



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0139693
(43) 공개일자 2020년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) B60L 50/60 (2019.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
B60L 50/60 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2020-7028977
(22) 출원일자(국제) 2018년08월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/000163
(87) 국제공개번호 WO 2019/173891
국제공개일자 2019년09월19일
(30) 우선권주장
62/641,957 2018년03월12일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
테슬라 모터스 캐나다 유엘씨
캐나다 온타리오 엠3에이 1썸6 노스 요크 로렌스
에비뉴 이스트 1325
(72) 발명자
단, 제프리, 레이몬드
캐나다 노바스코샤주 비3에이치 4썸7 헬리팩스 로
즈뱅크 에비뉴 1958
마, 샤오웨이
캐나다 노바스코샤주 비3엠 4티6 헬리팩스 트랜스
드라이브 175
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

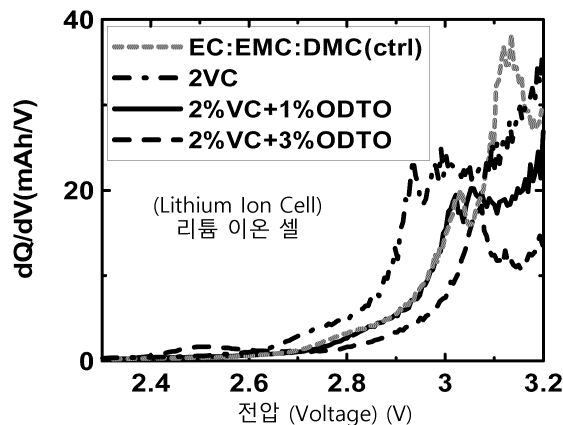
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드를 포함하는 2개의-첨가제 전해질 시스템에 기초한 신규 배터리 시스템

(57) 요약

2개의-첨가제 혼합물을 갖는 개선된 배터리 시스템은 카보네이트 용매, 유기 용매, 비수성 용매, 메틸 아세테이트, 또는 이들의 조합인 전해질 용매를 포함한다. 개선된 배터리 시스템의 양극은 리튬 니켈 망간 코발트 화합물로부터 형성될 수 있고, 개선된 배터리 시스템의 음극은 천연 또는 인조 그래파이트로부터 형성될 수 있다.

대표도 - 도4e



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

(30) 우선권주장

62/702,549 2018년07월24일 미국(US)
16/057,119 2018년08월07일 미국(US)

(72) 발명자

글레이저, 스테픈, 로렌스

캐나다 노바스코샤주 비3퍼 1에이치5 헬리팩스 라
이언스 에비뉴 104

영, 로버트, 스캇

캐나다 노바스코샤주 비0케이 1비0 뉴글라스고 이
스트 리버 이스트 사이드 로드 2058

명세서

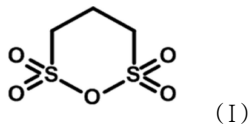
청구범위

청구항 1

리튬염,

비수성 용매, 및

비닐렌 카보네이트, LiPO_2F_2 , 플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합인 제1 작동 첨가제, 및 하기 식 (I) 을 갖는 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드인 제2 작동 첨가제를 포함하는 첨가제 혼합물



을 포함하는 리튬 이온 배터리용 비수성 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

제1 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 6 중량% 범위인, 비수성 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

제2 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 5 중량% 범위인, 비수성 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

제1 작동 첨가제의 농도가 적어도 1 중량% 이고, 제2 작동 첨가제의 농도가 적어도 1 중량% 인, 비수성 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 플루오로에틸렌 카보네이트인, 비수성 전해질.

청구항 6

제4항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 비닐렌 카보네이트인, 비수성 전해질.

청구항 7

제4항에 있어서,
제1 작동 첨가제가 LiPO_2F_2 인, 비수성 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,
비수성 용매가 카보네이트 용매인, 비수성 전해질.

청구항 9

제8항에 있어서,
비수성 용매가 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로부터 선택된 적어도 하나인, 비수성 전해질.

청구항 10

제8항에 있어서,
제2 비수성 용매를 추가적으로 포함하는, 비수성 전해질.

청구항 11

하기를 포함하는 리튬-이온 배터리:

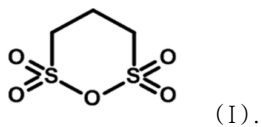
음극;

양극; 및

제1 비수성 용매에 용해된 리튬 이온, 및 하기를 포함하는 첨가제 혼합물을 포함하는 비수성 전해질:

플루오로에틸렌 카보네이트, LiPO_2F_2 , 비닐렌 카보네이트, 또는 이들의 조합인 제1 작동 첨가제, 및

하기 식 (I) 을 갖는 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드인 제2 작동 첨가제:



청구항 12

제11항에 있어서,
제1 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 6 중량% 범위인, 리튬-이온 배터리.

청구항 13

제11항에 있어서,
제2 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 5 중량% 범위인, 리튬-이온 배터리.

청구항 14

제11항에 있어서,

제1 작동 첨가제의 농도가 적어도 1 중량% 이고, 제2 작동 첨가제의 농도가 1 중량% 인, 리튬-이온 배터리.

청구항 15

제14항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 플루오로에틸렌 카보네이트인, 리튬-이온 배터리.

청구항 16

제14항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 비닐렌 카보네이트인, 리튬-이온 배터리.

청구항 17

제14항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 LiPO_2F_2 인, 리튬-이온 배터리.

청구항 18

제11항에 있어서,

비수성 용매가 카보네이트 용매인, 리튬-이온 배터리.

청구항 19

제18항에 있어서,

비수성 용매가 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로부터 선택되는 것인, 리튬-이온 배터리.

청구항 20

제18항에 있어서,

제2 비수성 용매를 추가적으로 포함하는, 리튬-이온 배터리.

청구항 21

제14항에 있어서,

리튬-이온 배터리에서 생성된 가스 부피는 제1 작동 첨가제만을 포함하는 리튬-이온 배터리에서 생성된 가스 부피에 상당하는, 리튬-이온 배터리.

청구항 22

제21항에 있어서,

리튬-이온 배터리는 40℃ 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 200 사이클 후에 초기 용량의 적어도 95% 리텐션(retention)을 갖는, 리튬-이온 배터리.

청구항 23

제21항에 있어서,

리튬-이온 배터리는 40℃ 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 800 사이클 후에 초기 용량의 적어도 95% 리텐션(retention)을 갖는, 리튬-이온 배터리.

청구항 24

하기를 포함하는 재충전 가능한 배터리를 갖는 전기 자동차:

드라이브 모터;

기어박스;

전자 장치; 및

제11항에 기재된 리튬-이온 배터리.

청구항 25

제24항에 있어서,

제1 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 6 중량% 범위인, 전기 자동차.

청구항 26

제24항에 있어서,

제2 작동 첨가제의 농도가 0.25 내지 5 중량% 범위인, 전기 자동차.

청구항 27

제24항에 있어서,

제1 작동 첨가제의 농도가 적어도 1 중량% 이고, 제2 작동 첨가제의 농도가 적어도 1 중량% 인, 전기 자동차.

청구항 28

제27항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 플루오로에틸렌 카보네이트인, 전기 자동차.

청구항 29

제27항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 비닐렌 카보네이트인, 전기 자동차.

청구항 30

제27항에 있어서,

제1 작동 첨가제가 LiPO_2F_2 인, 전기 자동차.

청구항 31

제24항에 있어서,

비수성 용매가 카보네이트 용매인, 전기 자동차.

청구항 32

제31항에 있어서,

비수성 용매가 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로부터 선택된 적어도 하나인, 전기 자동차.

청구항 33

제32항에 있어서,

리튬-이온 배터리가 제2 비수성 용매를 추가적으로 포함하는, 전기 자동차.

청구항 34

제24항에 있어서,

배터리 시스템에서 생성된 가스 부피는 제1 작동 첨가제만을 포함하는 배터리 시스템에서 생성된 가스 부피에 상당하는, 전기 자동차.

청구항 35

제24항에 있어서,

배터리 시스템은 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 200 사이클 후에 초기 용량의 적어도 95% 리텐션(retention)을 갖는, 전기 자동차.

청구항 36

제31항에 있어서,

배터리 시스템은 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 800 사이클 후에 초기 용량의 적어도 95% 리텐션(retention)을 갖는, 전기 자동차.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재충전 가능한 배터리 시스템, 및 보다 구체적으로는 재충전 가능한 리튬-이온-배터리 시스템의 특성을 개선하기 위한 작동 전해질 첨가제 및 전극을 포함하는 이러한 시스템의 화학물질(chemistry)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재충전 가능한 배터리는 전기 자동차 및 그리드 저장 장치(grid storage)(예를 들어, 마이크로그리드(microgrid)의 일부로서, 정전 시 백업 전력, 등)를 위한 에너지 저장 시스템의 필수 구성 요소이다. 응용 분야(application)에 따라, 에너지-저장 시스템은 다른 특성을 필요로 한다. 특정 응용 분야에 적합한 시스템을 만들기 위해서는 배터리 시스템의 화학물질에 있어서의 트레이드오프(Tradeoffs)가 필요하다. 예를 들어, 자동차 응용, 특히 전기 자동차에 있어서, 신속하게 충전 및 방전하는 기능은 시스템의 중요한 특성이다. 전기 자동차 소유자는 교통 상황에서 빠르게 가속해야 할 필요가 있으며, 이는 시스템을 빠르게 방전할 수 있는 능력을 필요로 한다. 더욱이, 빠른 충전 및 방전 장소는 이러한 시스템을 요구하므로, 상기 시스템의 구성 요소는 또한, 이러한 작동 조건에서의 충분한 수명을 제공하도록 선택될 필요가 있다.

[0003] 전해질 첨가제는 작동하는(operative) 것으로 나타났으며, 리튬-이온-기반 배터리의 수명 및 성능을 증가시킨다. 예를 들어, J. C. Burns et al., Journal of the Electrochemical Society, 160, A1451 (2013)에서, 5개의 독점적인 비공개 전해질 첨가제는 첨가제가 없거나 단 하나의 첨가제를 갖는 전해질 시스템과 비교하여 사이클 수명을 증가시키는 것으로 나타났다. 다른 연구들은 U.S. 2017/0025706에 기재된 3 개 또는 4 개의 첨가제를 함유하는 전해질 시스템으로부터 성능 향상에 초점을 맞추었다. 그러나, 연구자들은 일반적으로 전해질과 특정 양극 및 음극과 함께 상승적으로 작용할 수 있게 하는 상이한 첨가제들 사이의 상호 작용을 이해하지 못한다. 따라서, 특정 시스템의 첨가제 블렌드의 조성은 종종 시행 착오에 기초하고, 미리 예측할 수 없다.

[0004] 종래의 연구는 그리드 또는 자동차 응용(applications)에 충분한 특성을 갖는 견고한 시스템을 수득하기 위해 리튬-이온 배터리 시스템에 결합될 수 있는 2개의-첨가제 전해질 시스템을 확인하지 않았다. U.S. 2017/0025706에서 논의된 바와 같이, 연구된 2개의-첨가제 시스템(예를 들어, 2% VC + 1% 알릴 메탄설폰네이트 및 2% PES + 1% TTSPi)은 일반적으로 3개의- 및 4개의-첨가제 전해질 시스템보다 성능이 떨어졌다.(예를 들어, U.S. 2017/0025706 의 표 1 및 2 참조). U.S. 2017/0025706 은, 견고한 리튬-이온 배터리 시스템을 제조하기 위해, 3 번째 화합물, 종종 트리스(-트리메틸-실릴)-포스페이트(TTSP) 또는 트리스(-트리메틸-실릴)-포스파이트(TTSPi)가 0.25-3 중량%의 농도로 필요한 것을 개시한다. (예를 들어, U.S. 2017/0025706, 72페이지 참조). 그러나, 첨가제는 비싸고 제조 규모로 Li-이온 배터리 내에 포함시키기가 어려울 수 있기 때문에, 첨가제가 적은 것을 포함하는, 더 단순하지만 효과적인 전해질(electrolytes)이 필요하다.

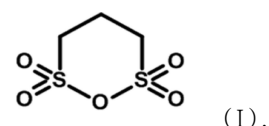
발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시 내용은 상이한 에너지 저장 응용(applications), 예를 들어 차량 및 그리드 저장 장치에서 사용될 수 있는 더 적은 작동(operative), 전해질 첨가제를 갖는 신규한 배터리 시스템을 포함한다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 Li-이온 배터리의 성능 및 수명을 향상시키는 한편, 더 많은 첨가제에 의존하는 다른 시스템의 비용을 감소시키는, 2개의-첨가제 전해질 시스템을 포함한다. 또한, 본 개시 내용은 더욱 체계적인 향상을 제공하기 위해 개시된 2개의-첨가제 전해질 시스템과 함께 작동하는 효과적인 양극 및 음극을 개시한다.

[0006] 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드(ODTO) 와 결합된 비닐렌 카보네이트(VC) 를 포함하는 작동 첨가제 전해질 시스템이 개시된다. ODTO 는 하기 식 (I) 을 갖는다:

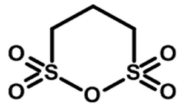


[0007]

- [0008] 또한 ODTO 와 결합된 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 ODTO 와 결합된 LiPO_2F_2 (여기서 LFO 라고 함) 가 개시된다. 또한 VC, LFO 및 VC 중 적어도 둘과 ODTO 의 조합을 포함하는 시스템이 개시된다.
- [0009] VC 및 FEC 는 유사한 개선(improvements)을 제공하기 때문에(그리고 유사하게 기능하는 것으로 여겨지기 때문에), VC 및 FEC 의 혼합물은 단지 단일 작동 전해질로 여겨질 수 있다. 즉, 개시된 또 다른 2개의-작동, 첨가제 전해질 시스템은 ODTO 와 결합된 VC 및 FEC 의 혼합물을 포함한다. 더 큰 배터리 시스템(전해질, 전해질 용매, 양극, 및 음극을 포함)의 일부로 사용되는 경우, 이 2개의-작동, 첨가제 전해질 시스템은 차량 및 그리드(grid) 응용(application)을 포함한 에너지 저장 응용에 바람직한 특성을 제공한다. 또한, LFO 는 1차 첨가제로서 효과적으로 작용하고 FEC 및/또는 VC 와 결합하여 LFO 로 더욱 개선될 수 있는 첨가제 시스템을 만들 수 있다.
- [0010] 더욱 구체적으로, 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC) 양극, 그래파이트 음극, 메틸 아세테이트(MA)를 포함할 수 있는, 유기 또는 비수성 용매에 용해된 리튬염, 및 2개의 첨가제는 상이한 응용을 위한 바람직한 특성을 갖는 배터리 시스템을 형성할 수 있다. 전해질 용매는 하기 용매 단독 또는 이들의 조합일 수 있다: 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 메틸 아세테이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 다른 카보네이트 용매 (고리형 또는 비고리형), 다른 유기 용매, 및/또는 다른 비수성 용매. 용매는 첨가제보다 큰 농도, 일반적으로 6 중량%보다 큰 농도로 존재한다. 용매는 개시된 2개의-첨가제 쌍(pairs) (예를 들어, VC와 ODTO, FEC와 ODTO, LFO와 ODTO, VC와 FEC와 ODTO와의 혼합물, 또는 다른 조합)과 혼합되어, 상이한 응용을 위한 바람직한 특성을 갖는 배터리 시스템을 형성할 수 있다. 양극은 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 티타늄 옥사이드(TiO_2), 또는 다른 코팅과 같은 물질로 코팅될 수 있다. 또한, 비용 절감으로서, 음극은 천연 그래파이트로부터 형성될 수 있지만, 가격 구조에 따라, 특정 경우에, 인조 그래파이트가 천연 그래파이트보다 저렴하다.
- [0011] 본 개시 내용은 2개의-첨가제 전해질 시스템 및 선택된 전극의 공생 특성을 보여주는 실험 데이터에 의해 뒷받침된다. 예시적인 배터리 시스템은 두개의 첨가제(예를 들어, FEC, LFO 또는 VC, ODTO, 그래파이트 음극(자연 발생 그래파이트 혹은 인조, 합성 그래파이트), NMC 양극, 리튬 전해질(예를 들어, 화학적 조성 LiPF_6 을 갖는 리튬 헥사플루오로포스페이트와 같은 리튬 염으로부터 형성된), 및 유기 또는 비수성 용매를 포함한다. 추가적인 구체예에서, 제1 첨가제는 VC, LFO, 및 FEC 중 적어도 2개의 조합이다.
- [0012] 본 출원의 예시적인 구체예는 리튬염, 비수성 용매, 및 비닐렌 카보네이트, LiPO_2F_2 (LFO), 플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합으로부터 선택된 제1 작동 첨가제, 및 하기 식 (I) 을 갖는 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드의 제2 작동 첨가제를 포함하는 리튬 이온 배터리용 비수성 전해질이다.
-
- (I)
- [0013]
- [0014] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제1 작동 첨가제의 농도는 0.25 내지 6 중량% 범위이다.
- [0015] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제2 작동 첨가제의 농도는 0.25 내지 5 중량% 범위이다.
- [0016] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제1 작동 첨가제의 농도는 (VC 또는 FEC 인 경우) 2 중량% 및 (LFO 인 경우) 1 중량% 이고, 제2 작동 첨가제의 농도는 1 중량% 이다.
- [0017] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제1 작동 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트이다.
- [0018] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제1 작동 첨가제는 비닐렌 카보네이트이다.
- [0019] 또 다른 예시적인 구체예에서, 제1 작동 첨가제는 LiPO_2F_2 이다.
- [0020] 또 다른 예시적인 구체예에서, 비수성 용매는 카보네이트 용매이다.
- [0021] 또 다른 예시적인 구체예에서, 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로부터 선택된 적어도 하나이다.
- [0022] 또 다른 예시적인 구체예에서, 전해질은 추가적으로 제2 비수성 용매를 포함한다.

[0023] 본 출원의 또 다른 예시적인 구체예는 하기를 포함하는 리튬-이온 배터리이다:

[0024] 음극; 양극; 및 제1 비수성 용매에 용해된 리튬 이온, 및 플루오로에틸렌 카보네이트, LiPO_2F_2 및 비닐렌 카보네이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된 제1 작동 첨가제; 하기 식 (I) 을 갖는 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드의 제2 작동 첨가제를 포함하는 첨가제 혼합물을 포함하는 비수성 전해질.



(I)

[0026] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리에서 생성된 가스 부피는 제1 작동 첨가제만을 포함하는 리튬-이온 배터리에서 생성된 가스 부피에 상당한다.

[0027] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 200 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션(retention)을 갖는다.

[0028] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 300 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0029] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 400 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0030] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 500 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0031] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 600 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0032] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 700 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0033] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 800 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0034] 또 다른 예시적인 구체예에서, 리튬-이온 배터리는 40°C 에서 C/3 CCCV 의 충전 속도로 3.0 V 내지 4.3 V 에서 900 사이클 후에 초기 용량의 95% 리텐션을 갖는다.

[0035] 본 출원의 또 다른 예시적인 구체예는 드라이브 모터(drive motor); 기어 박스(gear box); 전자 장치(electronics); 및 여기서 기술된 배터리 시스템을 포함하는 재충전 가능한 배터리를 갖는 전기 자동차(electric vehicle)이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1 은 배터리 저장 시스템을 함유하는 자동차의 개략도이다.

도 2 는 예시적인 배터리 저장 시스템의 개략도이다.

도 3 은 리튬-이온, 배터리-셀 시스템의 개략도이다.

도 4a-4e 는 상이한 유형의 셀(cells)에서 다양한 전해질 조성물의 패시베이션 영향(passivation impact)을 도시한다.

도 4a 는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC)(대조군), 및 2% VC, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 및 1% LFO(LiPO_2F_2) + 1% ODTO 를 갖는 EC:EMC 를 갖는 전해질을 포함하는, 비코팅(uncoated) NMC532/인조 그래파이트 셀의 형성 사이클동안 dQ/dV vs V 를 나타냄으로써, 패시베이션 영향을 도시한다.

도 4b 는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC)(대조군), 및 2% VC, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 및 1% LFO + 1% ODTO 를 갖는 EC:EMC 를 갖는 전해질을 포함하는, 코팅된(coated) NMC532/인조 그래파이트 셀의 형성 사이클동안 dQ/dV vs V 를 나타냄으로써, 패시베이션 영향을 도시

한다.

도 4c 는 1% ODT0, 35% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 및 2% VC 를 갖는 전해질을 포함하는 Al_2O_3 -코팅(Al_2O_3 -coated) NMC622/인조 그래파이트 셀의 형성 사이클동안 dQ/dV vs V 를 나타냄으로써, 패시베이션 영향을 도시한다.

도 4d 는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC)(대조군), 및 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 및 1% LFO + 1% ODT0, 및 2% VC 를 갖는 EC:EMC 를 갖는 전해질을 포함하는, 알루미늄(Aluminum), 플루오린(Fluorine), 및 산소(Oxygen)(AFO)의 다결정 코팅으로 코팅된 NMC622/인조 그래파이트 셀의 형성 사이클동안 dQ/dV vs V 를 나타냄으로써, 패시베이션 영향을 도시한다.

도 4e 는 2% VC, 2% VC + 1% ODT0, 및 2% VC + 3% ODT0 를 갖는 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리 셀의 형성 사이클동안 dQ/dV vs V 를 나타냄으로써, 패시베이션 영향을 도시한다.

도 5a-5e 는 다양한 전해질 조성물을 갖는 상이한 유형의 셀의 전기화학적 임피던스 분광분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy)(EIS) 스펙트럼(spectra)을 나타낸다.

도 5a 는 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

도 5b 는 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% VC, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% FEC, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% TTSPi, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

도 5c 는 Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

도 5d 는 AFO-코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

도 5e 는 리튬 이온 배터리 셀에, 2% VC, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 3% ODT0 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

도 6a-6e 는 형성 사이클 이후 측정된 다양한 전해질 조성을 갖는 상이한 유형의 셀의 전하 전달 저항(charge transfer resistance)(R_{ct}) 을 도시한다.

도 6a 는 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 R_{ct} 를 도시한다.

도 6b 는 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 R_{ct} 를 도시한다.

도 6c 는 Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 R_{ct} 를 도시한다.

도 6d 는 코팅된 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 R_{ct} 를 도시한다.

도 6e 는 코팅된 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 리튬 이온 배터리 셀에, 2% VC, 2% VC + 1%

ODTO, 및 2% VC + 3% ODTO 를 포함하는 상이한 전해질 시스템의 R_{ct} 를 도시한다.

도 7a-7e 는 상이한 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 것이다.

도 7a 는 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 플롯(plot)을 나타낸 것이다.

도 7b 는 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 플롯을 나타낸 것이다.

도 7c 는 Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 플롯을 나타낸 것이다.

도 7d 는 AFO-코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 플롯을 나타낸 것이다.

도 7e 는 리튬 이온 배터리 셀에, 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, 및 2% VC + 3% ODTO 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 셀 형성 중에 생성된 형성 가스 부피의 실험 데이터를 요약한 플롯을 나타낸다.

도 8a-8b 는 다양한 전해질 시스템을 갖는 상이한 NMC622/인조 그래파이트 셀에 대한 고온 저장 동안의 전압 대 시간을 도시한다.

도 8a 는 Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 및 1% LFO + 1% ODTO 를 포함하는 전해질 시스템의 고온 저장 동안의 전압 대 시간을 도시한다.

도 8b 는 코팅된 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 및 1% LFO + 1% ODTO 를 포함하는 전해질 시스템의 고온 저장 동안의 전압 대 시간을 도시한다.

도 9 는 리튬 이온 배터리 셀에 다양한 전해질 첨가제 시스템을 포함하는 실험에서의 기생 열 흐름(parasitic heat flow)를 도시한다.

도 10a-10w 는 방전 용량, 정규화된(normalized) 방전 용량(또는 페이드(fade) 속도), 충전 종료점 용량(charge end point capacity), 쿨롱 효율(coulombic efficiency), 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링(cycling) 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10a-10i 는 코팅된 NMC532 양극과 인조 그래파이트 음극을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도), 충전 종료점 용량, 쿨롱 효율, 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 첨가제 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10j-10k 는 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도), 충전 종료점 용량, 쿨롱 효율, 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 초정밀 사이클링 실험 및 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10l-10r 은 Al_2O_3 -코팅 및 AFO-코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도), 충전 종료점 용량, 쿨롱 효율, 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10s 는 리튬 이온 배터리 셀을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도) 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10t 는 리튬 이온 배터리 셀을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도) 및 ΔV (평균 충전

전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10u 는 리튬 이온 배터리 셀을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도), 충전 종료점 용량, 쿨롱 효율, 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10v 는 코팅(coated) 및 비코팅(uncoated) NMC532 양극과 인조 그래파이트 음극, 및 Al_2O_3 -코팅 및 AFO-코팅 NMC622 양극과 인조 그래파이트 음극을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도) 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 10w 는 코팅 및 비코팅 NMC532 양극과 인조 그래파이트 음극, 및 Al_2O_3 -코팅 및 AFO-코팅 NMC622 양극과 인조 그래파이트 음극을 사용한, 방전 용량, 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도) 및 ΔV (평균 충전 전압 및 평균 방전 전압의 차이)를 포함하는, 다양한 전해질 시스템에 대한 사이클링 실험 중에 수집된 실험 데이터를 도시한다.

도 11 은 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 3.0 V 내지 4.3 V 의 사이클링에서, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는, 전해질 시스템에 대한 시간당 쿨롱 비효율(coulombic inefficiency) 대 사이클 수, 시간당 부분 충전 종료점 용량 슬리피지(fractional charge endpoint capacity slippage) 대 사이클 수, 및 시간당 부분 용량 페이드(fractional capacity fade) 대 사이클 수를 도시한다.

도 12 는 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 3.0 V 내지 3.4 V 의 사이클링에서, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 시간당 쿨롱 비효율 대 사이클 수, 시간당 부분 충전 종료점 용량 슬리피지(slippage) 대 사이클 수, 및 시간당 부분 용량 페이드 대 사이클 수를 도시한다.

도 13 은 Al_2O_3 -코팅 NMC622A 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 3.0 V 내지 4.3 V 의 사이클링에서, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 시간당 쿨롱 비효율 대 사이클 수, 시간당 부분 충전 종료점 용량 슬리피지 대 사이클 수, 및 시간당 부분 용량 페이드 대 사이클 수를 도시한다.

도 14 는 AFO-코팅 NMC622B 양극 및 인조 그래파이트 음극을 사용한, 3.0 V 내지 4.3 V 의 사이클링에서, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC 를 포함하는 전해질 시스템에 대한 시간당 쿨롱 비효율 대 사이클 수, 시간당 부분 충전 종료점 용량 슬리피지 대 사이클 수, 및 시간당 부분 용량 페이드 대 사이클 수를 도시한다.

도 15 는 리튬 이온 배터리 셀에 다양한 전해질 첨가제 시스템을 포함하는 실험에서 사이클 당 평균 기생 열 흐름을 도시한다.

도 16 은 리튬 이온 배터리 셀에 다양한 전해질 첨가제 시스템을 포함하는 실험에서 시간에 따른 전압 및 가스 부피의 변화를 도시한다.

도 17 은 리튬 이온 배터리 셀에 다양한 전해질 첨가제 시스템을 포함하는 실험에서 기생 열 흐름을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037]

도 1 은 배터리 전력 전기 자동차(전기 자동차)(100)의 기본 구성 요소(부품)를 도시한다. 전기 자동차(100)는 적어도 하나의 드라이브 모터(견인 모터)(102A 및/또는 102B), 상기 드라이브 모터(102A 및/또는 102B)에 대응하여 연결된 적어도 하나의 기어 박스(104A 및/또는 104B), 배터리 셀(106) 및 전자 장치(108)를 포함한다. 일반적으로, 배터리 셀(106)은 전기 자동차(100)의 전력 전자 장치에 전기를 공급하고, 드라이브 모터(102A 및/또는 102B)를 사용하여 전기 자동차(100)를 추진시킨다. 전기 자동차(100)는 본 명세서에 기재되지 않지만 당업자에게 알려진 많은 수의 다른 부품을 포함한다. 도 1 의 전기 자동차(100)의 구조는 4개의 휠을 갖는 것으로 도시되지만, 다른 전기 자동차는 4개 보다 적거나 많은 휠을 가질 수 있다. 또한, 다른 유형의 전기 자동차(100)는 다른 유형의 차량 중에서, 모터사이클, 항공기, 트럭, 보트, 기차 엔진을 포함하여, 본 명세서에 기술된 진보적인 개념을 포함할 수 있다. 본 개시 내용의 양태를 사용하여 생성된 특정 부품은 차량(100)에 사용될 수 있

다.

- [0038] 도 2 는 다양한 구성 요소를 나타내는 예시적인 에너지 저장 시스템(200)의 개략도를 도시한다. 에너지 저장 시스템(200)은 일반적으로 적어도 베이스(202) 및 4개의 측벽(204)(도면에는 2개만 도시)을 갖는 모듈형 하우스징(modular housing)을 포함한다. 모듈 하우스징(module housing)은 일반적으로 하우스징된 배터리 셀(206)로부터 전기적으로 분리된다. 이는 물리적 분리를 통해, 전기 절연층을 통해, 모듈 하우스징으로서의 절연 재료의 선택을 통해, 이들의 임의의 조합, 또는 다른 방법을 통해 발생할 수 있다. 베이스(202)는 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리비닐 염소, 다른 플라스틱, 비전도성 복합재 또는 절연된 탄소 섬유와 같은, 비전도성/전기 절연 재료 또는 금속 시트의 상부 위의 전기 절연층일 수 있다. 또한, 측벽(204)은 절연층을 포함할 수 있거나, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리비닐 염소, 다른 플라스틱, 비전도성 복합재, 또는 절연된 탄소 섬유와 같은, 비전도성 또는 전기 절연 재료로 형성될 수 있다. 하나 이상의 상호 접속층(230)은 상호 접속층(230) 위에 배치되는 상부 플레이트(210)를 갖는, 배터리 셀(206) 위에 배치될 수 있다. 상부 플레이트(210)는 단일 플레이트이거나 다중 플레이트로부터 형성될 수 있다.
- [0039] 각각의 배터리 셀(106 및 206)은 종종 리튬 이온을 함유하는 전해질 및 양극 및 음극을 갖는, 리튬-이온 배터리 셀이다. 도 3 은 리튬 이온 셀(300)의 개략도를 도시한다. 리튬 이온(350)은 용기(360) 내의, 전해질(320) 전체에 분산된다. 용기(360)는 배터리 셀의 일부일 수 있다. 리튬 이온(350)은 양극(330)과 음극(340) 사이를 이동한다. 세퍼레이터(370)는 음극과 양극을 분리한다. 회로(Circuitry)(310)는 음극과 양극을 연결한다.
- [0040] 본 발명자들에 의한 새로운 연구는 그리드 및 전기 자동차 응용(applications)에 사용하기 위한 새로운 전해질 및 배터리 시스템을 확인했다. 이 시스템은, 1,2,6-옥소다이티안-2,2,6,6-테트라옥사이드(ODTO)와 결합된 비닐렌 카보네이트(VC), ODTO 와 결합된 LiPO_2F_2 및 ODTO 와 결합된 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하는, 전극 및 용매와 결합된 2개의-첨가제 전해질 시스템에 기초한다. 이러한 2개의-첨가제 전해질 시스템은 조성 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (일반적으로 NMC 또는 NMC_{xyz} 로 줄여 나타내고, 여기서 x, y, 및 z는 각각 니켈, 망간 및 코발트의 몰비임을 갖는 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(lithium nickel manganese cobalt oxide)로부터 제조되는 양극과 쌍을 이룬다. 특정 양태에서, 양극은 NMC111, NMC532, NMC811, 또는 NMC622로부터 형성된다. 특정 양태에서, 연속 결정 격자(또는 입자)의 마이크로미터-크기를 갖는 전극을 생성하는, 단결정, 마이크로미터-측 입자로부터 형성되는 NMC532 양극은, 부분적으로 재료 및 처리 조건이 종래의 재료 및 처리 조건을 사용하는 것보다 더 큰 결정 입도를 생성하기 때문에, 특히 견고한 것으로 나타났다.
- [0041] 일반적인 가공 조건은 나노미터-크기의 입자가 더 큰 마이크로미터-크기의 덩어리(agglomerates)로 패키징되는 NMC 전극을 생성하여, 나노미터 규모 상의 결정입계(grain boundaries)를 생성한다. 결정입계는 바람직한 특성(예를 들어, 전기적 특성)을 감소시키는 경향이 있는 결점이므로, 일반적으로 입자 수를 감소시키고, 결정 입도를 증가시키는 것이 바람직하다. 가공은 마이크로미터 크기 규모 상의, 더 큰 도메인을 생성할 수 있으며, 이에 의해 NMC 전극에서 결정입계의 수를 감소시켜, 전기적 특성을 증가시킨다. 이러한 특성의 증가는 더욱 견고한 배터리 시스템을 생성한다. 특정 양태에서, 다른 NMC 전극은 더 큰 도메인 크기(마이크로미터 크기 규모 또는 그 이상), 예를 들어 NMC111, NMC811, NMC622 또는 다른 NMC 화합물을 생성하여, 보다 견고한 시스템을 생성하도록 처리될 수 있다.
- [0042] 양극은 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 티타늄 다이옥사이드(TiO_2), 또는 다른 코팅과 같은 재료로 코팅될 수 있다. 양극을 코팅하는 것은, 기생 반응과 같은 양극에서의 계면 현상이나, 코팅된 물질을 포함하는 셀을 악화시킬 수 있는 다른 현상을 줄이는데 도움이 될 수 있기 때문에 유리하다. 음극은 천연 그래파이트, 인조 그래파이트, 또는 다른 재료로 제조될 수 있다.
- [0043] 전해질은, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 다른 카보네이트 용매(고리형 또는 비고리형), 다른 유기 용매, 및/또는 다른 비수성 용매를 포함하는, 유기 또는 비수성 용매의 조합에 용해된 리튬염(예를 들어, LiPF_6)일 수 있다. 용매는 일반적으로 5 중량% 또는 6 중량% 초과로 첨가제보다 더 큰 농도로 존재한다. 실험 데이터는 EC:EMC:DMC 가 부피 기준으로 25:5:70(메틸 아세테이트(MA) 포함 또는 제외)로 포함된 전해질 용매를 사용하여 생성되었으나, 이러한 용매는 특히 다른 카보네이트 용매 및 다른 비수성 용매에 대한 예시일 뿐이다. EC 및 EMC 용매는 테스트된 시스템을 제어하여 결과적으로 첨가제 및 전극의 효과를 이해하기 위해 실험에 사용되었다. 따라서, 전해질 시스템은 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 다른 카보네이트 용매(고리형 또는 비고리형), 다른 유기 용매, 및/또는 다른 비수성 용매를 포함하는, 다른 카

보내이트 용매 및/또는 비-카보네이트 용매를 사용할 수 있다. 용매는 첨가제보다 높은 농도로 존재하며, 일반적으로 5 중량% 또는 6 중량% 초과로 존재한다.

[0044] 2개의-첨가제 혼합물 FEC + ODT0 에서, FEC의 농도는 바람직하게는 0.5 내지 6 중량%이고, ODT0 의 농도는 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%이다. 2개의-첨가제 혼합물 VC + ODT0 에서, VC의 농도는 바람직하게는 0.5 내지 6 중량%이고, ODT0 의 농도는 바람직하게는 0.25 내지 5 중량%이다. 2-첨가제 혼합물 LFO + ODT0 에서, LFO 의 농도는 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 이고 ODT0 의 농도는 바람직하게는 0.25 내지 5 중량% 이다.

[0045] 소정의 이러한 신규한 배터리 시스템은 급속 충방전 시에 충방전 속도, 및 수명이 중요한 에너지-저장 응용(application) 및 자동차 응용(전기 자동차 내의 에너지 저장 장치를 포함함)에 사용될 수 있다.

[0046] 예비-실험 설정(Pre-Experimental Setup)

[0047] 배터리 시스템 자체는 본 개시 내용에 따라 다르게 패키징될 수 있지만, 실험 설정은, 2개의-첨가제 전해질 시스템 및 양극 및 음극의 사용을 위한 특정 재료를 포함하는, 일반적인 설정을 사용하여 배터리 시스템을 체계적으로 평가하기 위해, 일반적으로 기계로 제조된 "밀봉된 셀" 을 사용하였다. 본 개시 내용 내에 언급되는 모든 퍼센트는 달리 언급되지 않으면 중량 퍼센트이다. 당업자는 본 개시 뿐만 아니라, 사용할 첨가제의 유형 및 적용할 농도가 가장 바람직하게 개선되는 특성 및 제조할 리튬 이온 배터리에 사용되는 다른 구성 요소 및 디자인에 따라 달라질 것을 이해할 것이다.

[0048] 밀봉된 배터리 셀(Sealed Battery Cells)

[0049] 실험 설정(experimental setup)에 사용된 NMC/그래파이트 밀봉 셀은 첨가제가 첨가된 용매에 1 M LiPF₆ 를 함유하였다. 전해질은 30 % EC 및 70% EMC 에 1 M LiPF₆ 로 구성되었다. 전해질 성분의 농도는 MA 및/또는 DMC 를 포함하도록 수정될 수 있다. 이 전해질에 대해, 첨가제 성분들은 지정된 중량 퍼센트로 첨가되었다.

[0050] 실험 설정에 사용된 밀봉된 배터리 셀은 부피비가 25:5:70 인 EC, EMC 및 DMC 에 첨가된 1.2M LiPF₆ 로 구성된 전해질 용매를 함유하였다. 이 전해질에 대해, 첨가제 성분들은 지정된 중량 퍼센트로 첨가되었다.

[0051] 밀봉된 NMC/그래파이트 셀은, 달리 명시되지 않는 한, 마이크로미터 크기의 입자를 갖는 NMC532(때로는 단결정 NMC532라고 함)로 제조된 양극, 및 인조 그래파이트로 제조된 음극을 사용했다. 특정 배터리 시스템을 시험하기 위해, 표준 NMC532 (마이크로미터 크기의 입자를 갖는 NMC보다 작은 입자를 갖는) 및 NMC622 를 포함하는, 다른 양극, 및 음극(천연 그래파이트를 포함함)이 사용되었다.

[0052] 전해질 충전 전에, 밀봉된 셀을 히트 쉘(heat seal) 아래에서 절단 개방하고, 100 °C에서 12시간 동안 진공 하에서 건조시켜, 임의의 잔여 물을 제거했다. 그 후, 셀을 충전 및 진공 밀봉하기 위해 아르곤 충전된 글로브 박스(glove box)로 즉시 옮기고, 전해질로 충전했다. 충전 후, 셀을 진공 밀봉했다.

[0053] 밀봉 후, 밀봉된 셀을 40.0 +/- 0.1 °C의 온도 박스에 배치하고, 24시간 동안 1.5 V에서 유지하여, 습윤화를 완료시켰다. 그 후, 밀봉된 셀에 형성 공정을 수행했다. 달리 기술되지 않는 한, NMC/그래파이트 셀의 형성 공정은 밀봉된 셀을 11mA 에서 4.2 V 로 충전하고 3.8 V 로 방전하는 것으로 구성되었다. C/x는 셀이 초기 용량일 때, 선택된 전류에서 셀을 충방전하는 시간이 x 시간임을 나타낸다. 예를 들어, C/20은 충방전에 20시간이 소요됨을 나타낸다. 형성 후, 셀을 글로브 박스로 옮기고, 절단 개방하여 임의의 생성된 가스를 방출시킨 후, 다시 진공 밀봉하고, 적절한 실험을 수행했다.

[0054] 사이클링 및 저장 실험을 위한 배터리 셀의 형성 공정은, C/2 및 40°C 에서 1시간 동안 밀봉된 셀을 충전하는 단계; 60 °C 에서 22 시간 동안 셀을 저장하는 단계; 셀을 C/2 및 40 °C 에서 4.2 V 로 충전하고 3.8 V 로 방전하는 단계; 로 구성되었다. 형성 후, 셀을 글로브 박스로 옮기고, 절단 개방하여 임의의 생성된 가스를 방출한 다음 다시 진공 밀봉하고 적절한 실험을 수행하였다.

[0055] 충전 프로파일 및 인-시츄(in-situ) 가스 부피 측정 실험을 위한 배터리 셀의 형성 공정은, 인-시츄(in-situ) 가스 측정 장치에 연결된 상태에서, 밀봉된 셀을 C/20 및 40 °C 에서 4.2 V 로 충전하고 C/20 및 40 °C 에서 3.8 V 로 방전하는 것으로 구성되었다.

[0056] 패시베이션 영향(Passivation Impact)

[0057] 상이한 유형의 셀에서 다양한 전해질 조성물의 패시베이션 영향이 도 4a-4e 에 도시되어 있다. 도 4a-4e 의 데이터에서 볼 수 있는 바와 같이, ODT0 5 가지 다른 유형의 셀에서 유사한 패시베이션 영향을 나타낸다. 첫번째

및 두번째 셀(도 4a-4b)에서, 비코팅 NMC532 양극(도 4a)과 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀 및 코팅된 NMC532 양극(도 4b)과 인조 그래파이트 전극을 갖는 셀에서의 에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC)(대조군), 2% VC, 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 및 1% LFO + 1% ODT0 의 패시베이션 영향이 비교되어, 표시된다. 세번째 및 네번째 셀(도 4c-4d)에서, Al_2O_3 -코팅 NMC622/인조 그래파이트 전극(도 4c) 및 AFO-코팅 NMC622 전극(도 4d)에서의 2% VC, 1% LFO + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 1% ODT0, 3% ODT0, 및 5% ODT0 의 패시베이션 영향이 표시된다. 다섯번째 셀(도 4e)에서, EC:EMC:DMC, 2% VC, 2% VC + 1% ODT0, 2% VC + 3% ODT0 의 패시베이션 영향이 표시된다. 약 2.3 V 에서의 피크는 1% ODT0 가 존재할 때 ODT0 의 감소에 해당한다(패시베이션 피크). 1% ODT0 첨가제의 효과는, 도 4c-4e 의 유사한 피크로 증명된 바와 같이, 사용된 양극의 유형과는 무관하며, Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극, AFO-코팅 NMC622 양극, 및 배터리 셀에서 발견된 전극, 각각에 대한 데이터에 관한 것이다.

[0058] **셀 임피던스(Cell Impedance)**

[0059] 본 명세서에 개시된 2개의-첨가제 전해질 시스템 및 신규 배터리 시스템은 낮은 셀 임피던스를 갖는다. 셀 임피던스를 최소화하는 것은, 셀 임피던스가 셀의 에너지 효율성을 감소시키기 때문에, 바람직하다. 반대로, 낮은 임피던스는 가능한 더 높은 충전율과 더 높은 에너지 효율로 이어진다.

[0060] 전기화학적 임피던스 분광분석(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)를 사용하여 셀 임피던스를 측정하였다. 셀을 10.0 +/- 0.1 °C 온도 박스로 이동시키기 전에 셀을 3.80 V로 충전 또는 방전시켰다. AC 임피던스 스펙트럼은 10.0 +/- 0.1 °C에서 10 mV의 신호 진폭으로 100 kHz 내지 10 mHz에서 디케이드당 10 포인트(ten points per decade)로 수집되었다. 측정된 AC 임피던스로부터, 전하 전달 저항(R_{ct})을 계산하고 플로팅하였다.

[0061] 특정 양태에서, 각각의 첨가제의 농도가 약 0.25 내지 6% 인 2개의-첨가제 전해질 시스템은 배터리 시스템의 일부를 형성한다. 도 5a-5e 는, 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO(도 5a); 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% VC, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% FEC, 1% LFO + 1% ODT0 + 1% TTSPi, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO(도 5b); Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC(도 5c); AFO-코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC(도 5d); 및 다른 리튬 이온 배터리 셀에 2% VC, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 3% ODT0(도 5e); 로 구성된 2개의-첨가제 전해질 시스템에 대한 셀 전하 전달 임피던스(cell charge transfer impedance) 실험의 실험 데이터를 나타낸다. 인조 그래파이트 음극은 이러한 전기화학적 셀 각각에 사용되었다.

[0062] 이러한 셀에 대해 셀 전하 전달 임피던스(cell charge transfer impedance)(R_{ct}) 도 연구되었다. 도 6a-6e 에 나타난 바와 같이, 셀 전하 전달 임피던스는, 3% ODT0 또는 5% ODT0 함유하는 전해질과 비교하였을 때, 1% ODT0 단독 또는 2% FEC, 2% VC 또는 1% LFO 와의 조합에 의해 감소된다. 따라서, 이러한 신규한 2개의-첨가제 전해질 시스템은 ODT0 를 포함함으로써 현저한 전하 전달 임피던스 성능을 희생시키지 않는다.

[0063] **가스 부피 측정(Gas Volume Measurements)**

[0064] 형성 공정은 전기 자동차와 같은 자동차 내 그리드 저장 또는 에너지 저장과 같은 이들의 의도된 응용(application)에서 셀이 사용되기 전에 수행된다. 형성 동안, 셀은 정확하게 제어된 충전 및 방전 사이클을 겪으며, 이는 이들의 의도된 응용에 사용하기 위해 전극 및 전해질을 활성화시키도록 의도된다. 형성 동안, 가스(gas)가 발생한다. (셀 및 셀 패키징에 의해 허용되는 특정 공차(tolerance)에 따라) 충분한 양의 가스가 생성되면, 가스는 형성 공정 후 및 응용(application) 전에 방출될 필요가 있을 수 있다. 이는 일반적으로 셀(seal)을 부수고 재밀봉하는 추가 단계를 필요로 한다. 이러한 단계는 많은 배터리 시스템에서 일반적이지만, 가능하다면 가스를 적게 생산하는 시스템을 선택하여 이들을 제거하는 것이 바람직하다.

[0065] 가스 부피 실험은 다음과 같이 진행되었다: 엑스-시츄(Ex-situ) (정적) 가스 측정은 형성 동안 및 사이클링 동안 가스 발생을 측정하기 위해 사용되었다. 액체에 잠긴 상태에서 저울에 매달린 셀로 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 시험 전후에 유체에 현탁된 셀의 무게 변화는 부력의 변화에 의한 부피 변화와 직접적으로

로 관련이 있다. ρ 밀도의 유체 중에 현탁된 셀의 질량 변화 Δm 은, $\Delta v = -\Delta m/\rho$ 에 따라, 셀 부피의 변화 Δv 와 관련이 있다. 충방전 기간 및 높은 포텐셜(potential) 유지 기간 동안 발생된 가스는 Aiken et al. (C. P. Aiken, J. Xia, David Yaohui Wang, D. A. Stevens, S. Trussler 및 J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 2014 volume 161, A1548-A1554) 에 기재된 인-시츄(in-situ) 가스 측정 장치를 사용하여 측정되었다.

[0066] 특정 실시 양태에서, 각각의 첨가제 농도가 약 0.25-6% 인, 2개의-첨가제 전해질 시스템은 배터리 시스템의 일부를 형성한다. 도 7a-7e 는, 비코팅 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO(도 7a); 코팅된 NMC532 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 2% FEC, 및 1% LFO(도 7b); Al_2O_3 -코팅 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC(도 7c); 코팅된 NMC622 양극 및 인조 그래파이트 음극을 갖는 셀에 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 2% VC + 1% ODT0, 2% FEC + 1% ODT0, 1% LFO + 1% ODT0, 2% VC, 및 2% FEC(도 7d); 다른 리튬 이온 배터리 셀에 2% VC, 2% VC + 1% ODT0, 및 2% VC + 3% ODT0(도 7e); 로 구성된 2개의-전해질 시스템에서 가스 발생 실험의 결과를 나타낸다. 인조 그래파이트 음극은 이러한 전기화학 셀 각각에 사용되었다. 이들 셀 각각에서, 생성된 가스의 양은 앞서 기술한 절차에 따라 측정되었다. 도 7a-7e 에 나타난 바와 같이, 상당량의 가스가 1% ODT0 또는 1% LFO + 1% ODT0 를 갖는 셀에서 생성되었다. 그러나, 가스 생산은 2% VC + 1% ODT0 및 2% FEC + 1% ODT0 를 갖는 셀에서 현저히 감소하였다.

[0067] 저장 실험(Storage Experiments)

[0068] 형성 후, 셀은 3 V 로 방전되고 4.4 V 로 충전되는 것을 C/10 에 해당하는 전류로 두 번 실시하였다. 셀은 4.4 V 로 24 시간동안 유지되고 이후 60 °C 의 저장 박스(storage box) 로 이동되었다. 개방-회로(open-circuit) 전압은 500 시간동안 매 6시간 마다 자동으로 기록되었다. 도 8a 및 8b 는 2VC + 1 ODT0 를 포함하는 셀이 이러한 조건에서 가장 적은 양의 자체-방전을 가지는 것을 보여준다.

[0069] 초고정밀 사이클링(Ultrahigh Precision Cycling)

[0070] 작동 전해질 첨가제 및 전극들을 포함하는 본 개시내용의 배터리 시스템의 효능을 연구하기 위해, 초고정밀 사이클링(UHPC)을 수행했다. 표준 UHPC 절차는 데이터를 생성하기 위해 15 사이클 동안 C/20에 대응하는 전류를 사용하여 40 °C에서 3.0 내지 4.3 V의 사이클링 셀로 구성된다. UHPC는 쿨롱 효율의 경우, 쿨롱 효율, 충전 종료점 용량 슬리피지 및 다른 파라미터를 30 ppm의 정확도로 측정하는데 적용된다. UHPC 절차의 상세 사항은 T. M. Bond, J. C. Burns, D. A. Stevens, H. M. Dahn, and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A521 (2013)에 개시되어 있고, 이의 전체가 본 명세서에 포함된다.

[0071] 특정 관심사의 UHPC 측정으로부터 측정 및/또는 결정되는 매트릭스(metrics)는 하기를 포함한다: 쿨롱 효율, 정규화된(normalized) 쿨롱 비효율성, 정규화된 충전 종료점 용량 슬리피지(slippage), 정규화된 방전 용량(또는 페이드 속도), 및 델타 V. 쿨롱 효율은 방전 용량 (Q_d)를 이전 사이클의 충전 용량(Q_c)으로 나눈 값이다. 이는 Li-이온 셀에서 발생하는 기생 반응(parasitic reactions)을 추적하며, 양극과 음극 모두의 기여를 포함한다. CE 값이 높을수록 셀의 전해질 분해가 적음을 나타낸다. 시간당 쿨롱 비효율(CIE/h)은 쿨롱 비효율이 1-CE로 정의되는 정규화된 (시간당) 쿨롱 비효율이다. 이는 1-CE를 취하고 CE가 측정된 사이클의 시간으로 나누어 산출한다. 충전 종료점 용량 움직임(또는 슬리피지)은, 만약 있다면, 양극 재료 질량 손실 뿐만 아니라 양극에서 발생하는 기생 반응을 추적한다. 움직임이 적을수록 우수하고, 적은 전해질 산화와 관련된다. 정규화된 방전 용량, 또는 페이드 속도는, 낮은 페이드 속도가 바람직하고 일반적으로 수명이 더 긴 배터리 시스템을 나타내는 또 다른 중요한 지표(metric)이다. ΔV 는 평균 충전 전압과 평균 방전 전압 간의 차이로 산출된다. 사이클링이 일어나는 것이 바람직하기 때문에 ΔV 변화는 더 낮은 ΔV 변화의 분극 성장(polarization growth)과 밀접한 관련이 있다. UHPC 측정은 높은 정확도와 정밀도로 매트릭스(metrics)를 추적할 수 있고, 다양한 분해 메커니즘을 비교적 빠른 방식으로 평가할 수 있기 때문에, 전해질 조성물을 비교하는데 특히 적합하다.

[0072] 여기서, UHPC 실험은 1% ODT0, 3% ODT0, 5% ODT0, 1% ODT0 + 2% VC, 1% ODT0 + 2% FEC, 1% ODT0 + 1% LFO, 2% VC, 2% FEC, 2% VC, 20% MA + 2% VC, 20% MA + 2% VC + 1% ODT0, 및 1% LFO 를 사용하여 수행되었다. 연구된 5 개의 상이한 셀의 양극 재료는 비코팅(도 11) 및 코팅된 NMC 532(도 12) 및 Al_2O_3 -코팅 NMC622(도 13) 및 AFO-코팅 NMC622(도 14), 및 다른 리튬 이온 배터리 셀 활성 물질을 포함하였다. 코팅된 NMC532 셀에 대한 미가공 데이터(Raw data)는 도 10d 및 10e 에 나타낸다. 비코팅 NMC532 셀에 대한 미가공 데이터는 도 10j 및 10k 에

나타낸다. Al_2O_3 -코팅 NMC622 셀에 대한 미가공 데이터는 도 10o 및 10p 에 나타낸다. AFO-코팅 NMC622 셀에 대한 미가공 데이터는 도 10q 및 10r 에 나타낸다. 다른 리튬 이온 배터리 셀에 대한 미가공 데이터는 도 10u 에 나타낸다.

[0073] 특정 양태에서, 각 첨가제의 농도가 약 0.25-6%인, 2개의-첨가제 전해질 시스템은, 배터리 시스템의 일부를 형성한다. 또한, 배터리 시스템은 NMC111, NMC532, NMC811, NMC622, 또는 다른 NMC 조성물(NMC_{xyz})로 제조되는 양극을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 마이크로미터-크기 입자를 갖는 NMC532로 제조된 양극은, 가공 조건이 일반적으로 가공 조건이 생성하는 것보다 더 큰 결정 입도를 생성하기 때문에, 특히 견고한 것으로 보인다.

[0074] 일반적인 공정 조건은 더 큰 마이크로미터 크기의 덩어리로 채워진 나노미터 크기의 입자를 가진 NMC 전극으로 이어지고, 나노미터 크기 상의 결정입계(grain boundaries)를 생성한다. 결정입계는 바람직한 특성 (예를 들어, 전기 특성)을 감소시키는 경향이 있는 결점이므로, 일반적으로 입자의 수를 줄이고 결정 입도를 증가시키는 것이 바람직하다. 전류 처리는 마이크로미터 크기 규모 상의 더 큰 도메인을 생성하여, NMC 전극에서 결정입계 수를 줄이고, 전기 특성을 증가시킬 수 있다. 특성의 증가는 더욱 견고한 배터리 시스템을 생성한다. 특정 양태에서, 다른 NMC 전극은 더 큰 도메인 크기 (마이크로미터-크기 규모 이상), 예를 들어 NMC111, NMC811, NMC622 또는 다른 NMC 화합물을 생성하여, 보다 견고한 시스템을 생성하도록 처리될 수 있다.

[0075] **장기간 사이클링(Long Term Cycling)**

[0076] 배터리 시스템의 수명은 배터리 시스템의 중요한 특성이다. 충전 및 방전 속도는 수명에 영향을 줄 수 있다. 장기간 사이클링 실험은, 예상되는 작동 조건 하에서 시간이 지남에 따라 배터리 시스템이 어떻게 탄력을 갖는지(resilient)를 결정하는 것을 돕는다. 원하는 응용(application)에 충분한 수명을 가진 배터리 시스템을 선택하는 것이 중요하다.

[0077] 본 개시의 양태는, 그리드(grid) 및 자동차 저장을 포함하여, 상이한 응용에 바람직한 장기간 사이클링을 나타낸다. 구체적으로는, VC + ODT0, LFO + ODT0, 및 FEC + ODT0 의 2개의-첨가제 전해질 시스템은, 충방전 속도가 그리드-저장 응용(applications)보다 일반적으로 더 높은 자동차 응용(특히 전기 자동차 내의 에너지 저장)에 특히 관련된다.

[0078] 장기-사이클링 실험에서, 단결정 NMC532 및 NMC622 는 일반적으로 양극으로 사용되었으며, 인조 그래파이트는 음극으로 사용되었다(달리 기술되지 않는 한). 장기 사이클링 실험 전에, 밀봉된 셀은 각 셀 유형에 대해 위에서 기술한대로 형성 공정을 거쳤다. 형성 후, 셀은 Neware 충전 시스템에서 사이클(cycled)되었다.

[0079] 일부 실험에서, 셀을 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 온도 조절된 상자에 넣었다. 셀은 C/3(3시간의 반주기)의 전류로, 3.0V 와 최고 충전(the top of charge)(4.2V 또는 4.3V) 사이에서 사이클링(cycled) 되었으며, 전류가 C/20 아래로 떨어질 때까지 최고 충전에서 정전압 단계를 수행하였다. 50 사이클 마다, 셀은 C/20 에서 한번의 완전한 사이클을 거쳤다. 코팅된 NMC532 에 대한 이러한 실험의 결과는 도 10a, 10b, 10c, 10v(b), 및 10w(b), 비코팅 NMC532 에 대한 결과는 도 10v(a) 및 10w(a), Al_2O_3 -코팅 NMC622 에 대한 결과는 도 10l, 10v(c), 및 10w(c), AFO-코팅 NMC622 에 대한 결과는 도 10m, 10n, 10v(d), 10w(d), 다른 리튬 이온 배터리 셀에 대한 결과는 도 10t(b)에 나타낸다.

[0080] 일부 실험에서, 셀은 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 제어 박스에 보관되었다. 셀은 C/3 (3시간의 절반 주기) 의 전류로 3.0 V 와 최고 충전(4.2 V 또는 4.3 V) 사이에서 사이클(cycled)되었으며, 전류가 C/20 아래로 떨어질 때까지 최고 충전에서 정전압 단계를 수행하였다. 매 50 사이클마다, 셀은 C/20 에서 한번의 완전한 사이클을 거쳤다. 코팅된 NMC532 에 대한 이러한 실험 결과는 도 10f 및 도 10g 에 나타내며, 다른 리튬 이온 배터리 셀에 대한 결과는 도 10s 및 10t(c) 에 나타낸다.

[0081] 일부 실험에서, 셀은 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 제어 박스에 보관되었다. 셀은 C/3 (3시간의 절반 주기) 의 전류로 3.0 V 와 최고 충전(4.2 V 또는 4.3 V) 사이에서 사이클링(cycled)되었으며, 전류가 C/20 아래로 떨어질 때까지 최고 충전에서 정전압 단계를 수행하였다. 매 50 사이클마다, 셀은 C/20 에서 한번의 완전한 사이클을 거쳤다. 코팅된 NMC532 에 대한 이러한 실험 결과는 도 10h 에 나타내며, 다른 리튬 이온 배터리 셀에 대한 결과는 도 10t(a) 에 나타낸다.

[0082] 일부 실험에서, 셀은 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 제어 박스에 보관되었다. 셀은 1C (충전 1 시간, 방전 1 시간 소요됨) 의 전류로 3.0 V 와 최고 충전 (4.2 V 또는 4.3 V) 사이에서 사이클(cycled)되었으며, 전류가 C/20 아래로 떨어질 때까지 최고 충전에서 정전압 단계를 수행하였다. 매 50 사이클마다, 셀은 C/20 에서 한번의 완전한 사이클을 거쳤다.

한 사이클을 거쳤다. 코팅된 NMC532 에 대한 이러한 실험 결과는 도 10i 에 나타낸다.

[0083] 실험 데이터는 2개의-첨가 전해질 시스템(ODTO + FEC, ODTO + LFO, 및 DTD + VC)이, VC 또는 FEC 의 단일 첨가제 전해질 시스템과 비교하여, 4.2 또는 4.3 V 로 사이클링(cycling)할 때 용량 손실이 적고 분극 성장이 더 낮으며, 사이클링은 2% VC + 1% DTD 및 1% LFO + 2 FEC 와 유사한 점을 나타낸다.

[0084] 사이클당 평균 기생 열 흐름(parasitic heat flow)에 대한 연구(도 15, 17 및 19)와, 도 16 에 나타낸 충전-유지(charge-hold) 중 인-시츄(in-situ) 가스의 평가를 포함하여, 다른 리튬 이온 배터리 셀로 추가적인 연구가 수행되었다.

[0085] 가스 부피 실험은 다음과 같이 진행되었다: 엑스-시츄 (Ex-situ) (정적) 가스 측정은 형성 동안 및 사이클링 동안 가스 발생을 측정하기 위해 사용되었다. 액체에 잠긴 상태에서 저울에 매달린 셀로 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 시험 전후에 유체에 현탁된 셀의 무게 변화는 부력의 변화에 의한 부피 변화와 직접적으로 관련이 있다. ρ 밀도의 유체 중에 현탁된 셀의 질량 변화 Δm 은, $\Delta v = -\Delta m / \rho$ 에 따라, 셀 부피의 변화 Δv 와 관련이 있다. 충전 기간 및 높은 포텐셜(potential) 유지 기간 동안 발생된 가스는 Aiken et al. (C. P. Aiken, J. Xia, David Yaohui Wang, D. A. Stevens, S. Trussler 및 J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 2014 volume 161, A1548-A1554) 에 기재된 인-시츄(in-situ) 가스 측정 장치를 사용하여 측정되었다.

[0086] 도 16 의 결과는 충전/유지(charge/hold) 중 20% MA 없이 또는 20% MA 가 있는 상태로 고전압에서 가스를 억제하는데 ODTO 가 유리하다는 것을 나타내었다.

[0087] 미세 열량 측정(Microcalorimetry Measurements)

[0088] 미세 열량 측정은 작동 중 셀(cell)로의 열 흐름을 측정한다. 셀로의 열 흐름은 3개의 상이한 효과들의 조합이다: (1) 옴 가열, (2) 전극 내 Li 인터칼레이팅(intercalating)으로 인한 엔트로피 변화, 및 (3) 기생 반응(parasitic reactions) (첨가제를 포함한, 전해질, 한 전극의 분해(degradation)). 테스트 셀이 동일한 물리적 디자인을 포함하고 전해질에서만 상이하기 때문에, 열 흐름의 차이는 기생 열 흐름의 차이에 주로 기인한다. 그럼에도 불구하고, 기생 열 흐름은 Downie et al(*Journal of the Electrochemical Society*, 161, A1782-A1787 (2014)) 및 Glazier et al(*Journal of the Electrochemical Society*, 164 (4) A567-A573 (2017))에 의해 개발된 절차를 이용하여 총 열 흐름으로부터 추출될 수 있다. 이들 참고 문헌 둘 다는 이의 전문이 본 명세서에 포함된다. 사이클링 동안 더 낮은 기생 열 흐름을 갖는 셀은 더 우수한 수명을 갖는다. 기생 반응 속도의 전압 의존성은, 측정된 기생 열 흐름을 셀 전압의 함수로 플로팅함으로써 관찰될 수 있다.

[0089] 미세 열량 측정 과정: 각 전해질의 두 셀을 Maccor 충전기에 연결하고 40 °C에서 TAMIII Microcalorimeter (TA Instruments, 안정성 ± 0.0001 °C, 정확도(accuracy) ± 1 μ W, 정밀도(precision) ± 1 nW)에 삽입했다. 실험 과정에서의 베이스라인 이동은 ± 0.5 μ W 를 초과하지 않았다. 미세 열량 측정 보정(calibration), 셀 연결, 및 작동 과정에 관한 모든 사양 및 정보는 이전 문헌에서 찾을 수 있다. (예를 들면, Downie et al, *ECES Electrochemical Letters* 2, A106-A109 (2013).) 셀은 잘-형성된, 안정한 SEI를 보장하기 위해 3.0 V 내지 4.2 V 에서 C/20 속도로 4번 사이클링되었고, 이어서 4.0 V 및 상이한 상한 컷 오프 제한(upper cut off limits) 사이에서 3.7 mA (C/100) 으로 충전되어 상이한 전압 범위 내 기생 열 흐름 및 성능을 조사하였다. 셀의 각각의 쌍은 거의 동일한 성능을 나타내므로, 각 전해질에 대해 오직 하나의 열 흐름 데이터 세트가 제공된다.

[0090] 3.7mA 사이클링 프로토콜은 다음과 같다:

[0091] 1. 4.0 V 로 충전, 3.9 V 로 방전, 반복

[0092] 2. 4.1 V 로 충전, 3.9 V 로 방전, (반복)

[0093] 3. 4.2 V 로 충전, 3.9 V 로 방전, (반복)

[0094] 6. 4.0 V 로 충전, 3.9 V 로 방전, (반복)

[0095] 도 15, 17 및 9 에 나타낸 실험 데이터는 전해질 첨가제 2 VC, 2 VC + 1 ODTO, 20% MA 를 갖는 2 VC 및 20% MA 를 갖는 2 VC + 1 ODTO 를 포함하는, 사용된 다른 리튬 이온 배터리 셀에 관한 것이다. ODTO 의 유용성은 셀이 3.9 내지 4.2 V 에서 테스트될 때 측정된다. 이 상황에서, 기생 열 흐름(parasitic heat flow)이 감소하여 1% ODTO 를 가진 다른 리튬 이온 배터리 셀의 수명이 4.2 V(완전 충전 상태)로 충전될 때 더 길어질 수 있음을 시사한다. 이것은 배터리 팩의 수명을 수년 또는 주행으로 수마일 연장하는데 중요하다.

[0096] 특정 양태에서, 양극은 NMC111, NMC532, NMC822, NMC622, 및/또는 NMCxyz로 형성된다. 특히, 단결정 NMC532로

제조된 양극은 부분적으로는 특히 견고한 것으로 나타났으며, 이는 NMC532의 결정 입도가, 더 작은 결정 입도를 갖는, 더 다결정질인 다른 표준 NMC 물질의 결정 입도보다 크기 때문이다.

[0097] 전술한 개시 내용은 본 개시 내용을, 개시된 정확한 형태 또는 특정 분야의 사용으로 제한하려고 의도된 것이 아니다. 이와 같이, 본 명세서에 명시적으로 설명되거나 암시되었든, 본 개시 내용에 대한 다양한 대안적인 양태 및/또는 변형이 본 개시 내용에 비추어 가능한 것으로 고려된다. 따라서 본 개시내용의 양태들을 설명하였지만, 당업자는 본 개시 내용의 범위를 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항이 변경될 수 있음을 인식할 것이다. 따라서, 본 개시 내용은 청구 범위에 의해서만 제한된다. 본 명세서에서 첨가제에 대한 언급은 본 명세서에서 달리 언급되지 않는 한 일반적으로 작동(operative) 첨가제에 관한 것이다.

[0098] 전술한 명세서에서, 본 개시 내용은 특정 양태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자가 인식하는 바와 같이, 본 명세서에 개시된 다양한 양태는 본 개시 내용의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 다른 방식으로 수정되거나 달리 구현될 수 있다. 따라서, 이러한 설명은 예시적인 것으로 간주되어야 하고, 당업자에게 개시된 배터리 시스템의 다양한 양태를 제조 및 사용하는 방식을 가르치기 위한 것이다. 본 명세서에 도시되고 설명된 개시 내용의 형태는 대표적인 양태로 취해지는 것으로 이해되어야 한다. 균등한 구성 요소 또는 물질은 본 명세서에서 대표적으로 예시되고 설명된 것을 대체할 수 있다. 또한, 본 개시 내용의 이러한 설명의 이점을 얻은 후 당업자에게 모두 명백한 바와 같이, 본 개시의 특정 특징은 다른 특징의 용도와 독립적으로 이용될 수 있다. 본 개시 내용을 기술하고 청구하는데 사용된 "포함하는(including)", "포함하는(comprising)", "포함하는(incorporating)", "이루어지는(consisting of)", "갖는다(have)", "~이다(is)"과 같은 표현은, 비-배타적인 방식, 표면적으로 기술되지 않은 항목, 구성 또는 구성 요소도 제시되는 것을 허용가능하게 하는 것으로, 해석되도록 의도된다. 단수에 대한 언급은 또한 복수와 관련된 것으로 해석되어야 한다. "약" 또는 "대략"에 대한 언급은 플러스 또는 마이너스 10%를 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 유사하게, 첨가제의 임의의 퍼센트에 대한 언급은 플러스 또는 마이너스 10%를 의미하는 것으로 해석된다.

[0099] 또한, 본 명세서에서 개시된 다양한 양태는 예시적이고 설명적인 의미로 취해져야 하며, 결코 본 개시 내용을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 결합 표현(joiner) 언급 (예를 들면, 부착, 고정, 결합, 연결 등)는 독자가 본 개시 내용의 이해를 돕기 위해 사용될 뿐이며, 제한 사항, 특히 본 명세서에서 개시된 시스템 및/또는 방법의 위치, 방향, 또는 용도에 대한 제한 사항을 만들지 않을 수 있다. 그러므로, 결합 표현 언급은, 존재한다 하더라도, 광범위하게 해석되어야 한다. 더욱이, 이러한 결합 표현 언급은 두 구성 요소가 서로 직접 연결되어 있다고 추정될 필요는 없다.

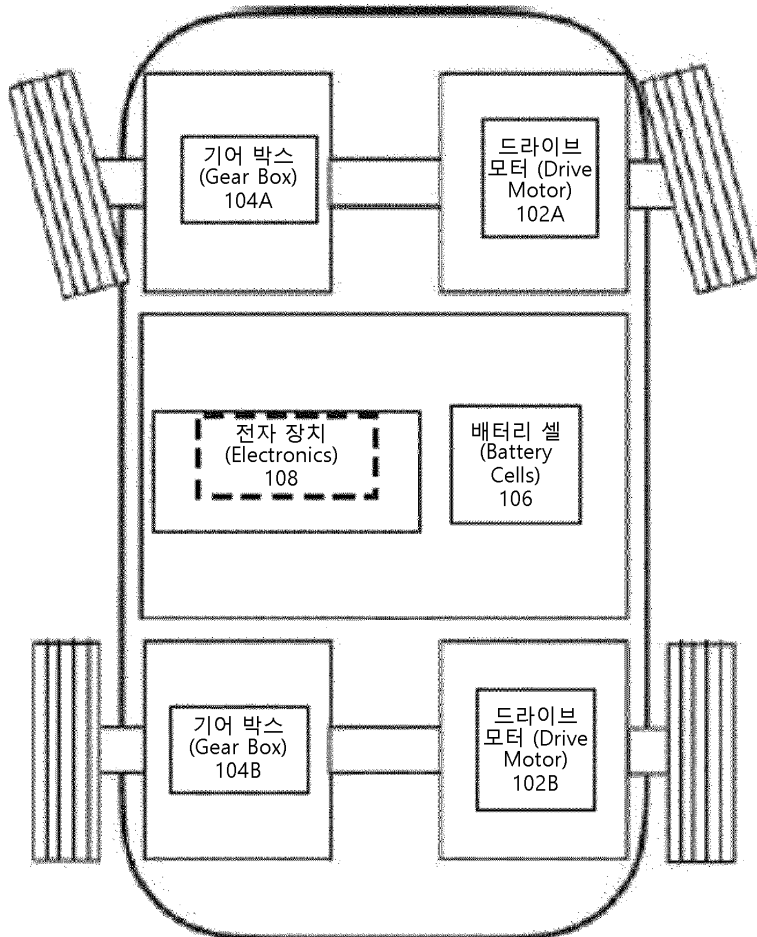
[0100] 추가적으로, 모든 숫자 용어, 예를 들면, "제1", "제2", "제3", "1차", "2차", "주요" 또는 다른 임의의 일반적인 용어 및/또는 숫자 용어가, 본 개시 내용의 다양한 구성 요소, 양태, 변화 및/또는 변형에 대한 독자의 이해를 보조하기 위해서, 식별자로서만 취해져야 하고, 임의의 제한 사항을, 특히 임의의 구성 요소, 양태, 변화 및/또는 변형보다, 또는 다른 구성 요소, 양태, 변화 및/또는 변형에 대한, 순서, 또는 선호도로의 제한 사항을 만들지 않을 수 있다.

[0101] 그림/도면에 도시된 하나 이상의 구성 요소는 또한 특정 응용에 따라 유용한 것과 같이, 더 분리되거나 통합된 방식으로 구현될 수 있거나, 특정 경우에 작동 불가능한 것으로 제거되거나 여겨질 수 있음을 이해할 것이다.

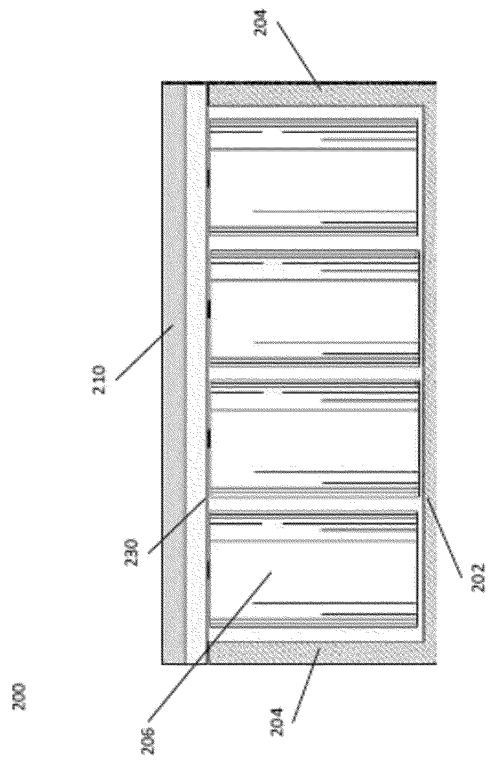
도면

도면1

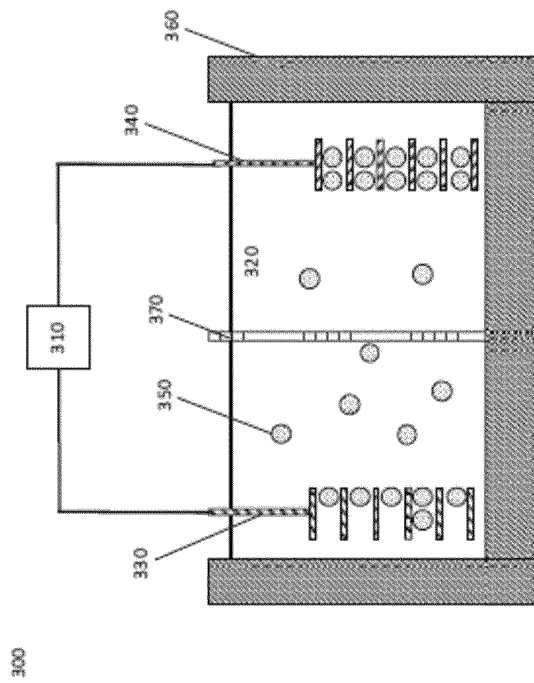
100



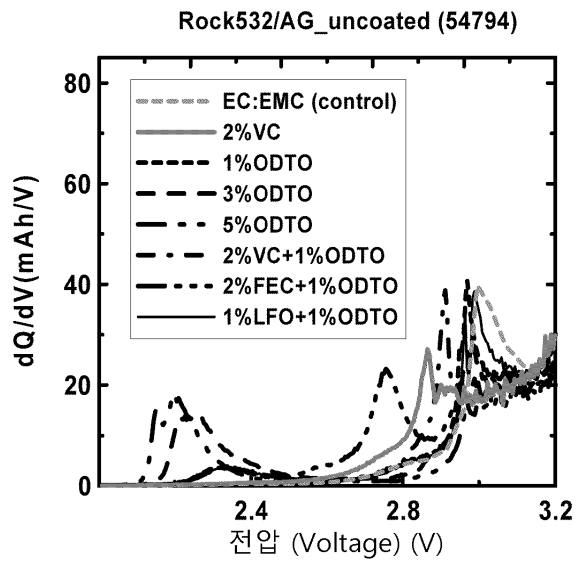
도면2



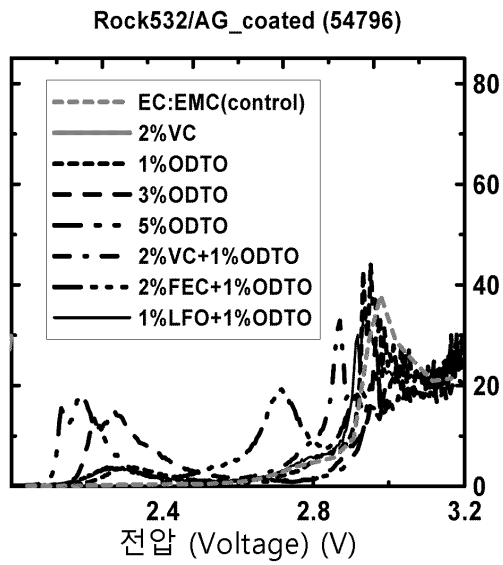
도면3



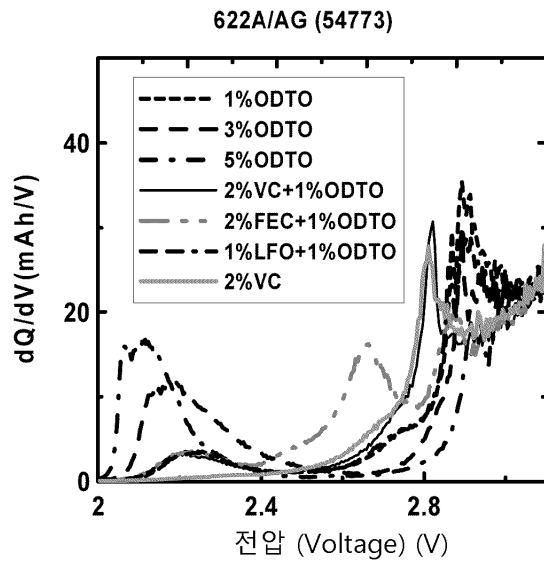
도면4a



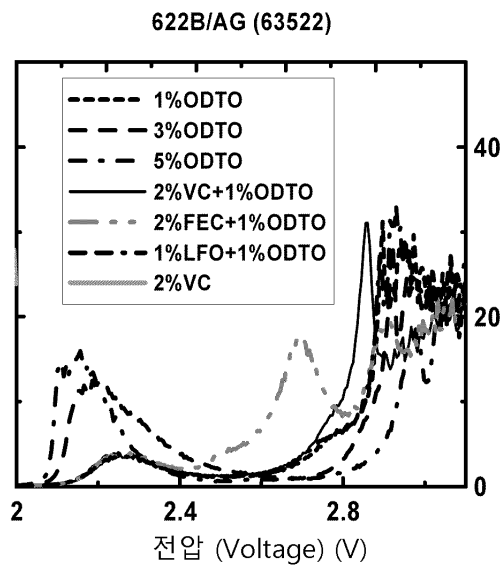
도면4b



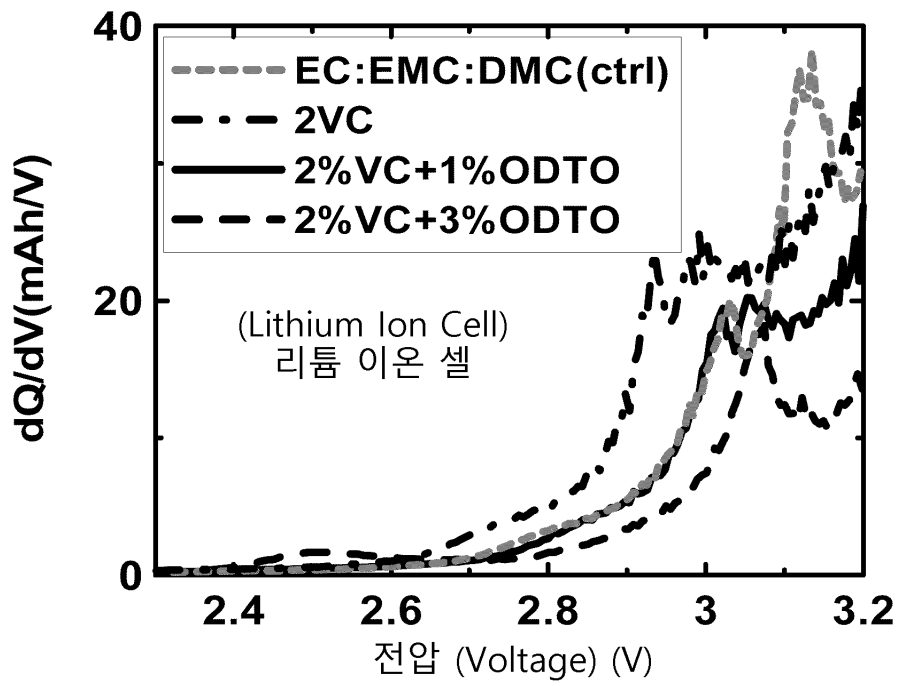
도면4c



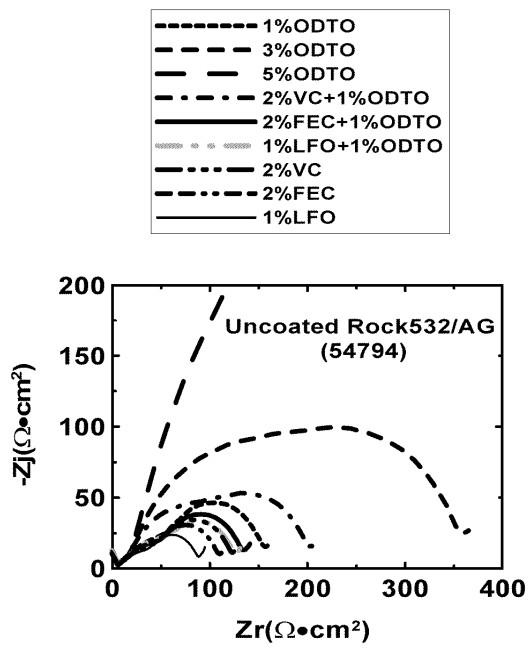
도면4d



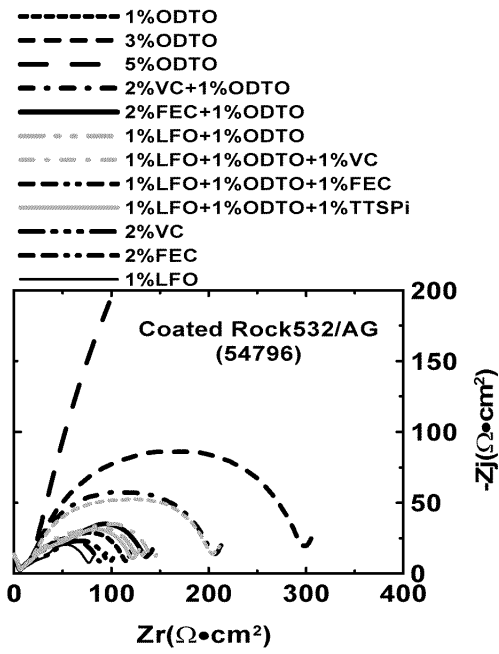
도면4e



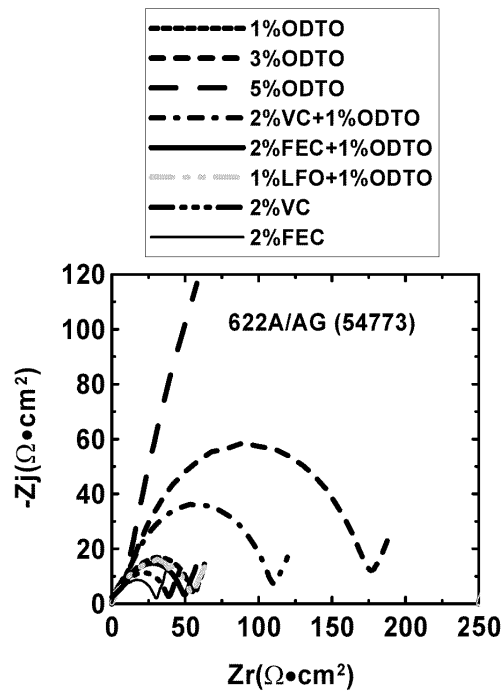
도면5a



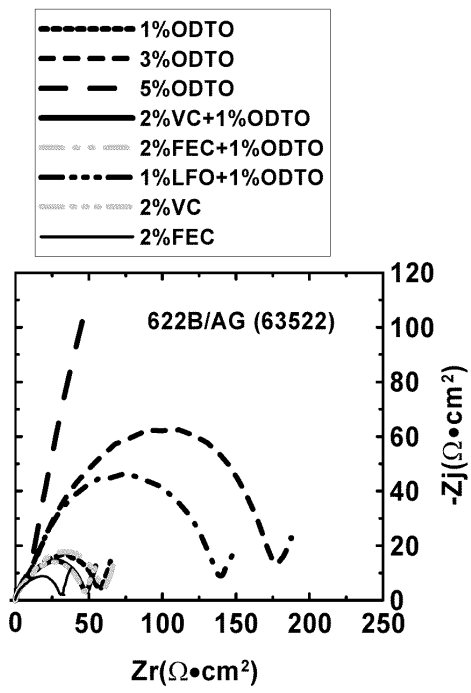
도면5b



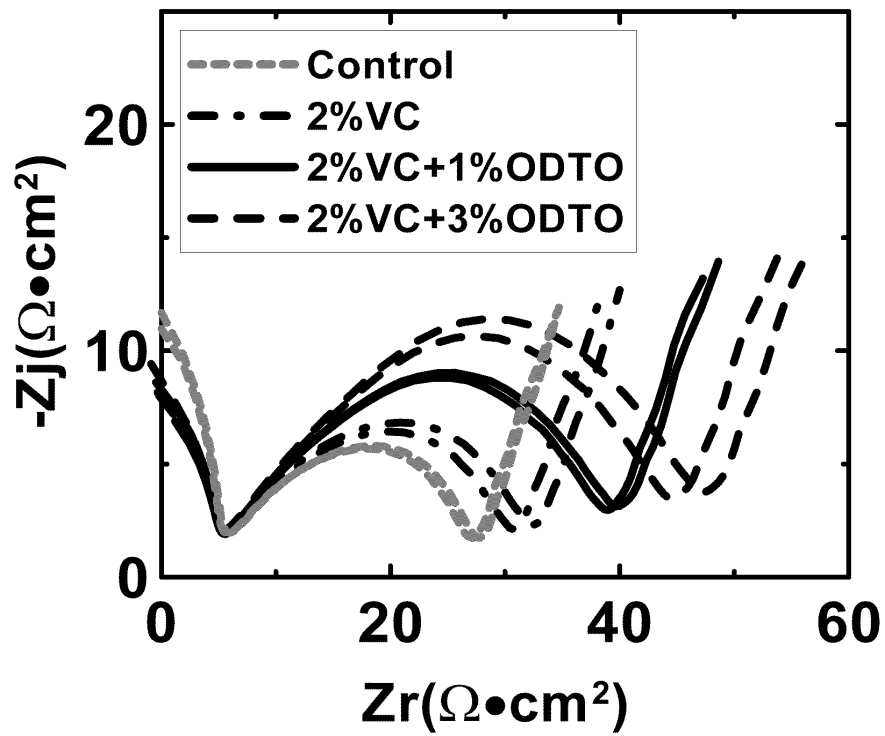
도면5c



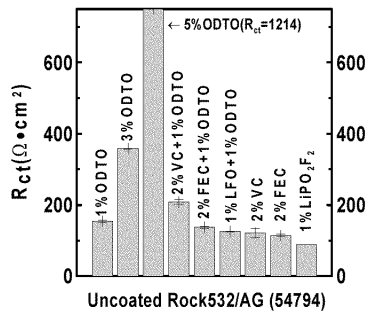
도면5d



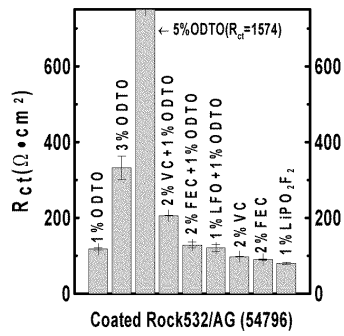
도면5e



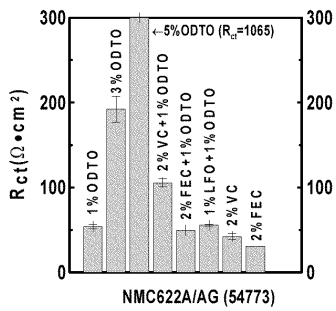
도면6a



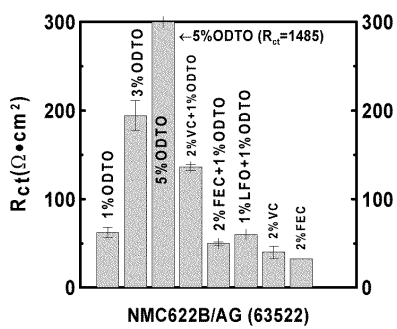
도면6b



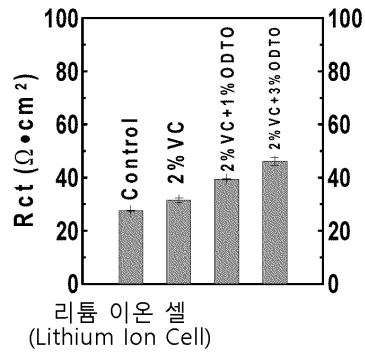
도면6c



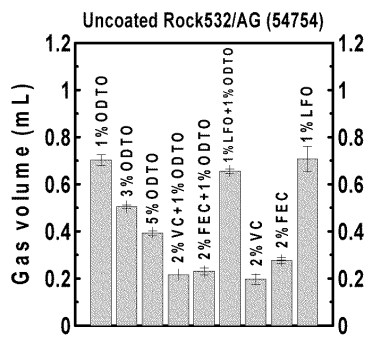
도면6d



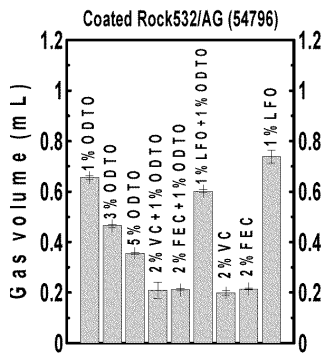
도면6e



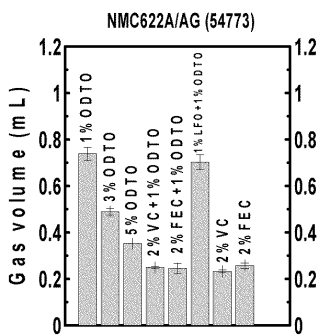
도면7a



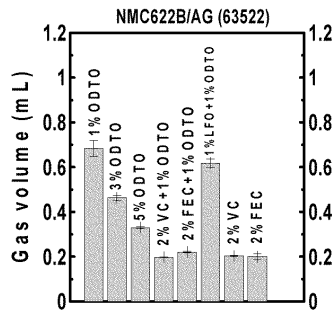
도면7b



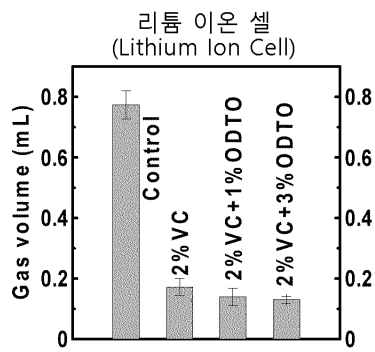
도면7c



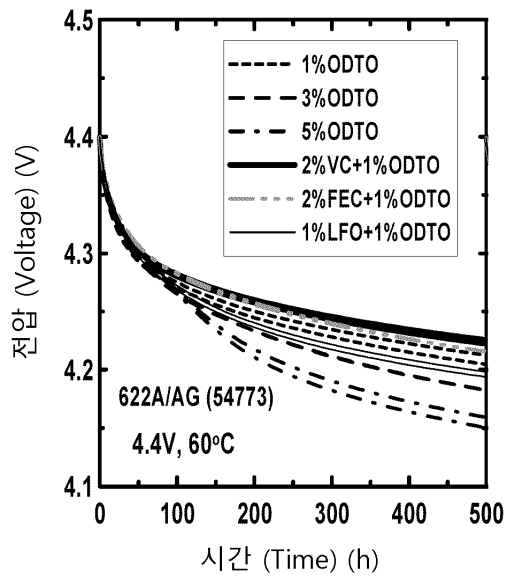
도면7d



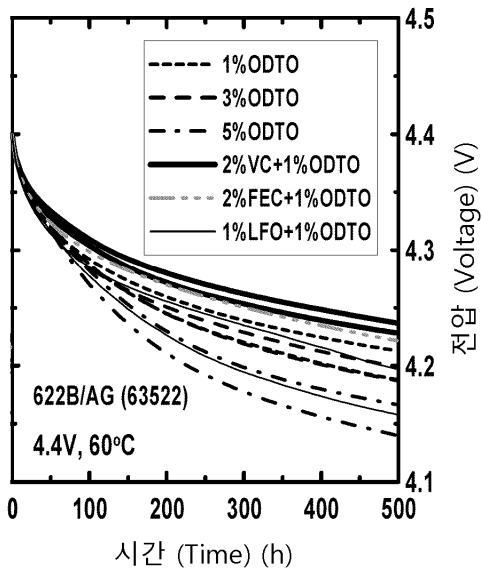
도면7e



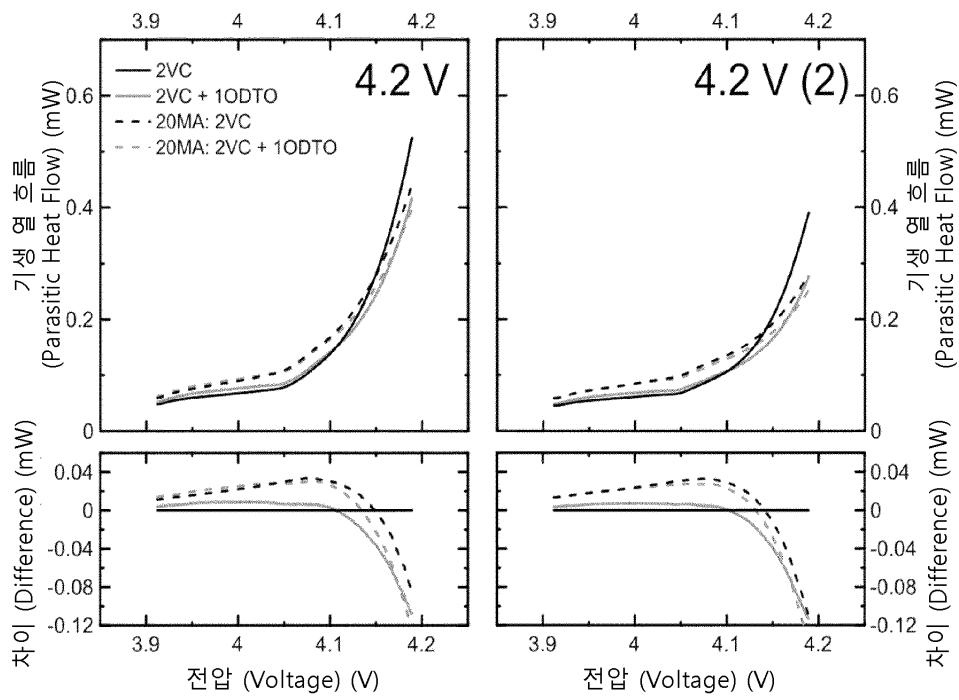
도면8a



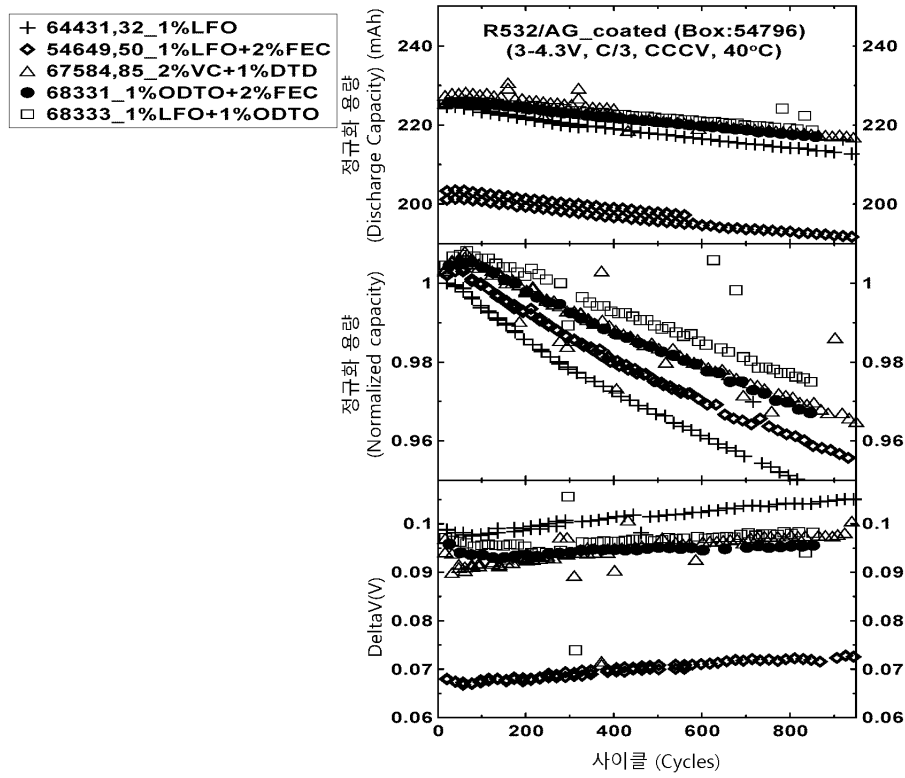
도면8b



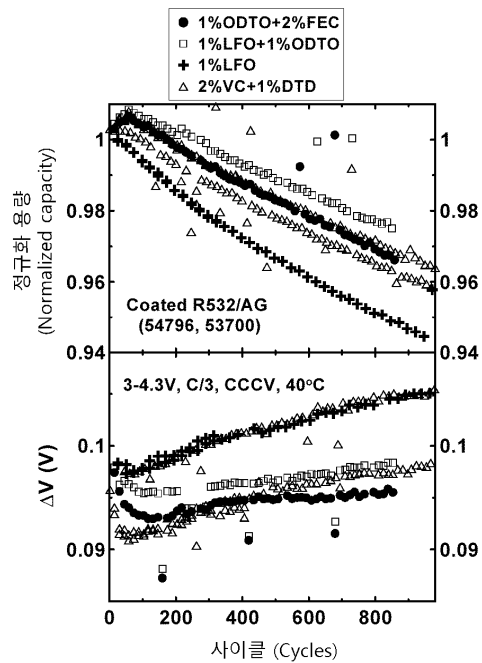
도면9



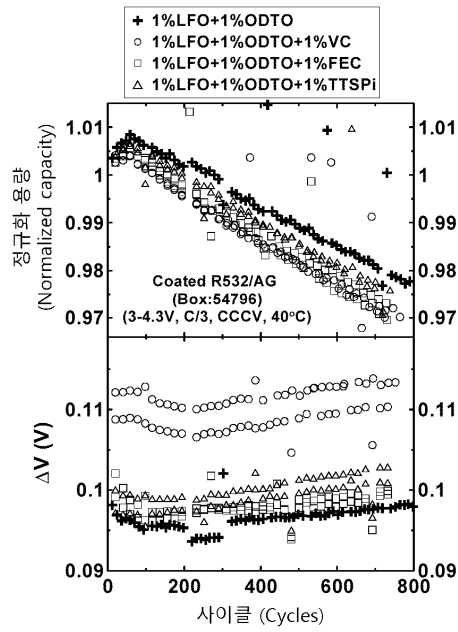
도면10a



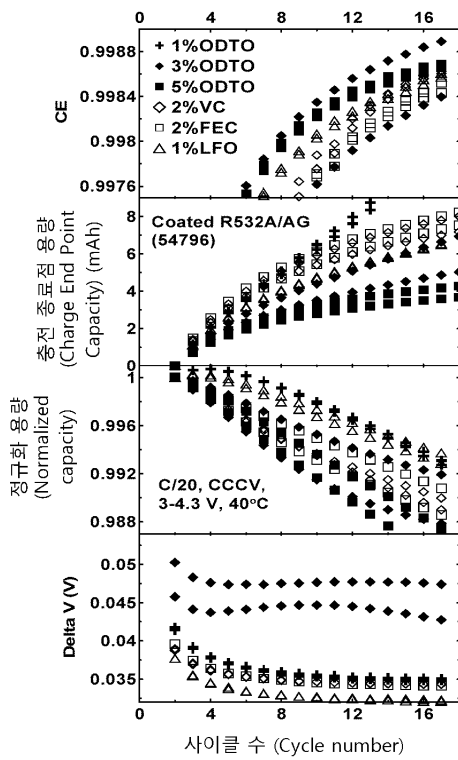
도면10b



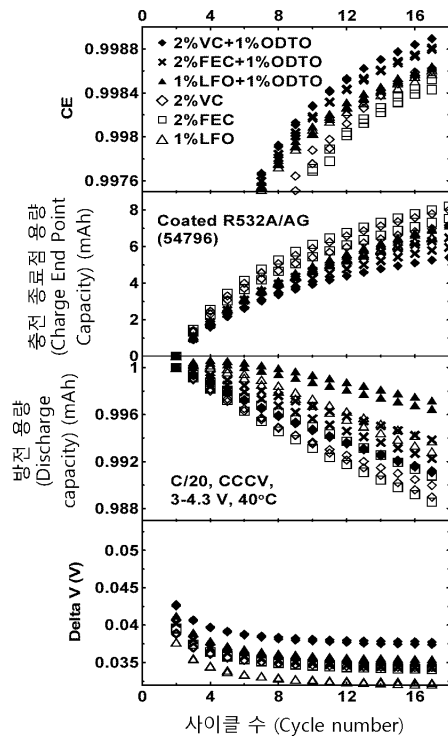
도면10c



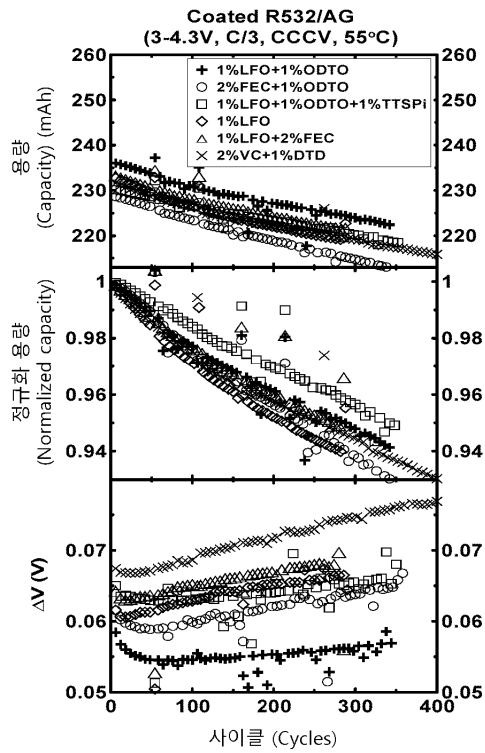
도면10d



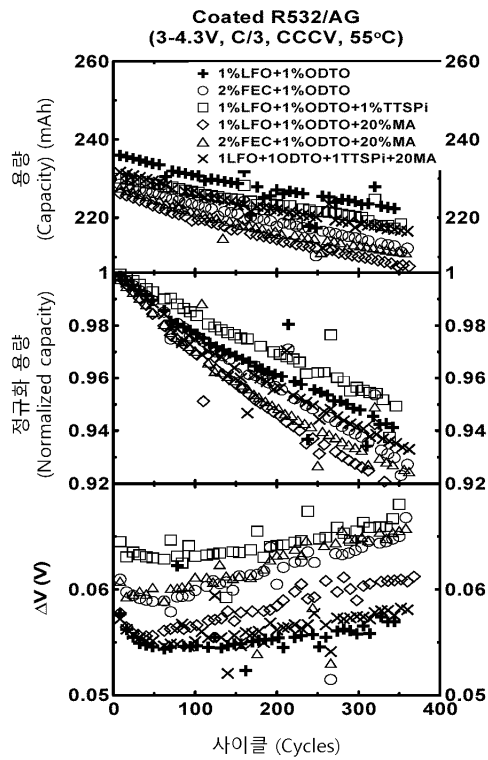
도면10e



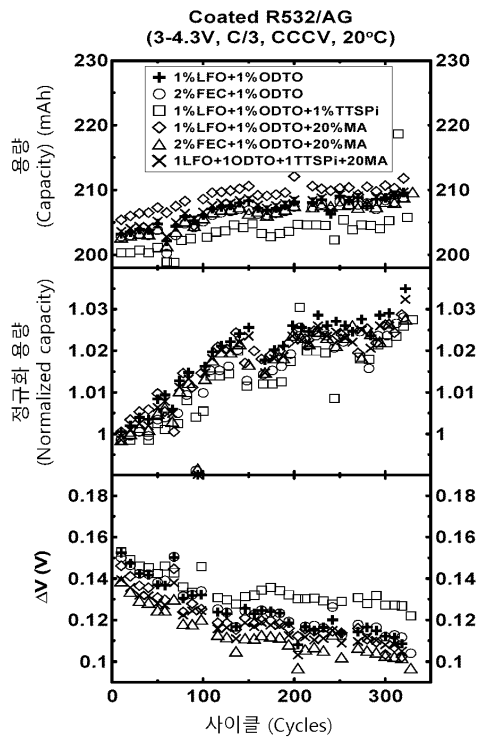
도면10f



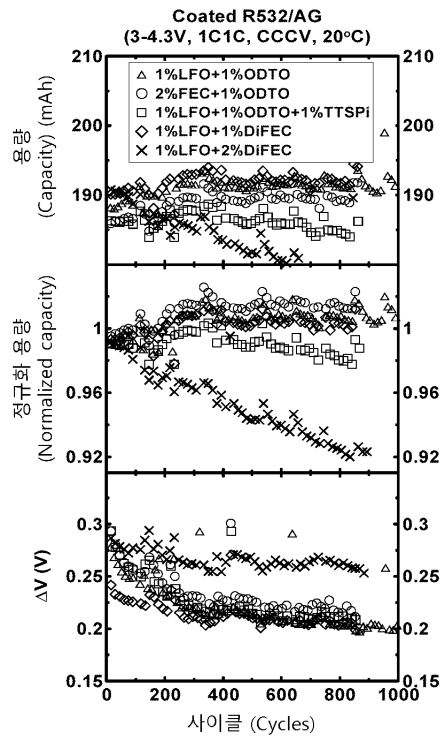
도면10g



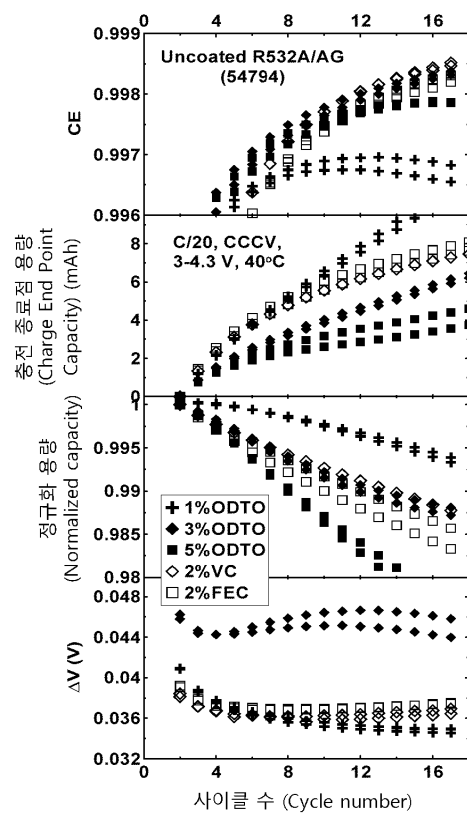
도면10h



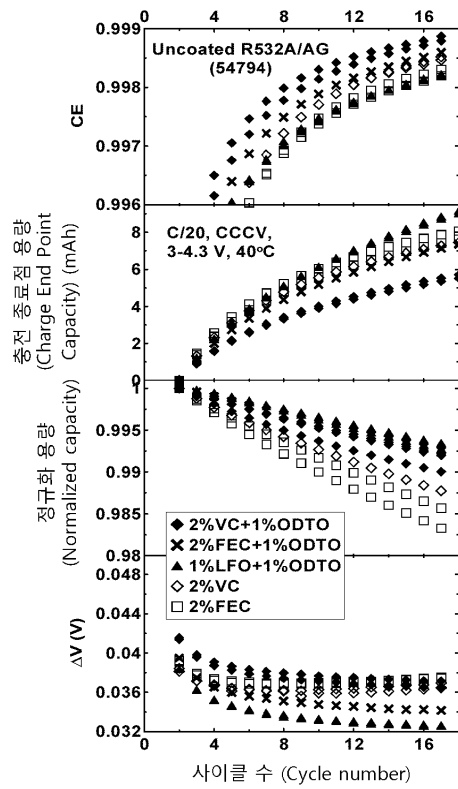
도면10i



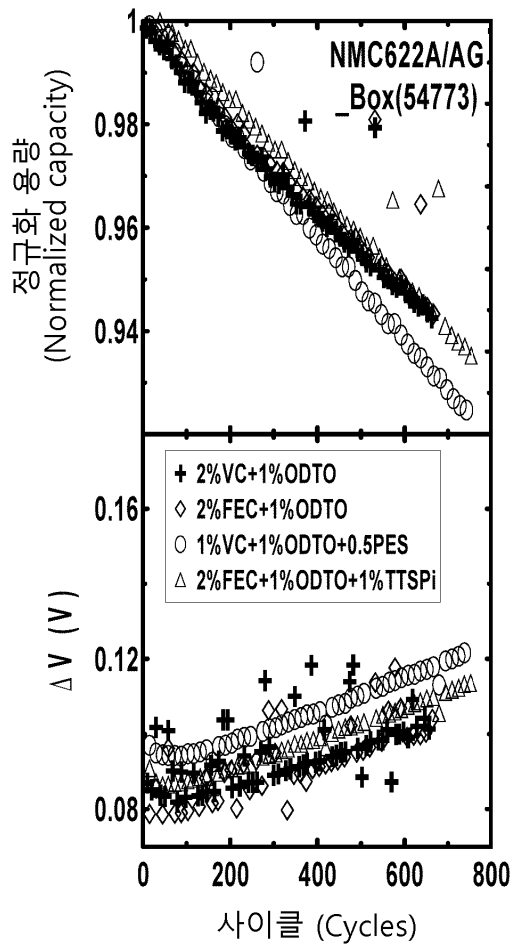
도면10j



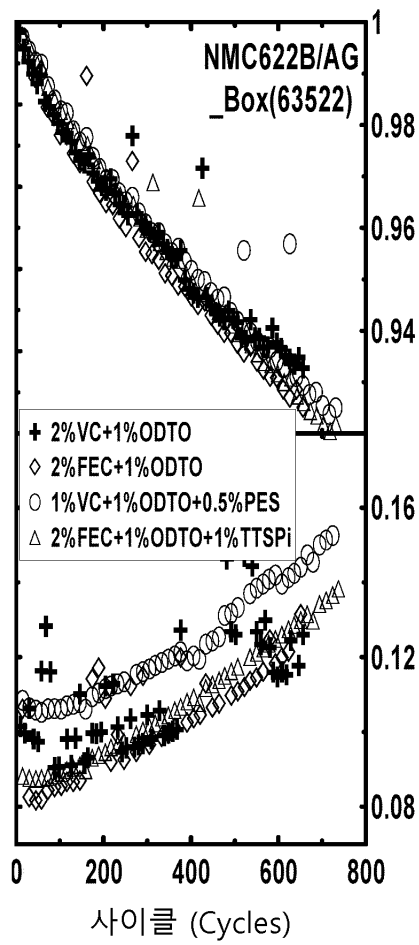
도면10k



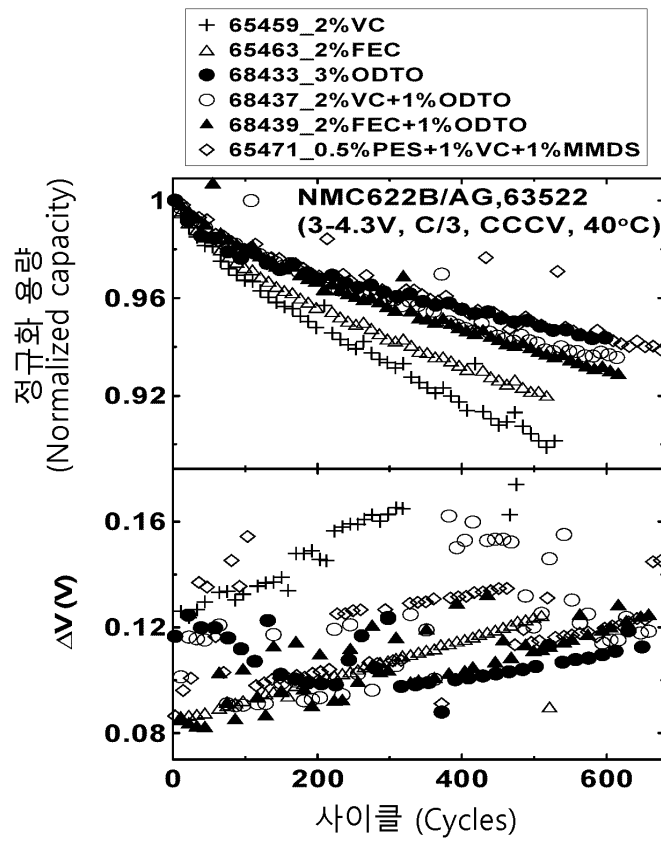
도면101



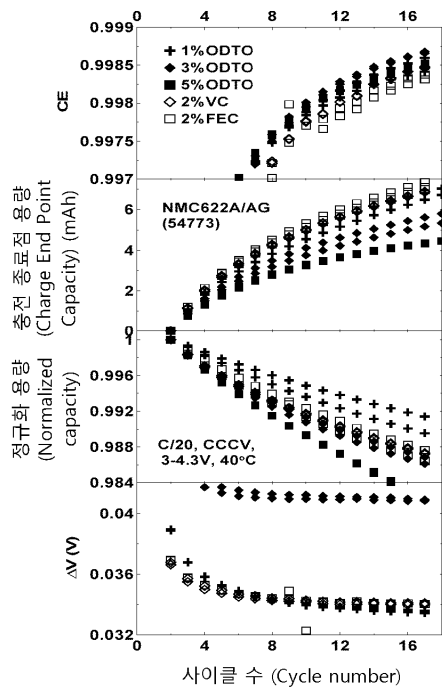
도면 10m



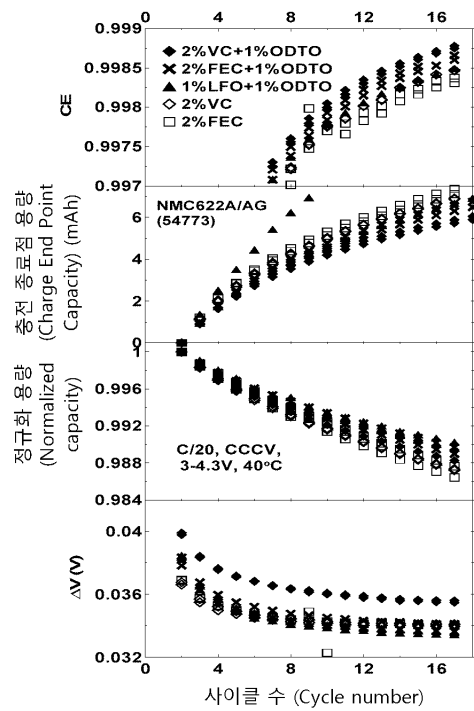
도면10n



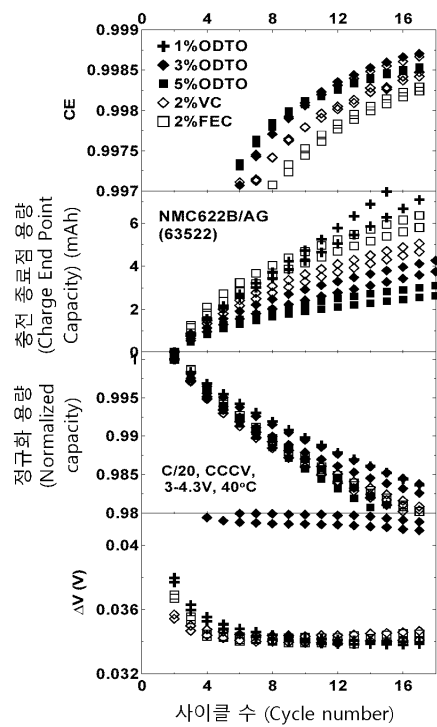
도면10o



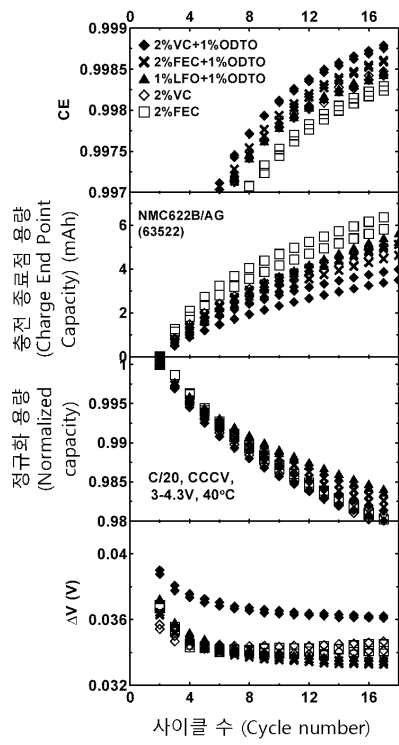
도면10p



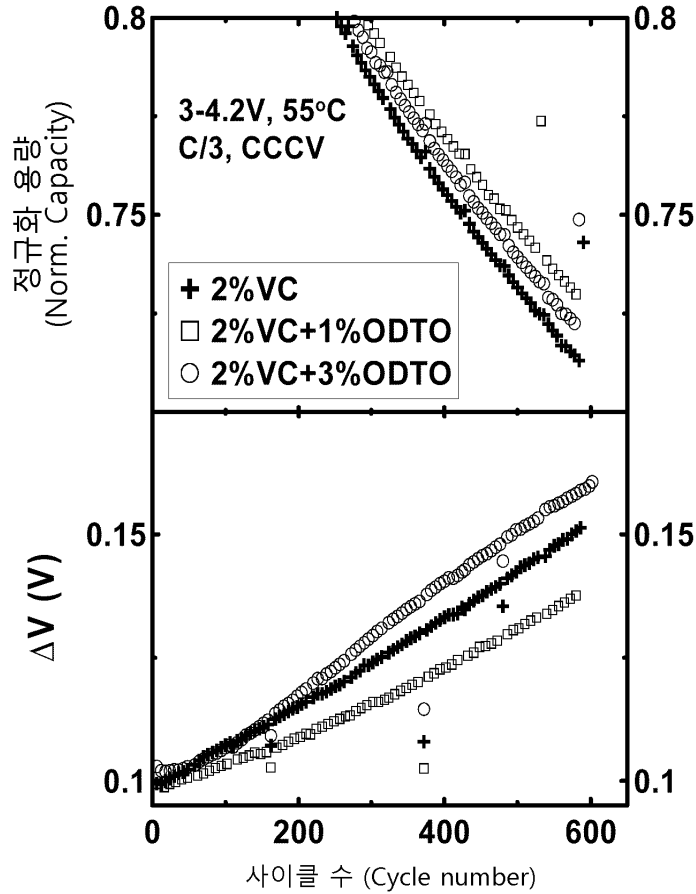
도면10q



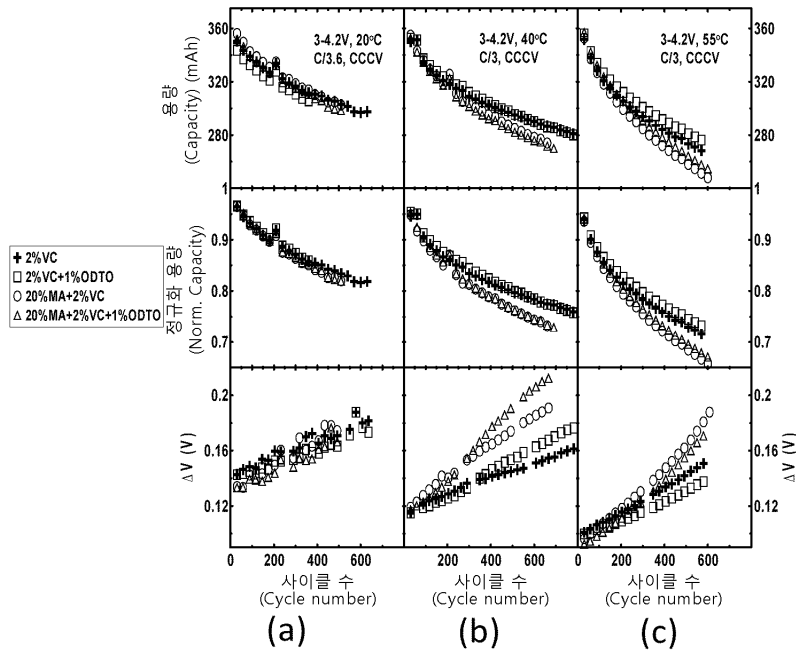
도면10r



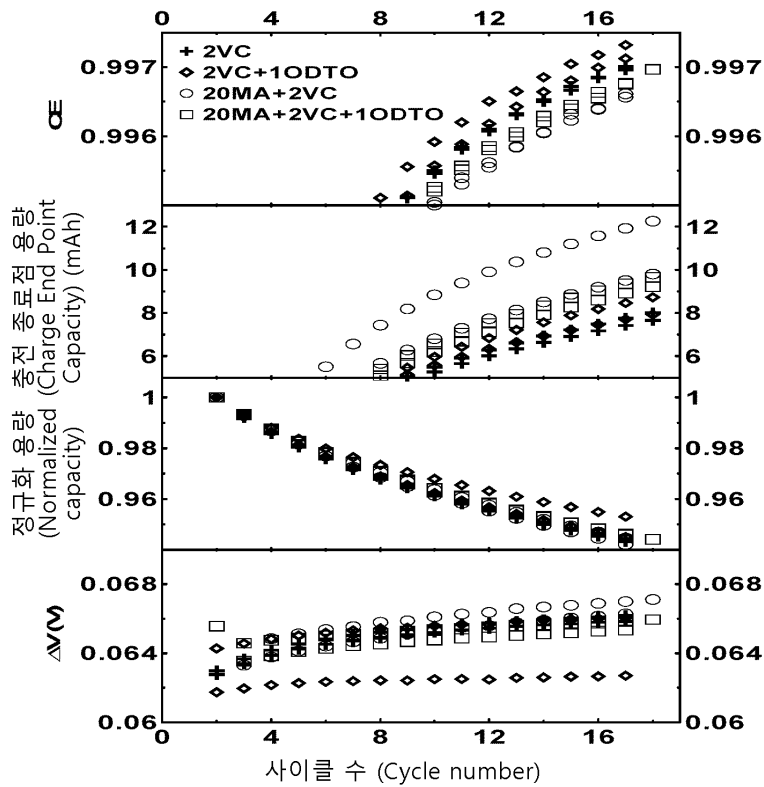
도면10s



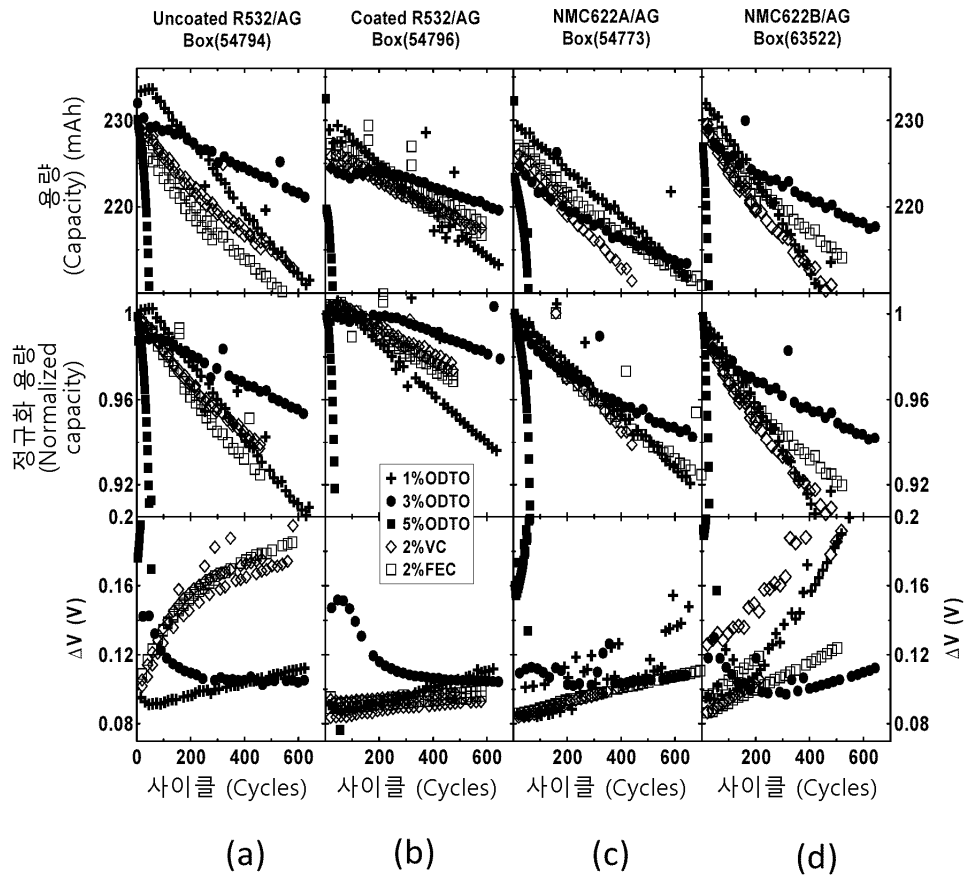
도면10t



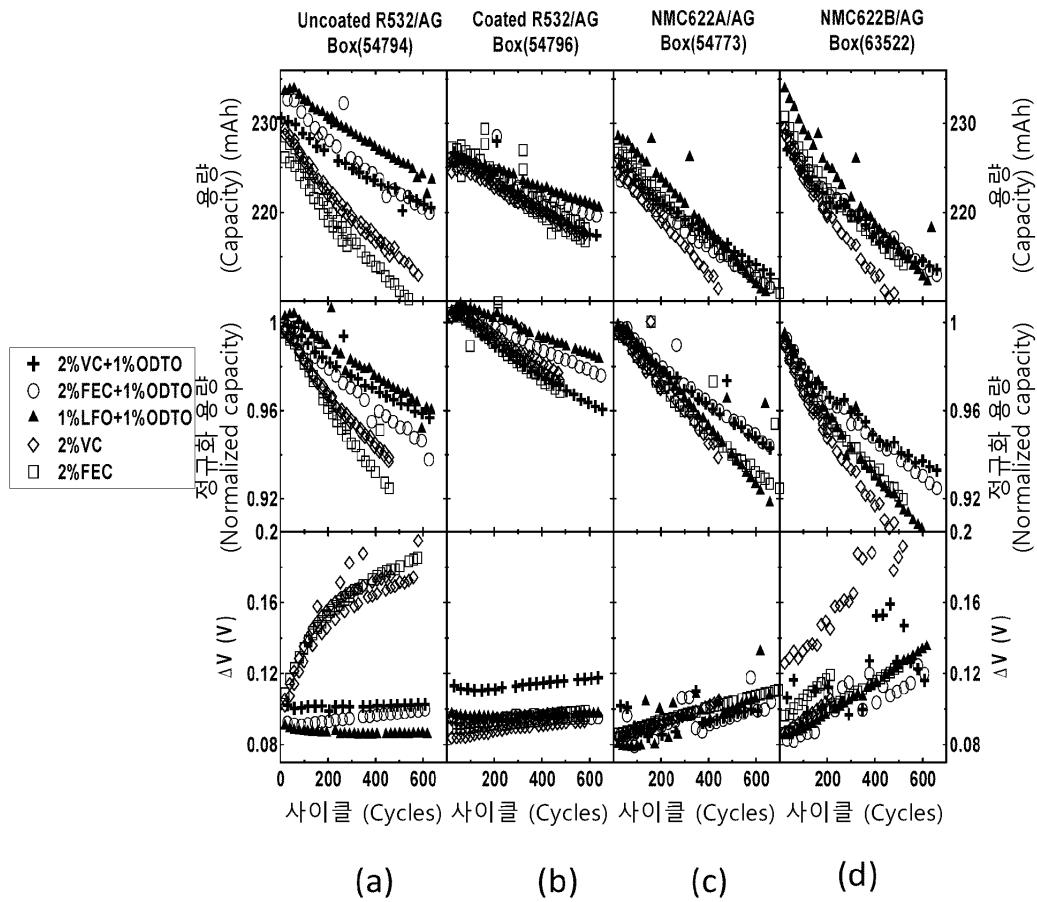
도면10u



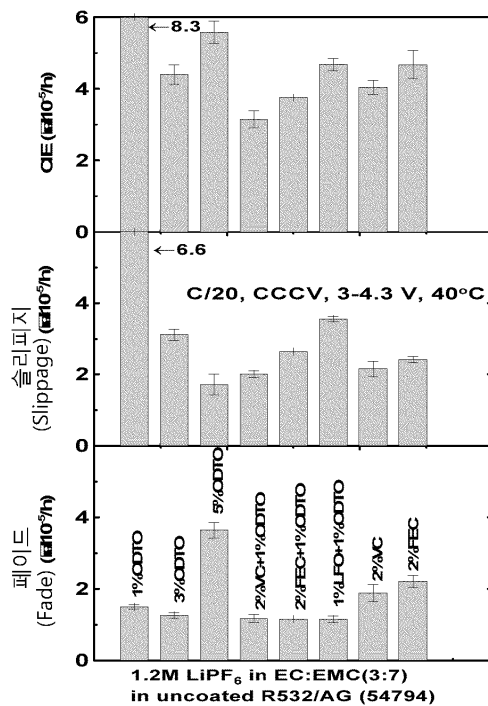
도면10v



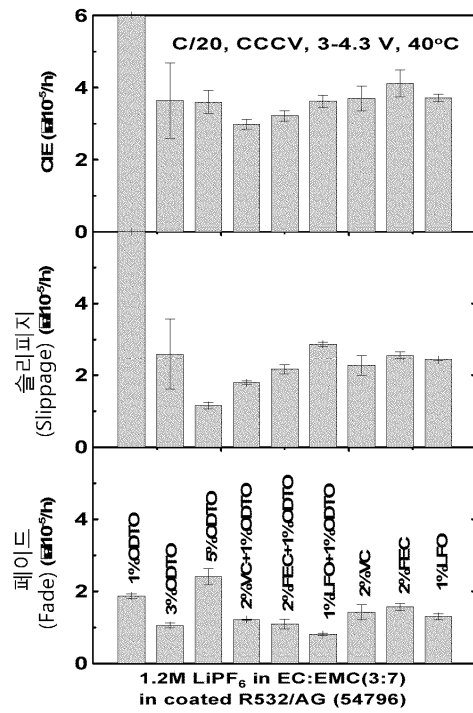
도면10w



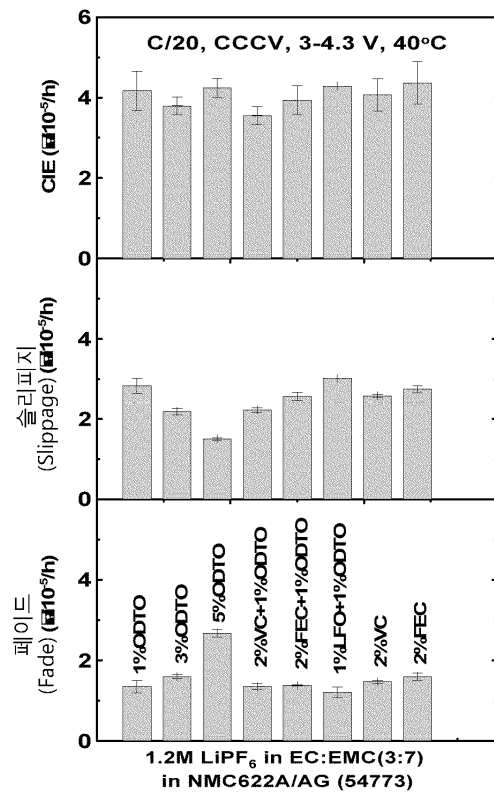
도면11



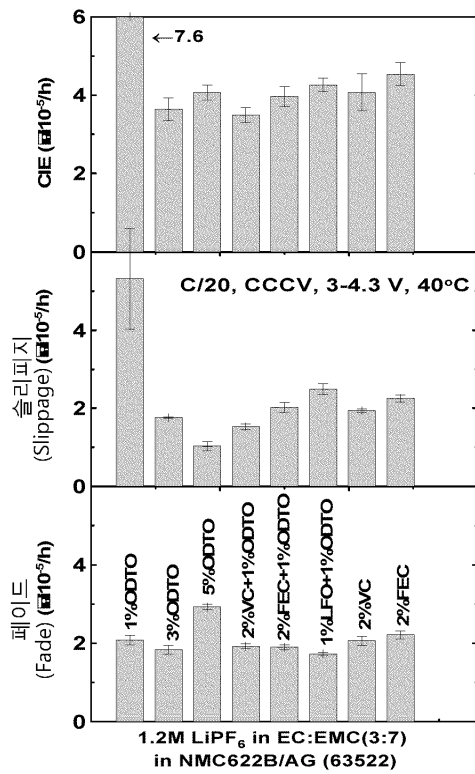
도면12



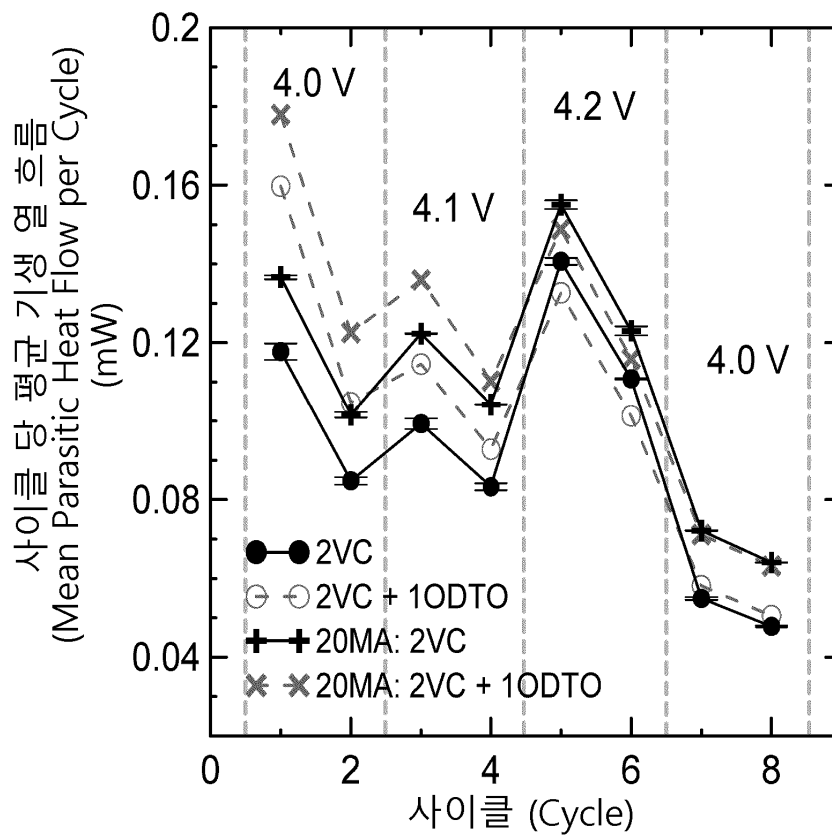
도면13



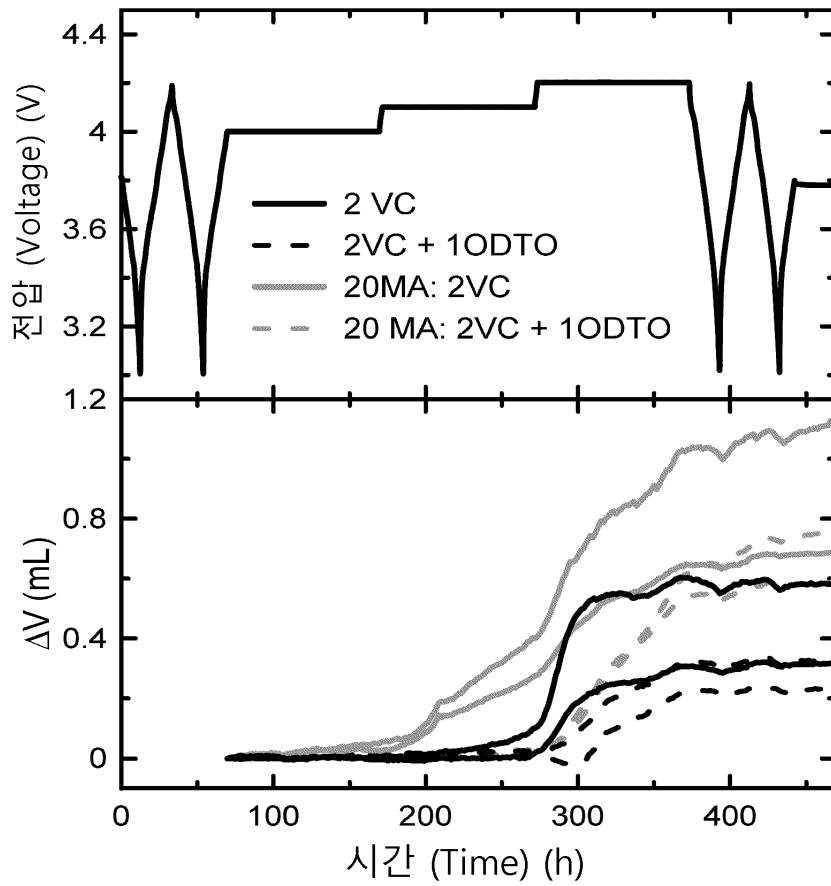
도면14



도면15



도면16



도면17

