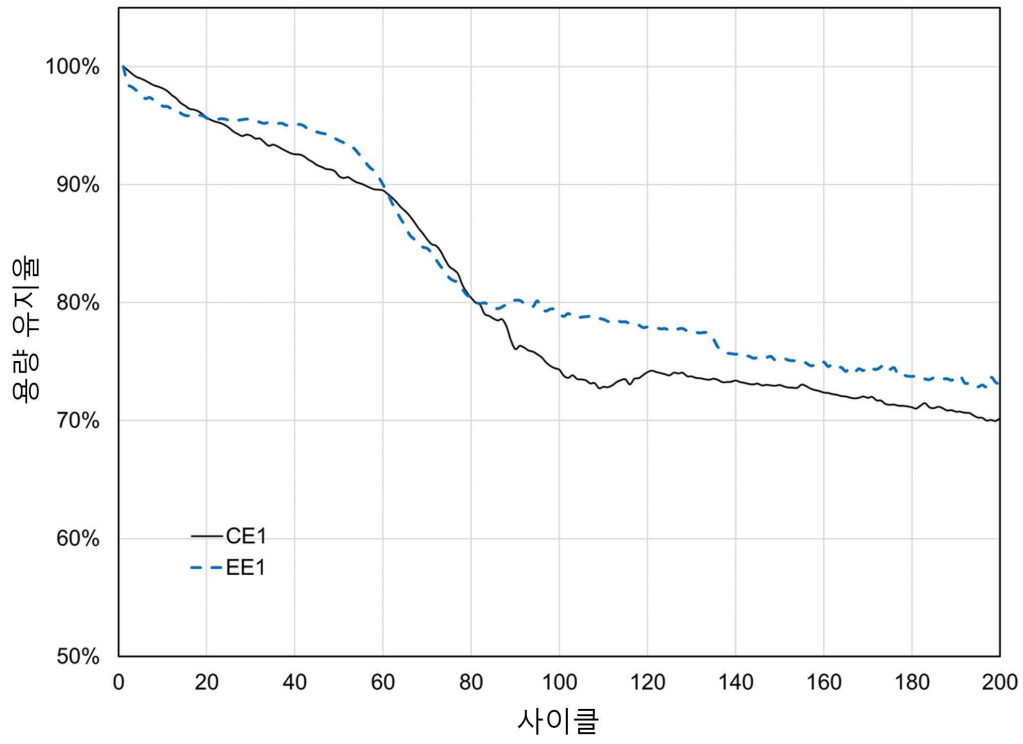
[0087] 다양한 실시예가 여기에 자세히 묘사되고 설명되었지만 관련 기술 분야의 숙련자라면 본 발명의 정신을 벗어나지 않고도 다양한 수정, 추가, 대체 등이 이루어질 수 있다는 사실을 알 수 있을 것이며, 따라서 이는 하기의 청구항에 정의된 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 간주된다.

도면

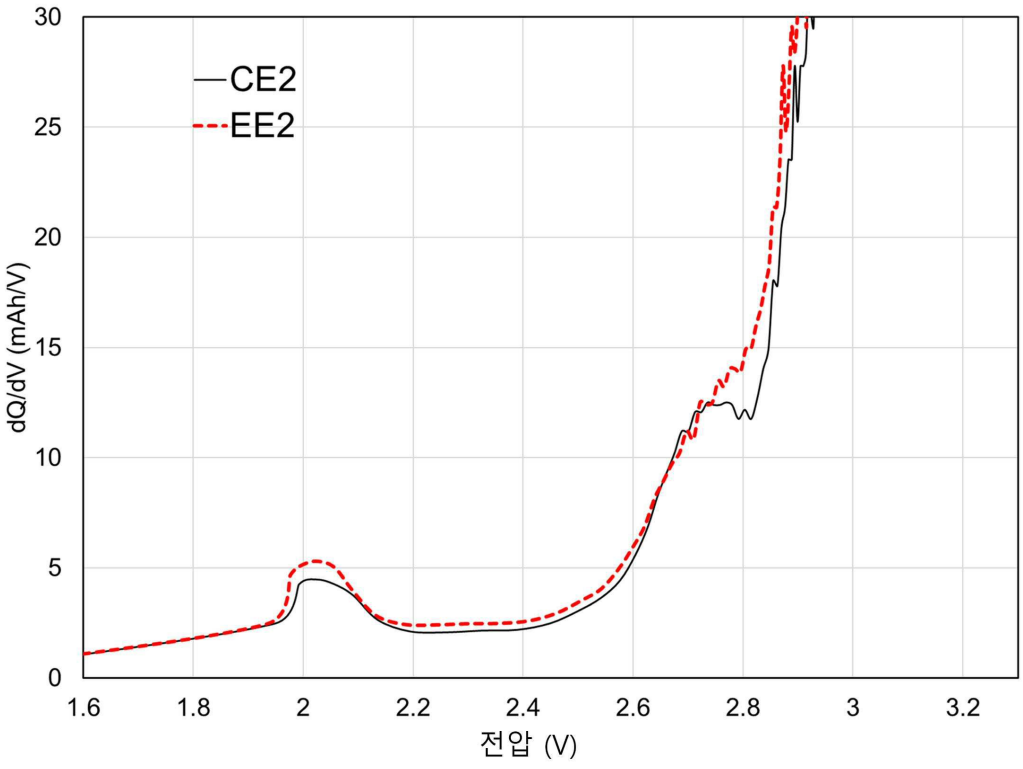
도면1



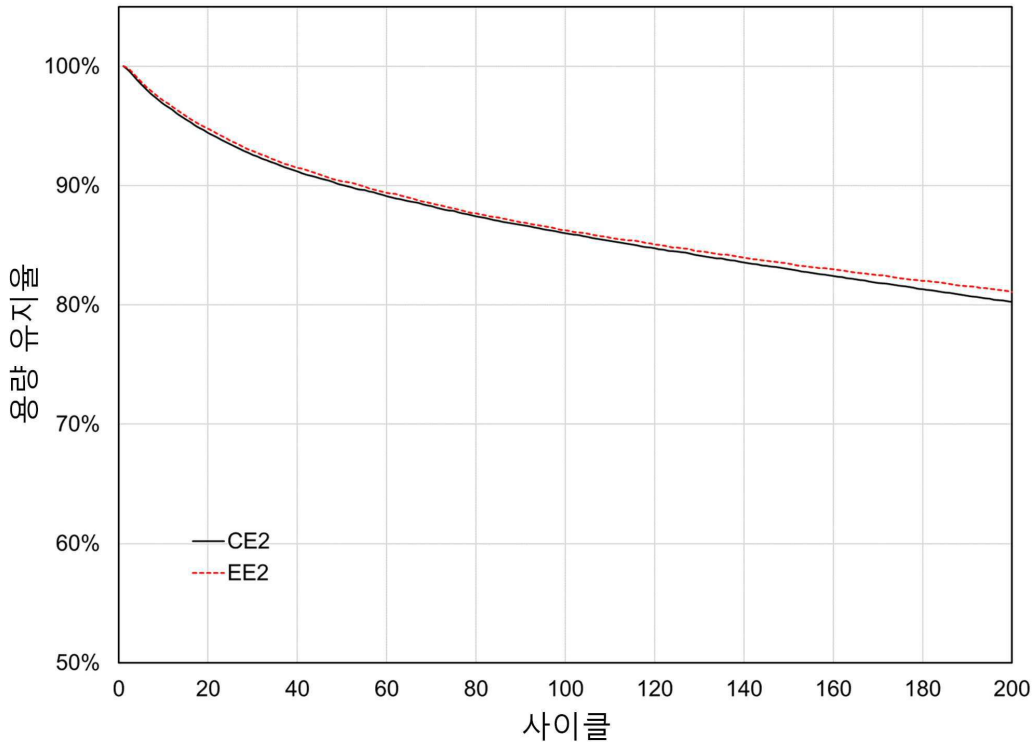
도면2


100%
90%
80%
70%
60%
50%
용량 유지율
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
사이클
CE1
EE1

도면3


30
25
20
15
10
5
0
dQ/dV (mAh/V)
1.6
1.8
2
2.2
2.4
2.6
2.8
3
3.2
전압 (V)
CE2
EE2

도면4


100%
90%
80%
70%
60%
50%
용량 유지율
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
사이클
CE2
EE2