



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0020226
(43) 공개일자 2018년02월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7001644</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년06월14일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년01월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/063553</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/207017
국제공개일자 2016년12월29일</p> <p>(30) 우선권주장
15173159.3 2015년06월22일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라쎄 38</p> <p>(72) 발명자
체스누 프레데릭 프란스와즈
독일 68789 세인트 레온-로트 슈스트라쎄 20
멘데즈 아구텔로 마누엘 알레잔드로
독일 55130 마인츠 빌헬름-테오도르-로엠헤르트 스트라쎄 8베
슈미트 미하엘
독일 64665 알스바흐-헨라인 암 알텐 넥카르베트 44</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 임피던스 증가를 낮춘 리튬-이온 전지 전해질

(57) 요약

(A) 하나 이상의 애노드 활성 재료를 포함하는 애노드, (B) Ni를 함유하는 하나 이상의 캐소드 활성 재료를 포함하는 캐소드, 및 (C) 전해질 조성물로서 (i) 하나 이상의 반양성자성 유기 용매; (ii) 하나 이상의 리튬 이온 함유 전도성 염; (iii) $\text{CF}_3\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$; 및 (iv) 임의적으로 하나 이상의 첨가제를 함유하는 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 셀.

(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 하나 이상의 애노드 활성 재료를 포함하는 애노드,
 (B) Ni를 함유하는 하나 이상의 캐소드 활성 재료를 포함하는 캐소드, 및
 (C) 전해질 조성물로서,
 (i) 하나 이상의 반양성자성 유기 용매;
 (ii) 하나 이상의 리튬 이온 함유 전도성 염;
 (iii) $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$; 및
 (iv) 임의적으로, 하나 이상의 첨가제
 를 함유하는 전해질 조성물
 을 포함하는 전기화학 셀.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 전해질 조성물(C)은 전해질 조성물의 총 부피를 기준으로 1 내지 60 부피%의 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 를 함유하는,
 전기화학 셀.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 캐소드 활성 재료는 캐소드 활성 재료에 존재하는 전이금속의 총량을 기준으로 10 몰% 이상의 Ni를 함유하는,
 전기화학 셀.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 캐소드 활성 재료는 캐소드 활성 재료에 존재하는 전이금속의 총량을 기준으로 50 몰% 이상의 Ni를 함유하는,
 전기화학 셀.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 캐소드 활성 재료는 Ni과 다른 하나 이상의 전이금속을 함유하는, 전기화학 셀.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 캐소드 활성 재료는 Mn, Ni, 및 Co를 함유하는, 전기화학 셀.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
 캐소드 활성 재료는, 하기 화학식 (IIa)의 층 구조의 전이금속 옥사이드로부터 선택되는, 전기화학 셀:



상기 식에서,

d1은 0 내지 0.3이고;

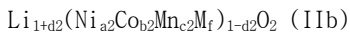
a1, b1, 및 c1은 같거나 다를 수 있고 독립적으로 0 내지 0.9이고, 이때 $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고;

$-0.1 \leq e \leq 0.1$ 이다.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

캐소드 활성 재료는, 하기 화학식 (IIb)의 층 구조의 전이금속 옥사이드로부터 선택되는, 전기화학 셀:



상기 식에서,

d2는 0 내지 0.2 범위이고;

a2는 0.2 내지 0.9 범위이고;

b2는 0 내지 0.35 범위이고;

c2는 0.1 내지 0.7 범위이고;

f는 0 내지 0.2 범위이고;

이때 $a2 + b2 + c2 + f = 1$ 이고;

M은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상이다.

청구항 9

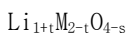
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

캐소드 활성 재료는 Ni, Co, 및 Al의 리튬 삽입성(intercalating) 혼합 산화물로부터 선택되는, 전기화학 셀.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

캐소드 활성 재료는 하기 화학식을 갖는 망간-함유 스피넬로부터 선택되는, 전기화학 셀:



상기 식에서,

s는 0 내지 0.4이고;

t는 0 내지 0.4이고;

M은 Mn 및 Ni, 및 임의적으로 Co이다.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

반양성자성 유기 용매(i)는 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 다이-C₁-C₁₀-알킬에터, 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터 및 폴리에터, 환형 에터, 환형 및 비환형 아세탈 및 케탈, 오르토카복실산 에스터, 카복실산의 환형 및 비환형 에스터 및 다이에스터, 환형 및 비환형 설폰, 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 전기화학 셀.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

반양성자성 유기 용매(i)는 환형 및 비환형 유기 카보네이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 전기화학 셀.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서,

전해질 조성물이, 막 형성 첨가제, 난연제, 과충전(overcharging) 첨가제, 습윤제, HF 및/또는 H₂O 스캐빈저, LiPF₆ 염용 안정제, 이온 구제(ionic salvation) 향상제, 부식 억제제, 및 겔화제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제(iv)를 함유하는, 전기화학 셀.

청구항 14

하나 이상의 전이금속을 함유하는 캐소드 활성 재료를 포함하는 전기화학 셀의 전해질 조성물 내 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H의, 상기 전해질 조성물 내 상기 하나 이상의 전이금속의 용해를 감소시키기 위한 용도.

청구항 15

전기화학 셀의 전해질 조성물 내 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H의, 상기 전기화학 셀의 임피던스 증가(impedance build-up)를 저하시키는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전해질 조성물에 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H를 포함하는 고 전압 또는 고 에너지 전기화학 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 에너지를 저장하는 것은 여전히 증가하는 관심 대상이다. 전기 에너지의 효율적인 저장은 전기 에너지가 유리할 때 생성되고 필요할 때 사용되도록 할 수 있다. 2차 전기화학 셀은 가역적으로 화학 에너지를 전기 에너지로 및 그 반대로 변환하기 때문에(재충전 가능성) 이러한 목적에 적합하다. 2차 리튬 전지는, 리튬 이온의 작은 원자량으로 인해 높은 에너지 밀도와 비에너지를 제공하고, 다른 전지 시스템과 비교하여 높은 전지 전압(일반적으로 3 내지 4 볼트)을 얻을 수 있기 때문에 에너지 저장용으로 특히 주목된다. 이러한 이유로, 이들 시스템은 휴대전화, 노트북, 미니-카메라 등과 같은 많은 휴대용 전자 기기의 전원으로 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지와 같은 2차 리튬 전지에는 일반적으로 유기 카보네이트, 에터, 에스터 및 이온성 액체와 같은 비수성 용매(non-aqueous solvent)를 함유하는 전해질 조성물이 사용된다. 일반적으로, 전해질 조성물은 단 하나의 용매만을 함유하는 것이 아니라, 서로 다른 유기 반양성자성 용매와 하나 이상의 LiPF₆과 같은 전도성 염을 혼합한 용매 혼합물을 함유한다. 예를 들어 SEI 첨가제, 난연성 첨가제, 물 스캐빈저, 과충전(overcharge) 보호 첨가제 등과 같은 화합물을 전해질 조성물에 추가하고/하거나 어떤 용매 또는 용매 조성물을 선택하는 방법으로 전해질 조성물을 변형하여 2차 리튬 전지의 성질과 성능을 향상시키기 위해 많은 노력을 기울였고 여전히 기울이고 있다.

[0004] JP 3807459 B2는, 부분적으로 할로젠화된 에터를 함유하는 리튬 2차 전지용 비수성 전해질 용액을 개시하였으며, 여기서 에터 내 할로젠 대 수소의 비율이 1 이상이어야 한다. 할로젠 함량으로 인해 전해질 조성물은 잘 타지 않고 산화 분해에 대하여 안정되며 다른 전해질과 상용성이다.

[0005] US 5,795,677은, 할로젠화된 에터로부터 선택된 용매, 할로젠화된 에터의 용해도를 증가시키는 화합물 및 리튬 염을 함유하는 비수성 전해질 조성물을 기재하고 있다. 이와 같은 전해질 조성물로 구성된 리튬 2차 전지는 개선된 사이클 수명과 저온 용량 및 특히 우수한 고속 용량을 갖게 된다.

[0006] 지난 몇 년 동안, 예컨대 소위 HE-NCM, HV-스피넬 또는 감람석(olivine) 구조의 리튬 코발트 인산염과 같이, 보다 높은 전압(4.2V 이상) 및/또는 높은 에너지 밀도의 리튬 이온 전지를 제조할 수 있는 새로운 캐소드 활성 재료가 개발되었다. 이러한 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 셀의 작업 조건은 더욱 엄격하며, 전해질 조성물은

이러한 전기화학 셀의 요구사항을 충족시키도록 조정되어야 한다. 전해질 분해에 직접적으로 연관되고 거의 고려되지 않은, 전기화학 셀의 사이클링 중 발생하는 하나의 효과는 임피던스 증가(impedance build-up)이다. 전기화학 셀의 임피던스 증가는 전기화학 셀에 의해 전달된 에너지의 감소를 야기한다. 임피던스 증가는 고전압에 사용되는 전기화학 셀에서 더 명백하다. 특히 전이금속을 함유하는 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 셀의 다른 문제는 전이금속의 용해이다. 전이금속 이온은 전해질 조성물에 용해되고 셀의 애노드로 이동하여, 여기에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 전이금속 이온은 캐소드에 대해 비가역적으로 손실된다.

발명의 내용

- [0007] 사이클링 동안 없거나 단지 적은 임피던스 증가를 보이고 캐소드 활성 재료에 포함된 전이금속의 적은 전이금속 용해를 보이는 전기화학 셀을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.
- [0008] 상기 목적은,
- [0009] (A) 하나 이상의 애노드 활성 재료를 포함하는 애노드,
- [0010] (B) Ni를 포함하는 하나 이상의 캐소드 활성 재료를 포함하는 캐소드, 및
- [0011] (C) 전해질 조성물로서,
- [0012] (i) 하나 이상의 반양성자성 유기 용매;
- [0013] (ii) 하나 이상의 리튬 이온 함유 전도성 염;
- [0014] (iii) $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$; 및
- [0015] (iv) 임의적으로, 하나 이상의 첨가제
- [0016] 를 함유하는 전해질 조성물
- [0017] 을 포함하는 전기화학 셀에 의해 달성된다.
- [0018] 상기 목적은 또한, 캐소드 활성 재료에 함유된 전이금속의 용해를 줄이고 전기화학 셀 내 임피던스 증가를 낮추기 위한 전기화학 셀 용 전해질 조성물 내 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 사용에 의해 달성된다.
- [0019] 전기화학 셀 용 전해질 조성물 내 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 사용은, 캐소드 활성 재료로서 전이금속 옥사이드와 감람석(olivine) 구조의 전이금속 인산염을 포함하는 전기화학 셀의 임피던스 증가의 감소와 금속 용해 감소를 제공한다. $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 는 다른 불소화 에터보다 Ni의 용해 감소에 더 적합하다. 전해질 조성물에 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 를 포함하는 전기화학 셀은, 적은 임피던스 증가와 캐소드 활성 재료에 함유된 전이금속의 용해 감소를 보인다. 이는 또한 적은 커패시티 감소(capacity fading)를 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 전해질 EL4 (실시에 10), EL5 (실시에 11) 및 EL6 (실시에 12)를 사용한 HE-NCM+1%C/흑연 풀 셀의 25°C에서의, 비 방전 용량 대 사이클 수를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 일 태양은
- [0022] (i) 하나 이상의 반양성자성 유기 용매;
- [0023] (ii) 하나 이상의 리튬 이온 함유 전도성 염;
- [0024] (iii) $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$; 및
- [0025] (iv) 임의적으로, 하나 이상의 첨가제
- [0026] 를 함유하는 전해질 조성물(C)을 포함하는 상기 정의된 전기화학 셀에 관한 것이다.
- [0027] 전해질 조성물(C)은 성분 (i)로 지칭된 하나 이상의 반양성자성 유기 용매를 함유한다. 바람직하게는, 상기 전해질 조성물은 2종 이상의 반양성자성 유기 용매를 함유한다. 일 실시양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 10종

이하의 반양성자성 유기 용매를 함유할 수 있다.

- [0028] 상기 하나 이상의 반양성자성 유기 용매는, 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 다이-C₁-C₁₀-알킬에터, 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터 및 폴리에터, 환형 에터, 환형 및 비환형 아세탈 및 케탈, 오르토카복실산 에스터, 카복실산의 환형 및 비환형 에스터, 환형 및 비환형 설폰 및 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴로부터 선택될 수 있다.
- [0029] 바람직하게는 상기 하나 이상의 반양성자성 유기 용매는 환형 및 비환형 카보네이트, 다이-C₁-C₁₀-알킬에터, 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터 및 폴리에터, 환형 및 비환형 아세탈 및 케탈 및 카복실산의 환형 및 비환형 에스터로부터 선택되고, 더 바람직한 상기 전해질 조성물은 환형 및 비환형 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 반양성자성 유기 용매를 함유하고, 가장 바람직한 상기 전해질 조성물은 환형 및 비환형 카보네이트로부터 선택된 2개 이상의 반양성자성 유기 용매를 함유하고, 특히 바람직한 상기 전해질 조성물은 환형 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 반양성자성 유기 용매 및 비환형 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 반양성자성 유기 용매를 함유한다.
- [0030] 상기 반양성자성 유기 용매는 부분적으로 할로겐화될 수 있는데, 예를 들어 부분적으로 불소화되거나, 부분적으로 염소화되거나, 부분적으로 브롬화될 수 있고 바람직하게는 부분적으로 불소화될 수 있다. "부분적으로 할로겐화됨"은 각각의 분자의 하나 이상의 H가 할로겐 원자에 의해, 예를 들면, F, Cl 또는 Br에 의해 치환되는 것을 의미한다. F에 의한 치환이 바람직하다. 하나 이상의 용매는 부분적으로 할로겐화된 및 비-할로겐화된 반양성자성 유기 용매로부터 선택될 수 있어, 상기 전해질 조성물은 부분적으로 할로겐화된 및 비-할로겐화된 반양성자성 유기 용매의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0031] 환형 카보네이트의 예는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)이고, 이때 하나 이상의 H는 F 및/또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기로 치환될 수 있다(즉, 4-메틸 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 및 시스- 및 트랜스-다이플루오로에틸렌 카보네이트). 바람직한 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트이고, 더 바람직하게는 에틸렌 카보네이트 및 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 특히 모노플루오로에틸렌 카보네이트이다.
- [0032] 비환형 카보네이트의 예는 다이-C₁-C₁₀-알킬카보네이트이고, 여기서 각 알킬기는 서로 독립적으로 선택되며, 바람직한 것들은 다이-C₁-C₄-알킬카보네이트이다. 이의 예는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 다이메틸 카보네이트(DMC), 및 메틸프로필 카보네이트이다. 바람직한 비환형 카보네이트는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 다이메틸 카보네이트(DMC)이다.
- [0033] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 중량비로 비환형 유기 카보네이트 및 환형 유기 카보네이트혼합물을 함유한다.
- [0034] 본 발명에 따르면 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 각 알킬기는 서로 독립적으로 선택된다. 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 예는 다이메틸에터, 에틸메틸에터, 다이에틸에터, 메틸프로필에터, 다이이소프로필에터, 및 다이-n-부틸에터이다.
- [0035] 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터의 예는 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 다이글리콜(다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터), 트라이글리콜(트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터), 테트라글리콜(테트라에틸렌글리콜 다이메틸 에터) 및 다이에틸렌글리콜다이에틸에터이다.
- [0036] 적합한 폴리에터의 예는 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글리콜 및 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은 공중합된 형태로 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글리콜을 20 몰% 이하까지 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 다이메틸- 또는 다이에틸-말단 캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 분자량(M_w) 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 400 g/몰 이상일 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 분자량(M_w) 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 5,000,000 g/몰 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/몰 이하일 수 있다.
- [0037] 환형 에터의 예는 1,4-다이옥산, 테트라하이드로푸란, 및 2-메틸테트라하이드로푸란과 같은 그들의 유도체들이다.
- [0038] 비환형 아세탈의 예는 1,1-다이메톡시메탄 및 1,1-다이에톡시메탄이다. 환형 아세탈의 예는 1,3-다이옥산, 1,3-

다이옥솔란, 및 메틸 다이옥솔란과 같은 그들의 유도체들이다.

- [0039] 비환형 오르토카복실산 에스터의 예는 트라이-C₁-C₄ 알콕시 메탄, 특히 트라이메톡시메탄 및 트라이에톡시메탄이다. 적합한 환형 오르토카복실산 에스터의 예는 1,4-다이메틸-3,5,8-트라이옥시바이사이클로[2.2.2]옥탄 및 4-에틸-1-메틸-3,5,8-트라이옥시바이사이클로[2.2.2]옥탄이다.
- [0040] 카복실산의 비환형 에스터의 예는 에틸 및 메틸 포르메이트, 에틸 및 메틸 아세테이트, 에틸 및 메틸 프로피오네이트(propionate), 및 에틸 및 메틸 부탄오에이트, 및 1,3-다이메틸 프로판다이오에이트와 같은 다이카복실산의 에스터이다. 카복실산의 환형 에스터(락톤)의 예는 γ -부티로락톤이다.
- [0041] 환형 및 비환형 설펜의 예는 에틸 메틸 설펜, 다이메틸 설펜, 및 테트라하이드로티오펜-S,S-다이옥사이드(설폰)이다.
- [0042] 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴의 예는 아디포니트릴, 숙시노니트릴(succinonitrile), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 및 부티로니트릴이다.
- [0043] 바람직한 전해질 조성물은 모노플루오로에틸렌 카보네이트를 함유한다. 더 바람직한 상기 전해질 조성물은 모노플루오로에틸렌 카보네이트와 하나 이상의 비환형 카보네이트, 예를 들어 다이에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 또는 다이메틸 카보네이트의 조합을 함유한다. 예를 들어, 상기 전해질 조성물은 모노플루오로에틸렌 카보네이트 및 하나 이상의 비환형 카보네이트 예컨대 다이에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 또는 다이에틸 카보네이트를 함유한다.
- [0044] 상기 전해질 조성물은, 전해질 조성물의 총 부피를 기준으로 30 부피% 이상, 더 바람직하게는 40 부피% 이상, 및 가장 바람직하게 50 부피% 이상의 하나 이상의 반양성자성 유기 용매(i)를 함유한다.
- [0045] 본 발명의 전해질 조성물(C)은 하나 이상의 전도성 염(성분 (ii)로 지칭됨)을 함유한다. 상기 전해질 조성물은, 전기화학 셀에서 일어나는 전기화학 반응에 참여하는 이온을 이송하는 매질의 기능을 한다. 상기 전도성 염(들)은 통상적으로 용매화되거나 녹은 상태로 전해질에 존재한다. 액체 또는 겔 전해질 조성물에서 상기 전도성 염은 통상적으로 상기 반양성자성 유기 용매(들)에 용매화된다. 바람직하게는 상기 전도성 염은 리튬 염이다. 더 바람직한 상기 전도성 염은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [0046] - $\text{Li}[\text{F}_{6-x}\text{P}(\text{C}_y\text{F}_{2y+1})_x]$ (여기서, x는 0 내지 6 범위의 정수이고, y는 1 내지 20 범위의 정수이다);
- [0047] - $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_2(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})_2]$ (여기서, 각각의 R^{I} 는 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I, C₁-C₄ 알킬, C₂-C₄ 알켄일 및 C₂-C₄ 알킨일, OC₁-C₄알킬, OC₂-C₄ 알켄일, 및 OC₂-C₄ 알킨일로부터 선택되고, 이때 알킬, 알켄일 및 알킨일은 하나 이상의 OR^{III}으로 치환될 수 있고, 상기 R^{III}은 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알켄일 및 C₂-C₆ 알킨일로부터 선택되고, (OR^{II}O)는 1,2- 또는 1,3-다이올, 1,2- 또는 1,3-다이카복실산, 또는 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복실산으로부터 유도된 2가 기이고, 이때 상기 2가 기는 상기 2개의 산소 원자를 통해 중심 B-원자와 함께 5- 또는 6-원(membered) 사이클을 형성한다);
- [0048] - LiClO_4 ; LiAsF_6 ; LiCF_3SO_3 ; Li_2SiF_6 ; LiSbF_6 ; LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$, 리튬 테트라플루오로(옥살레이트) 포스페이트; 리튬 옥살레이트; 및
- [0049] - 화학식 $\text{Li}[\text{Z}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m]$ 의 염(여기서, Z가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우 m은 1이고, Z가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우 m은 2이고, Z가 탄소 및 규소로부터 선택되는 경우 m은 3이고, n은 1 내지 20의 범위의 정수이다).
- [0050] 2가 기(OR^{II}O)를 유도하는 적합한 1,2- 및 1,3-다이올은 지방족 또는 방향족일 수 있고, 예를 들면, 1,2-다이하이드록시벤젠, 프로판-1,2-다이올, 부탄-1,2-다이올, 프로판-1,3-다이올, 부탄-1,3-다이올, 사이클로헥실-트랜스-1,2-다이올 및 나프탈렌-2,3-다이올로부터 선택될 수 있고, 이는 임의적으로 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선행 또는 분지형 비불소화된, 부분적으로 불소화된 또는 완전히 불소화된 C₁-C₄ 알킬 기로 치환된다. 상기 1,2- 또는 1,3-다이올의 예는 1,1,2,2-테트라(트라이플루오로메틸)-1,2-에탄 다이올이다.
- [0051] "완전히 불소화된 C₁-C₄ 알킬 기"는 알킬 기의 모든 H-원자가 F로 치환되는 것을 의미한다.

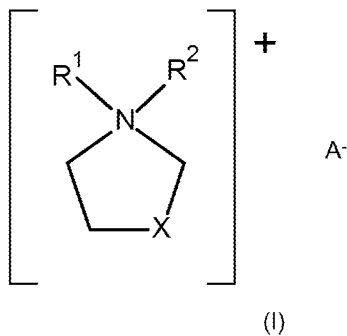
- [0052] 2가 기($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)를 유도하는 적합한 1,2- 또는 1,3-다리카복실산은 지방족 또는 방향족일 수 있고, 예를 들면, 옥살산, 말론산(프로판-1,3-다리카복실산), 프탈산 또는 이소프탈산일 수 있고, 바람직하게는 옥살산이다. 1,2- 또는 1,3-다리카복실산은 임의적으로, 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선형 또는 분지형 비불소화된, 부분적으로 불소화된 또는 완전히 불소화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 치환된다.
- [0053] 2가 기($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)를 유도하는 적합한 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복실산은 지방족 또는 방향족일 수 있고, 예를 들면, 살리실산, 테트라하이드로 살리실산, 말산 및 2-하이드록시 아세트산일 수 있고, 이는 임의적으로 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선형 또는 분지형 비불소화된, 부분적으로 불소화된 또는 완전히 불소화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 치환된다. 상기 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복실산의 예는 2,2-비스(트라이플루오로메틸)-2-하이드록시-아세트산이다.
- [0054] $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_2(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})_2]$ 의 예는 LiBF_4 , 리튬 다이플루오로 옥살레이트 보레이트 및 리튬 다이옥살레이트 보레이트이다.
- [0055] 바람직하게는 상기 하나 이상의 전도성 염은 F-함유 전도성 리튬 염으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 LiPF_6 , LiBF_4 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 으로부터 선택되고, 더욱 바람직한 상기 전도성 염은 LiPF_6 및 LiBF_4 로부터 선택되고, 가장 바람직한 전도성 염은 LiPF_6 이다.
- [0056] 상기 하나 이상의 전도성 염은 통상적으로 0.1 몰/L 이상의 최소 농도로 존재하고, 바람직하게는 상기 하나 이상의 전도성 염의 농도는 전해질 조성물을 기준으로 0.5 내지 2 몰/L이다.
- [0057] 상기 전해질 조성물(C)는 전해질 조성물 내에 성분 (iii)로서 상기 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 를 함유한다. 이 에터는 상업적으로 이용 가능하다. 상기 전해질 조성물 내 상기 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 농도는, 상기 전해질 조성물의 총 부피를 기준으로 통상적으로 1 내지 60 부피% 범위이고, 바람직하게는 5 내지 50 부피%의 범위이고, 더 바람직하게는 10 내지 40 부피% 범위이다.
- [0058] 상기 전해질 조성물 내 존재하는 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 부피와 반양성자성 유기 용매(들)(i)의 총 부피의 비율은 통상적으로 1:20 내지 2:1의 범위이고, 바람직하게는 1:4 내지 1:1의 범위이다.
- [0059] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 상기 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 는, 하나 이상의 전이금속을 함유하는 캐소드 활성 재료를 포함하는 전기화학 셀을 위한 전해질 조성물에서 상기 하나 이상의 전이금속의 용해를 감소시키기 위해 및/또는 전기화학 셀용 전해질 조성물에서 전기화학 셀 내의 임피던스 증가(impedance build-up)를 저하시키기 위해 사용된다. 바람직하게는 상기 전기화학 셀은 리튬 전지이고, 더 바람직하게는 리튬 이온 전지이다. 통상적으로 상기 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 는, 전해질 조성물에 원하는 양의 상기 에터를 첨가함으로써 사용한다. 상기 플루오르화 에터 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 는 전해질 조성물의 전체 부피를 기준으로, 전형적으로 5 내지 60 부피%의 농도로, 바람직하게는 10 내지 50 부피% 범위로, 더 바람직하게는 15 내지 40 부피% 범위의 농도로 전해질 조성물 내에 사용된다.
- [0060] 상기 전해질 조성물(C)은 성분 (iv)로 지칭된 하나 이상의 첨가제(들)를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 막 형성 첨가제, 난연제, 과충전(overcharging) 보호 첨가제, 습윤제, 추가적으로 HF 및/또는 H_2O 스캐빈저, LiPF_6 염용 안정제, 이온 구제(ionic salvation) 향상제, 부식 억제제, 겔화제 등과 같은 종류의 것이다.
- [0061] 대표적인 겔화제는, 액체 전해질을 준-고체(quasi-solid) 또는 고체 전해질로 전환시키고 따라서 특히 에이징(aging) 동안 용매 유지력(solvent retention)을 향상시키고 전기화학 셀로부터의 용매의 누출을 방지하기 위해, 용매 또는 용매 혼합물을 함유하는 전해질 조성물에 첨가되는 폴리머이다. 전해질 조성물에 사용되는 폴리머의 예는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 나피온(Nafion), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리부타다이엔, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리피롤 및/또는 폴리티오펜이다.
- [0062] 난연제의 예는 유기 인 화합물, 예컨대 사이클로포스파젠, 포스포아마이드, 알킬 및/또는 아릴 삼-치환된 포스페이트, 알킬 및/또는 아릴 이- 또는 삼-치환된 포스파이트, 알킬 및/또는 아릴 이-치환된 포스포네이트, 알킬

및/또는 아릴 삼-치환된 포스핀, 및 이들의 불소화된 유도체들이다.

[0063] HF 및/또는 물 스캐빈저의 예는, 임의적으로 할로젠화된 환형 및 비환형 실릴아민, 카보다이어미드 및 이소시아네이트이다.

[0064] 과충전 보호 첨가제의 예는 사이클로헥실벤젠, o-테르피닐, p-테르페닐, 및 바이페닐 등의 것이고, 바람직하게는 사이클로헥실벤젠 및 바이페닐이다.

[0065] SEI(고체 전해질 계면) 형성 첨가제로도 불리는 막 형성 첨가제의 예는 당업자에게 알려져있다. 본 발명에 따른 SEI 형성 첨가제는, 전극상에서 분해하여 전극상에 패시베이션 층을 형성하고 전해질 조성물 및/또는 전극의 열화를 방지하는 화합물이다. 이러한 방법으로, 전지의 수명이 현저하게 연장된다. 바람직하게는 상기 SEI 형성 첨가제는 애노드상에 패시베이션 층을 형성한다. 본 발명의 내용에서 애노드는 전지의 음극으로 이해된다. 바람직하게는, 상기 애노드는 Li^+/Li 산화-환원쌍에 대해 1 볼트 이하의 환원 전위를 갖고, 예를 들어 흑연 애노드이다. 화합물이 애노드 막 형성 첨가제로서 자격을 갖추었는지 결정하기 위해, 흑연 애노드와 리튬-이온 함유 캐소드, 예를 들어 리튬 코발트 옥사이드, 및 소량, 일반적으로 전해질 조성물의 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 전해질 조성물의 0.05 내지 5 중량%의 상기 화합물을 함유하는 전해질을 포함하는 전기화학 셀이 준비될 수 있다. SEI 형성 첨가제의 예는 비닐렌 카보네이트 및 이의 유도체, 예를 들어 비닐렌 카보네이트와 메틸비닐렌 카보네이트; 불소화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 예를 들어 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 시스- 및 트랜스-다이플루오로카보네이트; 프로판 설통 및 이의 유도체; 에틸렌 설파이트 및 이의 유도체; 옥살레이트 함유 화합물, 예를 들어 리튬 옥살레이트, 옥살라토 보레이트 (다이메틸 옥살레이트, 리튬 비스 (옥살레이트) 보레이트, 리튬 다이플루오로 (옥살라토) 보레이트, 및 암모늄 비스(옥살라토) 보레이트를 포함함), 및 옥살라토 포스페이트(리튬 테트라플루오로 (옥살라토) 포스페이트를 포함함); 및 하기 식(I)의 화합물을 함유하는 이온성 화합물이다:



[0066]

상기 식에서,

[0067]

X는 CH_2 또는 NR^a 이고,

[0068]

R_1 은 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

[0069]

R_2 는 $-(\text{CH}_2)_u-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_v-\text{R}_b$ 이고, 이때 $-\text{SO}_3-$ 는 $-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2$ 또는 $-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-$ 로부터 선택되고, 바람직하게는 $-\text{SO}_3-$ 는 $-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-$ 이고, 상기 N-원자 및/또는 상기 SO_3 기에 직접적으로 결합하지 않은 상기 $-(\text{CH}_2)_u-$ 알킬렌 사슬의 하나 이상의 CH_2 기는 0로 대체될 수 있고, $-(\text{CH}_2)_u-$ 알킬렌 사슬의 두 인접한 CH_2 기는 C-C 이중결합으로 대체될 수 있고, 바람직하게는 상기 $-(\text{CH}_2)_u-$ 알킬렌 사슬은 치환되지 않고,

[0070]

u는 1 내지 8의 정수이고, 바람직하게는 u는 2, 3, 또는 4이고,

[0071]

v는 1 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 v는 0이고,

[0072]

R^a 는 C_1 내지 C_6 알킬로부터 선택되고,

[0073]

R^b 는, 하나 이상의 F를 함유할 수 있는 C_1 - C_{20} 알킬, C_2 - C_{20} 알케닐, C_2 - C_{20} 알키닐, C_6 - C_{12} 아릴, 및 C_6 - C_{24} 아랄킬로부터 선택되고, 이때 SO_3 기에 직접 결합하지 않은 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아랄킬의 하나 이상의 CH_2 기는 0

[0074]

로 대체될 수 있고, 바람직하게는 R^b는, 하나 이상의 F를 함유할 수 있는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₄ 알케닐, 및 C₂-C₄ 알키닐이고, 이때 SO₃기에 직접 결합하지 않은 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아랄킬의 하나 이상의 CH₂ 기는 O로 대체될 수 있고, R^b의 바람직한 예는 메틸, 에틸, 트라이플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, n-프로필, n-부틸, n-헥실, 에테닐, 에티닐, 알릴 또는 프로프-1-인-일을 포함하고,

[0075] A⁻ 음이온은 비스옥살라토 보레이트, 다이플루오로 (옥살라토) 보레이트, $[F_zB(C_mF_{2m+1})_{4-z}]^-$, $[F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]^-$, $[(C_mF_{2m+1})_2P(O)O]^-$, $[C_mF_{2m+1}P(O)O_2]^{2-}$, $[O-C(O)-C_mF_{2m+1}]^-$, $[O-S(O)_2-C_mF_{2m+1}]^-$, $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})_2]^-$, $[N(S(O)_2-C_mF_{2m+1})_2]^-$, $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})(S(O)_2-C_mF_{2m+1})]^-$, $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})(C(O)F)]^-$, $[N(S(O)_2-C_mF_{2m+1})(S(O)_2F)]^-$, $[N(S(O)_2F)_2]^-$, $[C(C(O)-C_mF_{2m+1})_3]^-$, $[C(S(O)_2-C_mF_{2m+1})_3]^-$ 로부터 선택되고, 이때 m은 1 내지 8의 정수, z는 1 내지 4의 정수, 및 y는 1 내지 6의 정수이다.

[0076] 바람직한 A⁻음이온은 비스옥살라토 보레이트, 다이플루오로 (옥살라토) 보레이트, $[F_3B(CF_3)]^-$, $[F_3B(C_2F_5)]^-$, $[PF_6]^-$, $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$, $[F_3P(C_3F_7)_3]^-$, $[F_3P(C_4F_9)_3]^-$, $[F_4P(C_2F_5)_2]^-$, $[F_4P(C_3F_7)_2]^-$, $[F_4P(C_4F_9)_2]^-$, $[F_5P(C_2F_5)]^-$, $[F_5P(C_3F_7)]^-$ 또는 $[F_5P(C_4F_9)]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_3F_7)_2P(O)O]^-$ 또는 $[(C_4F_9)_2P(O)O]^-$, $[C_2F_5P(O)O_2]^{2-}$, $[C_3F_7P(O)O_2]^{2-}$, $[C_4F_9P(O)O_2]^{2-}$, $[O-C(O)CF_3]^-$, $[O-C(O)C_2F_5]^-$, $[O-C(O)C_4F_9]^-$, $[O-S(O)_2CF_3]^-$, $[O-S(O)_2C_2F_5]^-$, $[N(C(O)C_2F_5)_2]^-$, $[N(C(O)CF_3)_2]^-$, $[N(S(O)_2CF_3)_2]^-$, $[N(S(O)_2C_2F_5)_2]^-$, $[N(S(O)_2C_3F_7)_2]^-$, $[N(S(O)_2CF_3)(S(O)_2C_2F_5)]^-$, $[N(S(O)_2C_4F_9)_2]^-$, $[N(C(O)CF_3)(S(O)_2CF_3)]^-$, $[N(C(O)C_2F_5)(S(O)_2CF_3)]^-$ 또는 $[N(C(O)CF_3)(S(O)_2C_4F_9)]^-$, $[N(C(O)CF_3)(C(O)F)]^-$, $[N(C(O)C_2F_5)(C(O)F)]^-$, $[N(C(O)C_3F_7)(C(O)F)]^-$, $[N(S(O)_2CF_3)(S(O)_2F)]^-$, $[N(S(O)_2C_2F_5)(S(O)_2F)]^-$, $[N(S(O)_2C_4F_9)(S(O)_2F)]^-$, $[C(C(O)CF_3)_3]^-$, $[C(C(O)C_2F_5)_3]^-$ 또는 $[C(C(O)C_3F_7)_3]^-$, $[C(S(O)_2CF_3)_3]^-$, $[C(S(O)_2C_2F_5)_3]^-$, 및 $[C(S(O)_2C_4F_9)_3]^-$ 로부터 선택된다.

[0077] 더 바람직한 상기 A⁻ 음이온은 비스옥살라토 보레이트, 다이플루오로 (옥살라토) 보레이트, $CF_3SO_3^-$, 및 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 로부터 선택된다.

[0078] 화학식 (I)의 화합물은 WO 2013/026854 A1에 기재되어 있다.

[0079] 바람직한 SEI-형성 첨가제는 옥살라토 보레이트, 불소화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 비닐렌 카보네이트 및 이의 유도체, 및 화학식 (I)의 화합물이다. 더욱 바람직하게는 리튬 비스(옥살라토)보레이트 (LiBOB), 비닐렌 카보네이트, 모노플루오로 에틸렌 카보네이트, 및 화학식 (I)의 화합물이고, 특히 모노플루오로 에틸렌 카보네이트, 및 화학식 (I)의 화합물이다.

[0080] 첨가제로 추가되는 화합물은 전해질 조성물과 상기 전해질 조성물을 포함하는 장치에 하나 이상의 효과를 제공할 수 있다. 예를 들면, 리튬 옥살라토 보레이트는 SEI 형성을 향상시키는 첨가제로서 추가될 수 있으나 또한 전도성 염으로서 추가될 수 있다.

[0081] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 상기 전해질 조성물은 위에서 기술되거나 바람직한 것으로 기술된 하나 이상의 SEI 형성 첨가제를 함유한다.

[0082] 본 발명의 전해질 조성물의 물 함량은 바람직하게, 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 100 ppm 미만, 더 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만이다. 상기 물 함량은 칼 피셔(Karl Fischer)에 따른 적정법에 의해 결정될 수 있고, 이는 예컨대 DIN 51777 또는 ISO760: 1978에 상세하게 설명되어 있다.

[0083] 상기 전해질 조성물은 바람직하게, 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 50 ppm 미만의 HF, 더 바람직하게는 40 ppm 미만의 HF, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만의 HF를 함유한다. 상기 HF 함량은 전위차계(potentiometric or potentiographic) 적정법에 의한 적정으로 결정될 수 있다.

- [0084] 본 발명의 전해질 조성물은 바람직하게는 작업 조건에서 액체이고; 더 바람직하게는 1 바 및 25℃에서 액체이고, 더 바람직한 상기 전해질 조성물은 1 바 및 -15℃에서 액체이고, 특히 상기 전해질 조성물은 1 바 및 -30℃에서 액체이고, 더욱 바람직한 상기 전해질 조성물은 1 바 및 -50℃에서 액체이다.
- [0085] 본원에 기술된 상기 전해질 조성물은, 전해질 제조 분야에서 당업자에게 공지되어 있는 방법으로, 일반적으로는 전도성 염 (ii)을 해당 용매(들) (i)와 불소화된 에터(iii)의 혼합물에 용해하고, 임의적으로 위에 기술된 추가적인 첨가제 (iv)를 첨가하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0086] 본 발명은,
- [0087] (A) 하나 이상의 애노드 활성 재료를 포함하는 애노드,
- [0088] (B) Ni를 포함하는 하나 이상의 캐소드 활성 재료를 포함하는 캐소드, 및
- [0089] (C) 상기에 기술되거나 바람직한 것으로 기술된 전해질 조성물
- [0090] 을 포함하는 전기화학 셀을 제공한다.
- [0091] 상기 전기화학 셀은 2차 리튬 전지, 이중층 커패시터(double layer capacitor), 또는 리튬 이온 커패시터일 수 있고, 바람직하게는 본 발명의 전해질 조성물은 리튬 전지, 더 바람직하게는 리튬 이온 전지에 사용된다. 용어 "전기화학 셀" 및 "전지"는 본 발명에서 상호교환적으로 사용된다.
- [0092] 이러한 전기화학 장치의 일반적인 구조는 당업자에게 알려져 있고 또한 익숙하다; 예컨대 전지는 린덴의 전지 핸드북(Linden's Handbook of Batteries (ISBN 978-0-07-162421-3)에 기재되어 있다.
- [0093] 상기 전기화학 셀은 바람직하게 2차 리튬 전지이다. 본원에 사용된 용어 "2차 리튬 전지"는 재충전 가능한 전기화학 전지를 의미하고, 이때 애노드는 전지의 충전/방전 중 때때로 리튬 금속 또는 리튬 이온을 포함한다. 상기 애노드는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금, 리튬 이온을 폐색 및 방출하는 재료, 또는 다른 리튬 함유 화합물을 함유할 수 있고; 예를 들어 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지, 리튬/황 전지, 또는 리튬/셀레늄 황 전지일 수 있다.
- [0094] 특히 바람직한 상기 전기화학 장치는 리튬 이온 전지, 즉 리튬 이온을 가역적으로 폐색 및 방출할 수 있는 캐소드 활성 재료를 포함하는 캐소드, 및 리튬 이온을 가역적으로 폐색 및 방출할 수 있는 애노드 활성 재료를 포함하는 애노드를 포함하는 2차 리튬 이온 전기화학 셀이다. 용어 "2차 리튬 이온 전기화학 셀" 및 "(2차) 리튬 이온 전지"는 본 발명에서 상호교환적으로 사용된다.
- [0095] 상기 전기화학 셀의 상기 캐소드는 하나 이상의 캐소드 활성 재료를 포함한다. 캐소드 활성 재료는 전기화학 셀의 충전 및 방전 동안 리튬 이온을 폐색 및 방출할 수 있는 재료이다. 상기 하나 이상의 캐소드 활성 재료는 Ni를 함유한다. 바람직하게는 상기 캐소드 활성 재료는 캐소드 활성 재료에 존재하는 전이금속의 총량을 기준으로 10 몰% 이상의 Ni를 함유하고, 더 바람직한 상기 캐소드 활성 재료는 20 몰% 이상의 Ni를 함유하고, 더욱 바람직한 상기 캐소드 활성 재료는 50 몰% 이상의 Ni를 함유한다. 상기 하나 이상의 캐소드 활성 재료는 바람직하게는 리튬 함유 전이금속 옥사이드 및 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트로부터 선택된다.
- [0096] 바람직하게는, 상기 하나 이상의 캐소드 활성 재료는 Ni 함유 전이금속 옥사이드 및 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트로부터 선택된다. 바람직하게는 상기 캐소드 활성 재료는, Ni를 함유하는 전이금속 옥사이드 및 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트 내 존재하는 전이금속의 총량을 기준으로 10 몰% 이상의 Ni, 바람직하게는 20 몰% 이상의 Ni, 및 더욱 바람직하게는 50 몰% 이상의 Ni를 함유하는 전이금속 옥사이드 및 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트로부터 선택된다.
- [0097] 리튬을 함유하는 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트의 예는, LiFePO_4 , LiCoPO_4 , 및 LiMnPO_4 이다. 리튬 및 Ni를 함유하는 감람석(olivine) 구조의 전이금속 포스페이트의 예는 LiNiPO_4 이다. 리튬 함유 삽입성 (intercalating) 금속 옥사이드의 예는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , 하기 화학식 (IIa)의, 층 구조를 갖는 혼합 전이금속 옥사이드:
- [0098] $\text{Li}_{(1+d1)}[\text{Ni}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{Mn}_{c1}]_{(1-d1)}\text{O}_{2+e}$ (IIa)
- [0099] (여기서, d1은 0 내지 0.3이고;
- [0100] a1, b1, 및 c1은 같거나 다를 수 있고 독립적으로 0 내지 0.8이고, 이때 $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고;

- [0101] $-0.1 \leq e \leq 0.1$ 이다),
- [0102] 하기 화학식 (IIb)의, 층 구조의 전이금속 옥사이드:
- [0103] $\text{Li}_{(1+d2)}[\text{Ni}_{a2}\text{Co}_{b2}\text{Mn}_{c2}\text{M}_f]_{1-d2}\text{O}_2$ (IIb)
- [0104] (여기서, d2는 0 내지 0.2 범위이고;
- [0105] a2는 0.2 내지 0.9 범위이고;
- [0106] b2는 0 내지 0.35 범위이고;
- [0107] c2는 0.1 내지 0.7 범위이고;
- [0108] f는 0 내지 0.2 범위이고;
- [0109] $a2 + b2 + c2 + f = 1$ 이고; 및
- [0110] M은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상이다),
- [0111] 망간-함유 스피넬, 예를 들어 LiMnO_4 및 하기 화학식 (III)의 스피넬:
- [0112] $\text{Li}_{1+t}\text{M}_{2-t}\text{O}_{4-s}$ (III)
- [0113] (여기서 s는 0 내지 0.4이고, t는 0 내지 0.4이고, 및 M은 Mn 및 Co 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 금속이다), 및
- [0114] Ni, Co 및 Al의 리튬 삽입성 혼합 옥사이드, 예컨대 $\text{Li}_{(1+g)}[\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j]_{(1-g)}\text{O}_{2+k}$ (여기서, g, h, i, j 및 k의 일반적인 값은, g는 0, h는 0.8 내지 0.85, i는 0.15 내지 0.20, j는 0.02 내지 0.03 및 k는 0이다)이다.
- [0115] 상기 식 (IIa) 및 (IIb)의 층 구조를 갖는 전이금속 옥사이드는 보통의 NCM들보다 높은 에너지 밀도를 가지므로, 또한 고 에너지 NCM (HE-NCM)라고도 명명된다. 상기 식 (III)의 스피넬은 Li/Li^+ 에 대하여 높은 전압을 보이고 또한 HV-스피넬이라고도 명명된다.
- [0116] 바람직한 실시양태에 따라, 상기 캐소드 활성 재료는 Ni 및 추가적으로 Ni와 다른 하나 이상의 전이금속을 함유한다.
- [0117] 하나의 실시양태에 따라, 상기 캐소드 활성 재료는, 충전 중 캐소드의 Li/Li^+ 에 대한 상한 컷오프 전압(upper cut-off voltage)이 상기 재료 활성화를 위해 4.5 V 이상, 바람직하게는 4.6 V 이상, 더 바람직하게는 4.7 V 이상 및 더욱 바람직하게는 4.7 V 이상인 캐소드 활성 재료들로부터 선택된다. 전기화학 셀의 "충전 중의 Li/Li^+ 에 대한 상한 컷오프 전압(upper cut-off voltage)"이라는 용어는, 상기 전기화학 셀이 충전되는 때의 전압의 상한을 구성하는, Li/Li^+ 기준 음극에 대한 상기 전기화학 셀의 캐소드의 전압이다. 여기서 " Li/Li^+ 에 대한 충전 중 상한 컷오프 전압이 재료 활성화를 위해 4.5 V 이상인 캐소드 활성 재료"는, 상기 캐소드 활성 재료를 처음 활성화하기 위해, 상기 전기화학 셀은, 셀의 커패시트에 가능한 최대 접근을 위해 Li/Li^+ 에 대해 4.5 V 이상으로 충전되어야 한다는 것을 의미한다. 이러한 캐소드 활성 재료의 예는 상기 화학식 (I)의 전이금속 옥사이드들이고 이는 또한 보통의 NCM들에 비해 더 높은 에너지 밀도로 인해 HE-NCM으로도 명명된다. HE-NCM 및 NCM은 모두 Li/Li^+ 에 대해 약 3.3 내지 3.8 V의 작동 전압을 가지나, HE-NCM을 완전히 충전시키고 그들의 높은 에너지 밀도의 혜택을 실제로 성취하기 위해서는 활성화 및 사이클링 모두에 높은 컷오프 전압이 사용되어야 한다.
- [0118] 상기 식 (IIa)의 층 구조를 갖는 망간-함유 전이금속 옥사이드의 예는, $[\text{Ni}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{Mn}_{c1}]$ 가 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}$, $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}$, $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.71}$, 및 $\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.66}$ 로부터 선택된 것들이다. 상기 화학식 (IIa)의 전이금속 옥사이드가 추가의 양이온이나 음이온을 유의적인 양으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0119] 상기 식 (IIb)의 층 구조를 갖는 망간-함유 전이금속 옥사이드의 예는, $[\text{Ni}_{a2}\text{Co}_{b2}\text{Mn}_{c2}\text{M}_f]$ 가 $\text{Ni}_{0.19}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{Fe}_{0.01}$, $\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{0.01}$, $\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.01}$, $\text{Ni}_{0.19}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{Al}_{0.01}$ 로부터 선택된 것들이다.
- [0120] Ni, Co 및 Al의 리튬 삽입성(intercalating) 혼합 옥사이드의 예는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이다.

- [0121] 또 다른 실시양태에 따라, 상기 캐소드 활성 재료는 C/15 속도로 방전되는 동안, 4.2 V 이상, 바람직하게 4.3 V 이상, 더 바람직하게는 4.4 V 이상, 더욱 바람직하게 4.5 V 이상, 가장 바람직하게 4.6 V 이상의 Li/Li^+ 에 대한 전압에서 상기 전기화학 셀의 용량의 50 % 이상을 사용하도록 하는 재료들로부터 선택된다. 이러한 캐소드 활성 재료들은 높은 전압에서 그들의 용량의 반 이상을 사용할 수 있게 한다. 이러한 캐소드 활성 재료의 예는 상기 기술된 바와 같이 감람석(olivine) 구조의 LiCoPO_4 및 상기 화학식 (III)의 망간-함유 스피넬이다.
- [0122] 다른 실시양태에 따르면 상기 캐소드 활성 재료는 Mn을 함유한다.
- [0123] 또 다른 실시양태에 따르면 상기 캐소드 활성 재료는 둘 이상의 서로 다른 전이금속을 함유하고, 바람직하게는 상기 둘 이상의 서로 다른 전이금속은 Co, Mn, 및 Ni로부터 선택되고, 더 바람직하게는 상기 캐소드 활성 재료는 Mn, Ni 및 Co를 함유한다.
- [0124] 일 실시양태에 따라, 상기 캐소드 활성 재료는 하기 화학식 (IIa)의 층 구조를 갖는 전이금속 옥사이드로부터 선택된다:
- [0125] $\text{Li}_{(1+d1)}[\text{Ni}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{Mn}_{c1}]_{(1-d1)}\text{O}_{2+e}$ (IIa)
- [0126] 상기 식에서, d1은 0 내지 0.3이고; a1, b1, 및 c1은 같거나 다를 수 있고 독립적으로 0 내지 0.9이고, 이때 $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고; 및 $-0.1 \leq e \leq 0.1$ 이다.
- [0127] 바람직하게는 d1은 0 내지 0.3이고; a1, b1, 및 c1은 같거나 다를 수 있고 독립적으로 0 내지 0.8이고, 이때 $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고; 및 $-0.1 \leq e \leq 0.1$ 이다. a1의 경우, 바람직한 a1은 0 내지 0.9이고, 더 바람직한 a1은 0.1 내지 0.9이고, 더욱 바람직한 a1은 0.1 내지 0.8이고, 더욱 바람직한 a1은 0.2 내지 0.8이고, 및 특히 바람직한 a1은 0.5 내지 0.8이다.
- [0128] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 상기 캐소드 활성 재료는 하기 화학식 (IIb)의 층 구조를 갖는 전이금속 옥사이드로부터 선택된다:
- [0129] $\text{Li}_{1+d2}(\text{Ni}_{a2}\text{Co}_{b2}\text{Mn}_{c2}\text{M}_f)_{1-d2}\text{O}_2$ (IIb)
- [0130] 상기 식에서, d2는 0 내지 0.2 범위이고;
- [0131] a2는 0.2 내지 0.9 범위이고, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 범위이고 더 바람직하게는 0.5 내지 0.8 범위이고;
- [0132] b2는 0 내지 0.35 범위이고;
- [0133] c2는 0.1 내지 0.7 범위이고, 바람직하게는 0.2 내지 0.7 범위이고;
- [0134] f는 0 내지 0.2 범위이고;
- [0135] 이때 $a2 + b2 + c2 + f = 1$ 이고;
- [0136] M은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상이다.
- [0137] 화학식 (IIb)의 상기 캐소드 활성 재료가 금속 M을 추가적으로 함유하는 경우, 즉 f가 0 초과인 경우, 각기 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상의 서로 다른 M이 존재할 수 있다.
- [0138] 또 다른 실시양태에 따라, 상기 하나 이상의 캐소드 활성 재료는 Ni, Co 및 Al의 리튬 삽입성(intercalating) 혼합 옥사이드로부터 선택되고, 바람직하게는 $\text{Li}_{(1+g)}[\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j]_{(1-g)}\text{O}_{2+k}$ (여기서 g는 0이고, h는 0.8 내지 0.85이고, i는 0.15 내지 0.20이고, j는 0.02 내지 0.03이고 및 k는 0이다)로부터 선택된다.
- [0139] 또 다른 실시양태에서 상기 캐소드 활성 재료는 감람석(olivine) 구조의 LiNiPO_4 이다.
- [0140] 또 다른 실시양태에서 상기 캐소드 활성 재료는 하기 화학식 (III)의 망간-함유 스피넬로부터 선택된다:
- [0141] $\text{Li}_{1+t}\text{M}_{2-t}\text{O}_{4-s}$ (III)
- [0142] 상기 식에서, s는 0 내지 0.4이고, t는 0 내지 0.4이고, M은 Mn 및 Co 및 Ni로부터 선택된 하나 이상이고, 바람직하게는 M은 Mn 및 Ni, 및 임의적으로 Co이다.
- [0143] 상기 캐소드는 추가적으로 전기 전도성 탄소와 같은 전기 전도성의 재료 및 결합제(binder)와 같은 보통의 구성

요소를 포함할 수 있다. 전기 전도성 재료 및 결합체에 적합한 화합물은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 상기 캐소드는, 예컨대 흑연, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 또는 앞서 기재한 물질들의 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는 전도성 다형체 형태의 탄소를 포함할 수 있다. 이 외에도, 상기 캐소드는 하나 이상의 결합체, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리이소프렌 및 둘 이상의 공단량체(에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 선택됨)의 공중합체, 특히 스티렌-부타디엔 공중합체, 및 할로겐화된 (공)중합체, 예를 들면 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체 및 폴리아크릴로니트릴과 같은 하나 이상의 유기 중합체를 포함할 수 있다.

[0144] 본 발명의 리튬 전지 내에 포함된 애노드는, 리튬 이온을 가역적으로 폐색 및 방출할 수 있거나 또는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 애노드 활성 재료를 포함한다. 특히 리튬 이온을 가역적으로 폐색 및 방출할 수 있는 탄소계 재료가 애노드 활성 재료로 사용될 수 있다. 적합한 탄소계 재료는 결정질 탄소, 예컨대 흑연 물질, 더 특히는 천연 흑연, 흑연화된 코크, 흑연화된 MCMB 및 흑연화된 MPCF; 비정질 탄소, 예컨대 코크, 1500°C 미만에서 발화하는 메소탄소 마이크로비드(MCMB) 및 중간상 피치계 탄소섬유(MPCF); 경질(hard) 탄소 및 탄소성 애노드 활성 물질(열분해된 탄소, 코크, 흑연), 예컨대 탄소 복합체, 연소된 유기 중합체 및 탄소 섬유이다.

[0145] 추가 애노드 활성 재료는 리튬 금속이거나, 또는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질이다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질의 비제한적인 예는 금속, 반금속 또는 이들의 합금을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "합금"은 2개 이상의 금속의 합금뿐만 아니라 하나 이상의 금속과 하나 이상의 반금속의 합금 둘다를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 합금이 전체적으로 금속 특성을 갖는다면, 상기 합금은 비금속 원소를 함유할 수 있다. 합금의 조직(texture)에 있어서, 고용체, 공용물(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중 둘 이상이 공존한다. 상기 금속 또는 반금속 원소의 예는 비제한적으로, 티타늄(Ti), 주석(Sn), 납(Pb), 알루미늄, 인듐(In), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y) 및 규소(Si)를 포함한다. 원소의 긴형태 주기율표에서 4족 또는 14족 금속 및 반금속 원소가 바람직하고, 특히 티타늄, 규소 및 주석, 특히 규소가 바람직하다. 주석 합금의 예는 주석 이외에 제 2 구성 원소로서, 규소, 마그네슘(Mg), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄(Ti), 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다. 규소 합금의 예는 규소 이외에 제 2 구성 원소로서, 주석, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다.

[0146] 추가의 가능한 애노드 활성 재료는 리튬 이온을 삽입할 수 있는 규소이다. 상기 규소는 상이한 형태, 예를 들면, 나노와이어, 나노튜브, 나노입자, 막, 나노기공성 규소 또는 규소 나노튜브의 형태로 사용될 수 있다. 상기 규소는 집전 장치에 침착될 수 있다. 상기 집전 장치는 금속 와이어, 금속 그리드, 금속 웹, 금속 시트, 금속 호일 또는 금속 플레이트일 수 있다. 바람직한 집전 장치는 금속 호일, 예를 들면, 구리 호일이다. 당업자에게 공지된 임의의 기법에 의해, 예를 들면 스퍼터링 기법에 의해, 금속 호일상에 규소의 박막이 침착될 수 있다. Si 박막 전극을 제조하는 한가지 가능성은 문헌[R. Elazari et al.; Electrochem. Comm. 2012, 14, 21-24]에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 애노드 활성 물질로서 규소/탄소 복합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0147] 또 다른 가능한 애노드 활성 재료는 리튬 이온 삽입성(intercalating) Ti 옥사이드이다.

[0148] 바람직하게는 상기 애노드 활성 재료는 리튬 이온을 가역적으로 폐색 및 방출할 수 있는 탄소계 물질로부터 선택되고, 리튬 이온을 가역적으로 폐색 방출할 수 있는 특히 바람직한 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소, 경질 탄소 및 비결정질 탄소로부터 선택되고, 특히 바람직한 것은 흑연이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 애노드 활성 재료는 리튬 이온을 가역적으로 폐색 방출할 수 있는 규소로부터 선택되고, 바람직하게는 상기 애노드는 규소 또는 규소/탄소 복합체의 박막을 포함한다. 추가 바람직한 실시양태에서, 상기 애노드 활성 재료는 리튬 이온 삽입성 Ti 옥사이드로부터 선택된다.

[0149] 상기 애노드 및 캐소드는, 전극 활성 재료, 결합체, 임의적으로 전도성 물질 및 증점제(필요한 경우)를 용매에 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고 이 슬러리 조성물을 집전 장치 위에 코팅함으로써 제조될 수 있다. 상기 집전 장치는 금속 와이어, 금속 그리드, 금속 웹, 금속 시트, 금속 호일 또는 금속 플레이트일 수 있다. 바람직한 집전 장치는 금속 호일, 예를 들면, 구리 호일 또는 알루미늄 호일이다.

[0150] 본 발명의 리튬 이온 전지는, 통상적인 추가 구성요소, 예를 들면, 분리막(separator), 하우징, 케이블 연결

등을 함유할 수 있다. 상기 하우징은 임의의 모양, 예를 들면, 입방형(cuboidal) 또는 원통형(cylinder) 모양, 또는 각기둥(prism) 모양일 수 있거나, 사용된 하우징은 파우치로서 가공된 금속-플라스틱 복합체 막이다. 적절한 분리막은 예를 들면, 유리 섬유 분리막 및 중합체-기반 분리막, 예컨대 폴리올레핀 분리막이다.

[0151] 본 발명의 여러 리튬 이온 전지는, 예를 들면 직렬 연결 또는 병렬 연결로 서로 결합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명은 또한, 장치, 특히 모바일 장치에서의, 상기된 바와 같은 본 발명의 리튬 이온 전지의 용도를 제공한다. 모바일 장치의 예는 운송 수단, 예를 들면, 자동차, 자전거, 항공기, 또는 수중 운송 수단, 예컨대 보트 또는 배이다. 모바일 장치의 다른 예는 휴대용인 것, 예를 들면, 컴퓨터, 특히 노트북(laptops), 전화 또는 전기 전동 공구(예를 들면 건설 부문으로부터의), 특히 드릴, 전지-구동 스크류드라이버 또는 전지-구동 태커이다. 그러나 본 발명의 리튬 이온 전지는 또한 고정식 에너지 저장을 위해 사용될 수도 있다.

[0152] 더 이상의 설명 없이도, 당업자는 가장 넓은 범위에서 상기 기술 내용을 활용할 수 있다고 추측된다. 따라서, 상기 바람직한 실시양태 및 예는 단지 설명부로서 해석되어야 하고 이는 어떠한 방식으로든 제한 효과를 갖지 않는다.

[0153] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시되지만, 이로 본 발명을 제한하지 않는다.

[0154] 실험 섹션

[0155] A) 전해질 조성물

[0156] 상기 전해질 조성물은, 하기 표 1에 제시된 바와 같이 다이에틸 카보네이트 (DEC, BASF), 모노플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC, BASF), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에터 (FEPRE, 푸성 컴퍼니 리미티드(Foosung co., Ltd)) 및 1H,1H,5H-퍼플루오로펜틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터 ($(CF_2H(CF_2)_3CH_2OCH_2CF_2H)$, FPEE, 푸성 컴퍼니 리미티드)의 서로 다른 혼합물에 용해된 1.0 M의 $LiPF_6$ 로 이루어져 있다. "%"는 상기 전해질 조성물의 부피를 기준으로 한다. 모든 용제는 건조한 것이었다(수분 함량 3 ppm 미만). 모든 전해질 조성물은, 산소 및 물이 1.0 ppm 이하 수준인 아르곤-충전된 글러브박스에서 제조되고 저장되었다.

표 1

[0157]

사용된 전해질 조성물의 부피 백분율로서 용제 조성				
전해질 조성물 EL	FEC	DEC	FEPRE	FPEE
EL 1 (비교)	33%	66%	—	—
EL 2 (비교)	33%	33%	33%	—
EL 3 (발명)	33%	33%	—	33%
EL 4 (비교)	12%	88%	—	—
EL 5 (비교)	12%	63%	25%	—
EL 6 (발명)	12%	63%	—	25%
EL 7 (비교)	25%	75%	—	—
EL 8 (비교)	25%	50%	25%	—
EL 9 (본 발명)	25%	50%	—	25%

[0158] B) 전기화학 셀

[0159] 전기화학적 사이클링 실험을 위한 양극은, 매티스(Mathis) 코팅기(코팅 속도 0.4 m/분)를 사용하여, N-에틸-2-피롤리돈 (NEP)에 현탁된 92.5 중량%의 캐소드 활성 재료, 2 중량%의 흑연 SFG 6L (팀칼(Timcal)), 2 중량%의 슈퍼 C65 카본 블랙 (팀칼) 및 3.5 중량%의 HSV900 PVDF 결합제 (카이나(Kynar))를 함유하는 슬러리(slurry)를 알루미늄 호일 위에 코팅하여 제조되었다. 상기 캐소드 활성 재료는 1 중량% 탄소로 코팅된 HE-NCM

$(0.42 \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2 = 1.174\text{Li}(\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.12})_{0.83}\text{O}_2)$ (HE-NCM+1%C, BASF)였다. 획득된 담지량은 약 6.5 mg의 HE-NCM/cm²였다. 상기 양극 테이프를 이후 캘린더링하여 약 2.5 g/cm³ (커패시티 = 2.1 mAh/cm²)의 전극 밀도를 얻었다.

[0160] 음극으로 엘렉셀 코퍼레이션 리미티드(Elxcel Corporation Ltd.)의 상업용 흑연-코팅된 테이프(커패시티 = 2.34 mAh/cm²)가 사용되었다. 2032-타입 코인 셀들은 14 mm 직경의 양극, 15 mm 직경의 음극, 분리막으로서 16 mm 직경의 유리-섬유 필터 (와트만(Whatmann) GF/D) 및 각각의 전해질 조성물 90 μl 을 사용하여 제조되었다. 모든 셀은 산소 및 물이 1.0 ppm 이하 수준인 아르곤-충전된 글러브박스에서 제조되었다. 상기 셀들은 맥코어(Maccor) 400 전지-테스트 시스템에서 사이클링되었다.

[0161] C) 금속 용해 실험

[0162] 금속 용해 실험을 위해, HE-NCM+1%C/흑연 풀-셀(full-cell)이 45°C에서, 첫 사이클은 C/15로 2.0 V와 4.7 V 사이에서, 다음 사이클들은 C/10 (1 사이클), C/5 (5 사이클), 및 1C (200 사이클)로 2.0 V와 4.6 V 사이에서 사이클링되었다. C/5 사이클들은 3차 사이클에서 시작하여 매 40번의 1C 사이클마다 수행되어, 총 211번의 사이클이 수행되었다. 방전된 셀은 이후 아르곤-충전된 글러브박스로 옮기고 열렸다. 각 셀의 애노드 및 분리막은 회수하여, 진한 산에 담그고, 및 유도 결합 플라즈마 분광법(ICP-AES)으로 분석하였다. 보고된 값들은 두 개의 셀의 평균이고, 상기 캐소드 활성 재료 내의 각 개별 금속의 초기 함량에 대한 평균 금속 용해 속도(ppm/cycle)로 표기되었다. 결과는 하기 표 2에 제시된다.

표 2

[0163]

45°C에서 221번의 사이클 후 결정된 평균 금속 용해 속도(ppm/사이클)				
	전해질 조성물	Co	Ni	Mn
실시예 1(비교)	EL 1	48	254	66
실시예 2(비교)	EL 2	22	152	25
실시예 3(본 발명)	EL 3	19	121	21

[0164] 상기 표 2의 결과로부터 볼 수 있듯이, 불소화된 에터를 함유하는 전기화학 셀들 모두, 불소화된 에터가 없는 상기 셀보다 금속 용해를 덜 보이고, 불소화된 에터 CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H (FPFEE)가 불소화된 에터 CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H (FEPRE)에 비해 금속 용해 속도에서 큰 감소를 보인다. Ni가 전이금속의 총량을 기준으로 23 몰%의 소량으로 존재함에도 불구하고, FEPRE 대신 FPFEE를 사용하는 것이 상기 캐소드 활성 재료에 함유된 Ni의 용해에 놀라운 향상을 야기한다.

[0165] D) 임피던스 실험

[0166] 임피던스 증가 측정은, 25°C에서 HE-NCM+1%C/흑연 풀-셀을 가지고 진행되었다. 상기 셀은 첫번째 사이클에서 2.0 V와 4.7 V 사이에서 C/15 (충전 및 방전), 이어서 장기 사이클링이 2.0 V와 4.6 V 사이에서, C/10 (충전 및 방전 - 2 사이클), C/5 (충전 및 방전 - 2 사이클), C/2 (C/5 충전 - 2 사이클), 1C (C/5 충전 - 2 사이클), 2C (C/5 충전 - 2 사이클), 3C (C/5 충전 - 2 사이클) 및 1C (충전 및 방전 - 40 사이클)로 사이클링되었고(충전: 일정 전류-일정 전압, 방전: 일정 전류), 여기서 마지막 6개 단계들은 5 회 이상 반복되었다. 1초 동안 1C-전류 중단을 적용함으로써, 각 사이클에서 100% 충전-상태에서 직류 저항(DCIR) 측정이 수행되었다. 동일한 측정의 두번째 세트는 45°C에서 수행되었고, 여기서 상기 셀들은 첫번째 사이클 동안 2.0 V와 4.7 V 사이에서 C/15 (충전 및 방전), 이어서 장기 사이클링이 2.0 V와 4.6 V 사이에서, C/10 (충전 및 방전 - 1 사이클), C/5 (충전 및 방전 - 1 사이클), 1C (충전 및 방전 - 40 사이클)로 사이클링되었고, 여기서 마지막 2 개 단계들은 5회 반복되었다. 상기 기술된 방법으로 DCIR 측정이 진행되었다. 결과는 하기 표 3 및 4에 제시된다.

표 3

[0167] 25°C, 1C에서 50, 100 및 200 사이클 후 결정된 평균 셀 저항(ohm)

	전해질 조성물	1C에서 50 사이클 후의 저항 변화 (Ohm)	1C에서 100 사이클 후의 저항 변화 (Ohm)	1C에서 200 사이클 후의 저항 변화 (Ohm)
실시예 4(비교)	EL 4	9.8	17.8	25.4

실시예 5(비교)	EL 5	8.0	14.1	29.4
실시예 6(본 발명)	EL 6	3.5	4.0	12.0

[0168] 상기 표 3의 결과로부터 볼 수 있듯이, 불소화된 에터를 함유하는 전기화학 셀들 모두, 불소화된 에터가 없는 상기 셀보다 감소된 임피던스 증가를 보이고, 불소화된 에터 $\text{CF}_3\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (FPPE)가 불소화된 에터 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (FEPrE)에 비해 일관되게 더 낮은 저항 값을 보인다.

표 4

[0169] 45°C, 1C에서 50, 100 및 200 사이클 후 결정된 평균 셀 저항(ohm)

	전해질 조성물	1C에서 50 사이클 후의 저항 변화(Ohm)	1C에서 100 사이클 후의 저항 변화(Ohm)	1C에서 200 사이클 후의 저항 변화(Ohm)
실시예 7(비교)	EL 7	20.7	28.8	43.3
실시예 8(비교)	EL 8	11.1	17.7	26.4
실시예 9(본 발명)	EL 9	5.17	13.2	26.1

[0170] 상기 표 4의 결과로부터 볼 수 있듯이, 불소화된 에터 FPPE를 함유한 상기 셀이, 전해질이 불소화된 에터를 함유하지 않는 셀 및 불소화된 에터 FEPrE가 존재하는 셀 모두에 비해, 일관되게 더 낮은 저항 값을 보임에 따라, 45°C에서 FPPE의 존재하에서의 감소된 임피던스 증가가 또한 관찰될 수 있다.

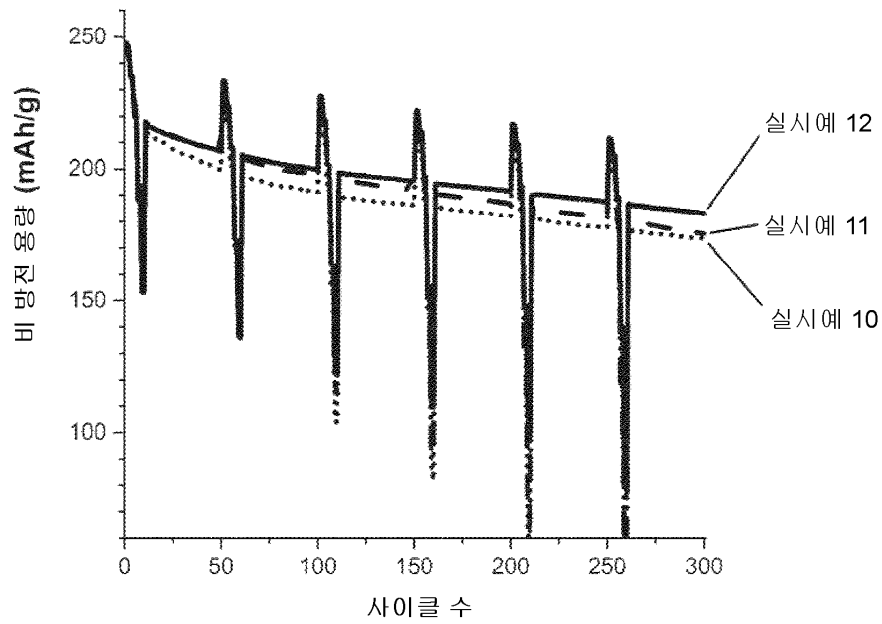
[0171] E) 커패시티 감소 실험

[0172] 25°C에서 HE-NCM+1%C/흑연 폴-셀로 사이클링 데이터를 얻었다. 상기 셀은, 첫번째 사이클은, 2.0 V와 4.7 V 사이에서 C/15로, 이어서 장기 사이클링은 2.0 V와 4.6 V 사이에서, C/10 (2 사이클), C/5 (2 사이클), C/2 (2 사이클), 1C (2 사이클), 2C (2 사이클), 3C (2 사이클) 및 1C (40 사이클)로 사이클링되었고, 여기서 마지막 6개 단계들은 5 회 이상 반복되었다.

[0173] 도 1에 제시되었듯이, EL 6 (실시예 12)로 제조한 셀은, 장기 사이클링시, 불소화된 에터가 첨가되지 않은(실시예 10의 EL 4) 경우뿐만 아니라 FEPrE가 존재하는(실시예 11의 EL 5) 경우에 비해 향상된 커패시티 유지력(retention)을 보인다. 따라서, FPPE의 추가는 또한 HE-NCM 폴 셀의 사이클링 안정성을 향상시킨다고 결론지을 수 있다.

도면

도면1



전해질 EL4 (실시예 10), EL5 (실시예 11) 및 EL6 (실시예 12)를 사용한
HE-NCM+1%C/흑연 풀 셀의 25℃에서의 비 방전 용량 대 사이클 수.