



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월01일
(11) 등록번호 10-2460967
(24) 등록일자 2022년10월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7004164
- (22) 출원일자(국제) 2017년07월06일
심사청구일자 2020년06월05일
- (85) 번역문제출일자 2019년02월12일
- (65) 공개번호 10-2019-0028500
- (43) 공개일자 2019년03월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/067009
- (87) 국제공개번호 WO 2018/011062
국제공개일자 2018년01월18일
- (30) 우선권주장
62/362,626 2016년07월15일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003282138 A*
JP2014182951 A*
WO2015179205 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 워 드 랑스비크 310
- (72) 발명자
버크하트, 스티븐
미국 19802 델라웨어주 월밍턴 더블유. 투웬티세
븐쓰 스트리트 904
리우, 준 제이.
미국 19809 델라웨어주 월밍턴 카인런 드라이브
1224
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 박희정

(54) 발명의 명칭 비수성 전해질 조성물

(57) 요약

전해질 조성물이 본 명세서에 개시되며, 본 전해질 조성물은 a) 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매; b) 비-플루오린화 어사이클릭(acyclic) 카르보네이트를 포함하는 제2 용매; c) i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르; ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트; iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르; 또는 iv) 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및 d) 전해질 염을 포함하며, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 10 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2300/0034 (2013.01)
H01M 2300/004 (2013.01)
H01M 2300/0042 (2013.01)

쿠르타키스, 코스탄티노스

미국 19063 펜실베이니아주 미디어 스프링로우 드
라이브 804

(72) 발명자

김, 상-환

미국 19803 델라웨어주 월밍턴 틀레인 로드 1330

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매로서, 상기 사이클릭 카르보네이트는 4-플루오로에틸렌 카르보네이트를 포함하는 것인 제1 용매;
- b) 비-플루오린화 어사이클릭(acyclic) 카르보네이트를 포함하는 제2 용매;
- c) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르를 포함하는 적어도 하나의 전해질 성분; 및
- d) 전해질 염

을 포함하는 전해질 조성물로서,

전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 10 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 사이클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트; 프로필렌 카르보네이트; 비닐렌 카르보네이트; 비닐 에틸렌 카르보네이트; 디메틸비닐렌 카르보네이트; 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트; 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 또는 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 또는 에틸 메틸 카르보네이트를 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르를 포함하는 것인, 전해질 조성물:



(상기 식에서,

- i) R^1 은 H, 알킬 기, 또는 플루오로알킬 기이고;
- ii) R^2 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;
- iv) R^1 및 R^2 중 하나 또는 둘 모두는 플루오린을 포함하고;
- v) 한 쌍으로서 취해진 R^1 과 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

청구항 5

제4항에 있어서, 한 쌍으로서 취해진 R^1 과 R^2 는 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R^1 또는 R^2 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는 것인, 전해질 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2-COO-CH_3$, $F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3$, $CH_3-COO-CH_2CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2-COO-CH_2CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2CH_2-COO-CH_2CH_3$, CH_3-

COO-CH₂CF₃, H-COO-CH₂CF₂H, H-COO-CH₂CF₃, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 CH₃-COO-CH₂CF₂H를 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 에틸렌 설페이트, 및 말레산 무수물을 추가로 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하는 것인, 전해질 조성물:



(상기 식에서,

i) R³은 플루오로알킬 기이고;

ii) R⁴는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;

iii) 한 쌍으로서 취해진 R³과 R⁴는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

청구항 10

제9항에 있어서, 한 쌍으로서 취해진 R³과 R⁴는 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R³ 또는 R⁴ 어느 것도 FCH₂- 기 또는 -FCH- 기를 함유하지 않는 것인, 전해질 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂H, CH₃-OC(O)O-CH₂CF₃, CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂CF₂H, HCF₂CH₂-OCOO-CH₂CH₃, CF₃CH₂-OCOO-CH₂CH₃, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂H를 포함하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 에테르를 포함하는 것인, 전해질 조성물:



(상기 식에서,

i) R⁵는 플루오로알킬 기이고;

ii) R⁶은 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;

iii) 한 쌍으로서 취해진 R⁵와 R⁶은 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

청구항 14

제13항에 있어서, 한 쌍으로서 취해진 R⁵와 R⁶은 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R⁵ 또는 R⁶ 어느 것도 FCH₂- 기 또는 -FCH- 기를 함유하지 않는 것인, 전해질 조성물.

청구항 15

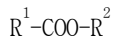
제1항에 있어서, 상기 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재하는 것인, 전해질 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 리튬 붕소 화합물, 사이클릭 설통, 사이클릭 설펜이트, 사이클릭 카르복실산 무수물, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르를 포함하는 것인, 전해질 조성물:



(상기 식에서,

i) R¹은 H, 알킬 기, 또는 플루오로알킬 기이고;

ii) R²는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;

iv) R¹ 및 R² 중 하나 또는 둘 모두는 플루오린을 포함하고;

v) 한 쌍으로서 취해진 R¹과 R²는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

청구항 18

(a) 하우징;

(b) 서로 이온 전도성 접촉 상태로 하우징 내에 배치된 애노드 및 캐소드;

(c) 하우징 내에 배치되고, 애노드와 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하는 제1항의 전해질 조성물; 및

(d) 애노드와 캐소드 사이에 존재하는 다공성 세퍼레이터

를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 전기화학 전지는 리튬 이온 배터리인, 전기화학 전지.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 캐소드는 Li/Li⁺ 기준 전극에 대하여 4.6 V 초과와 전위 범위 내에서 30 mAh/g 용량 초과를 나타내는 캐소드 활물질, 또는 Li/Li⁺ 기준 전극에 대하여 4.35 V 이상의 전위까지 충전되는 캐소드 활물질을 포함하는 것인, 전기화학 전지.

청구항 21

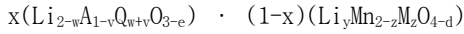
제19항에 있어서, 상기 캐소드는

a) 활물질로서 스피넬 구조를 갖고, 하기 화학식으로 나타낸 리튬-함유 망간 복합 산화물:



(상기 식에서, x는 0.03 내지 1.0이고; x는 충전 및 방전 동안 리튬 이온 및 전자의 방출 및 흡수에 따라 변하고; y는 0.3 내지 0.6이고; M은 Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V, 및 Cu 중 하나 이상을 포함하고; z는 0.01 내지 0.18이고; d는 0 내지 0.3임); 또는

b) 하기 화학식의 구조로 나타낸 복합 물질:



(상기 식에서,

x는 0.005 내지 0.1이고;

A는 Mn 또는 Ti 중 하나 이상을 포함하고;

Q는 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Nb, Ni, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상을 포함하고;

e는 0 내지 0.3이고;

v는 0 내지 0.5이고;

w는 0 내지 0.6이고;

M은 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상을 포함하고;

d는 0 내지 0.5이고;

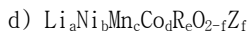
y는 0 내지 1이고;

z는 0.3 내지 1이고;

$\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ 성분은 스피넬 구조를 갖고, $\text{Li}_{2-w}\text{Q}_{w+v}\text{A}_{1-v}\text{O}_{3-e}$ 성분은 층상 구조를 가짐); 또는



(상기 식에서, J는 Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Cu, V, Ti, Zr, Mo, B, Al, Ga, Si, Li, Mg, Ca, Sr, Zn, Sn, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; $0.9 \leq a \leq 1.2$, $1.3 \leq b \leq 2.2$, $0 \leq c \leq 0.7$, $0 \leq d \leq 0.4$ 임), 또는

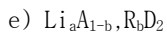


(상기 식에서,

R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고;

Z는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고;

$0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.0 \leq c \leq 0.7$, $0.05 \leq d \leq 0.4$, $0 \leq e \leq 0.2$ 이고; $b+c+d+e$ 의 합은 1이고; $0 \leq f \leq 0.08$ 임); 또는



(상기 식에서,

A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고;

R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고;

D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고;

$0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 임)

를 포함하는 것인, 전기화학 전지.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 캐소드는 $Li_aA_{1-x}R_xDO_{4-f}Z_f$ 를 포함하는 것인, 전기화학 전지:

(상기 식에서,

A는 Fe, Mn, Ni, Co, V, 또는 이들의 조합이고;

R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고;

D는 P, S, Si, 또는 이들의 조합이고;

Z는 F, Cl, S, 또는 이들의 조합이고;

$0.8 \leq a \leq 2.2$;

$0 \leq x \leq 0.3$; 및

$0 \leq f \leq 0.1$ 임).

청구항 23

제19항에 있어서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2-COO-CH_3$, $F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3$, $CH_3-COO-CH_2CH_2CF_2H$, $CH_3CH_2-COO-CH_2CH_2CF_2H$, $F_2CHCH_2CH_2-COO-CH_2CH_3$, $CH_3-COO-CH_2CF_3$, $H-COO-CH_2CF_2H$, $H-COO-CH_2CF_3$, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 전기화학 전지.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 전해질 성분은 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하며, 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H$, $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_3$, $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CH_2-OCOO-CH_2CH_3$, $CF_3CH_2-OCOO-CH_2CH_3$, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 전기화학 전지.

청구항 25

제18항에 따른 전기화학 전지를 포함하는, 전자 디바이스.

청구항 26

제18항에 따른 전기화학 전지를 포함하는, 수송 디바이스.

청구항 27

제18항에 따른 전기화학 전지를 포함하는, 원격통신 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 i) 플루오린화 어사이클릭(acyclic) 카르복실산 에스테르, ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트, iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르, 또는 iv) 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분을 포함하는 비수성 전해질 조성물에 관한 것이다. 전해질 성분은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다. 전해질 조성물은 전기화학 전지, 예컨대 리튬 이온 배터리에 유용하다.

배경 기술

[0002] 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들 금속을 포함하는 화합물로 제조되는 전극을 함유하는 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리는 통상적으로 전해질, 첨가제 및 배터리에 사용되는 전해질용 비수성 용매를 포함한다. 첨가제는 배터리의 성능 및 안전성을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 적합한 용매는 전해질뿐만 아니라 첨가제를 용해시켜야 한다. 용매는 또한 활성 배터리 시스템에서 일반적인 조건 하에서 안정하여야 한다.

[0003] 리튬 이온 배터리에 사용되는 전해질 용매는 통상적으로 유기 카르보네이트 화합물 또는 혼합물을 포함하고, 통

상적으로 하나 이상의 선형 카르보네이트, 예컨대 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 또는 디에틸 카르보네이트를 포함한다. 사이클릭 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트가 또한 포함될 수 있다. 그러나, 약 4.35 V 초과인 캐소드 전위에서, 이들 전해질 용매는 분해될 수 있으며, 이는 배터리 성능의 손실을 초래할 수 있다.

[0004] 일반적으로 사용되는 비수성 전해질 용매의 한계를 극복하기 위하여 다양한 접근이 연구되어 왔다. 이들 전해질 용매가 높은 캐소드 전위를 갖는, 구체적으로는 약 4.35 V 초과인 전압에서의 리튬 이온 배터리, 예컨대 LiCoO_2 또는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (여기서, $x+y+z$ 는 약 1임)에서 사용될 수 있기는 하지만, 사이클링 성능, 즉 배터리를 다수회 전체 용량까지 효율적으로 방전 및 충전시키는 능력이 제한될 수 있다.

[0005] 리튬 이온 배터리, 특히 높은 캐소드 전위(약 4.1 V 내지 최대 약 5 V)에서 작동되는 배터리에서 사용될 때 개선된 성능을 가질 전해질 용매 제형에 대한 필요성이 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0006] 일 양태에서, 하기를 포함하는 전해질 조성물이 제공되며:
- [0007] a) 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매;
- [0008] b) 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제2 용매;
- [0009] c)
 - i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르;
 - [0010] ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트;
 - [0011] iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르; 또는
 - [0012] iv) 이들의 혼합물
- [0013] 로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및
- [0014] d) 전해질 염
- [0015] 여기서, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 전해질 조성물 중에 존재한다.
- [0016] 일부 구현예에서, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다.
- [0017] 또 다른 구현예에서, 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매는 선택적으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 제1 용매는 전해질 조성물 중에 존재하지 않고, 전해질 성분은 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 전해질 조성물 중에 존재한다.
- [0018] 또 다른 구현예에서, 본 명세서에 개시된 바와 같은 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지가 본 명세서에 제공된다. 또 다른 구현예에서, 전기화학 전지는 리튬 이온 배터리이다.
- [0019] 개시된 발명의 다른 양태들이 상세하게 구체적으로 기재되어 있지 않거나 본 출원의 단일 실시예로서 완전히 구체화되어 있지 않을지라도 본 명세서에 제공된 개시내용으로부터 이해되거나 내재적일 수 있으며, 오히려 이들은 그럼에도 불구하고 본 출원에 제공된 설명, 실시예, 및 청구범위 전체로부터, 즉 본 명세서 전체로부터 당업자에 의해 통합될 수 있다.
- [0020] 상기에 사용된 바와 같이 그리고 본 개시내용 전체에 걸쳐, 하기의 용어는 달리 나타내지 않는 한 다음과 같이 정의될 것이다:
- [0021] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "전해질 조성물"은, 최소한으로 전해질 염을 위한 용매 및 전해질 염을 포함하는 화학적 조성물을 지칭하며, 여기서 조성물은 전기화학 전지에서 전해질을 공급할 수 있다. 전해질 조

성물은 기타 다른 성분들, 예를 들어 안전성, 신뢰성, 및/또는 효율에 있어서 배터리의 성능을 향상시키기 위한 첨가제를 포함할 수 있다.

- [0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "전해질 염"은, 전해질 조성물의 용매 중에 적어도 부분적으로 가용성이고 전해질 조성물의 용매 중에서 적어도 부분적으로 이온으로 해리되어 전도성 전해질 조성물을 형성하는 이온성 염을 지칭한다.
- [0023] 본 명세서에 정의된 바와 같이, "전해질 용매"는 플루오린화 용매를 포함하는 전해질 조성물을 위한 용매 또는 용매 혼합물이다.
- [0024] 용어 "애노드"는 산화가 일어나는 전기화학 전지의 전극을 지칭한다. 2차(즉, 재충전가능) 배터리에서, 애노드는 방전 동안 산화가 일어나고 충전 동안 환원이 일어나는 전극이다.
- [0025] 용어 "캐소드"는 환원이 일어나는 전기화학 전지의 전극을 지칭한다. 2차(즉, 재충전가능) 배터리에서, 캐소드는 방전 동안 환원이 일어나고 충전 동안 산화가 일어나는 전극이다.
- [0026] 용어 "리튬 이온 배터리"는 리튬 이온이 방전 동안에는 애노드로부터 캐소드로 그리고 충전 동안에는 캐소드로부터 애노드로 이동하는 재충전가능 배터리의 유형을 지칭한다.
- [0027] 리튬과 리튬 이온 사이의 평형 전위는 약 1 몰/리터의 리튬 이온 농도를 제공하기에 충분한 농도로 리튬 염을 함유하는 비수성 전해질과 접촉하여 리튬 금속을 사용하는 기준 전극의 전위이고, 기준 전극의 전위가 그의 평형값(Li/Li⁺)으로부터 크게 변경되지 않도록 할 정도로 충분히 작은 전류에 적용된다. 그러한 Li/Li⁺ 기준 전극의 전위는 본 명세서에서 0.0 V의 값에 할당된다. 애노드 또는 캐소드의 전위는 애노드 또는 캐소드와 Li/Li⁺ 기준 전극 사이의 전위 차이를 의미한다. 여기서, 전압은 전지의 캐소드와 애노드 사이의 전압 차이를 의미하며, 이들 전극 중 어느 것도 0.0 V의 전위에서 작동 중일 수 없다.
- [0028] 에너지 저장 디바이스는 요구시(on demand) 전기 에너지를 제공하도록 설계된 장치, 예컨대 배터리 또는 커패시터이다. 본 명세서에서 고려되는 에너지 저장 디바이스는 적어도 부분적으로 전기화학 공급원으로부터 에너지를 제공한다.
- [0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "SEI"는 전극의 활물질 상에서 형성되는 고체-전해질 계면상(solid-electrolyte interphase) 층을 지칭한다. 리튬-이온 2차 전기화학 전지는 비하전 상태에서 조립되고, 사용을 위하여 충전(형성이라 불리는 과정)되어야 한다. 리튬-이온 2차 전기화학 전지의 처음 몇 번의 충전 사건(배터리 형성) 동안에, 전해질의 성분들은 음의 활물질의 표면 상에서 환원되거나 아니면 분해되거나 포함되고, 양의 활물질의 표면 상에서 산화되거나 아니면 분해되거나 포함되어, 활물질 상에 고체-전해질 계면상을 전기화학적으로 형성한다. 전기 절연성이지만 이온 전도성인 이들 층은 전해질의 분해를 방지하는 것을 도우며, 사이클 수명을 연장시키고 배터리의 성능을 개선할 수 있다. 애노드 상에서, SEI는 전해질의 환원 분해를 억제할 수 있고; 캐소드 상에서, SEI는 전해질 성분의 산화를 억제할 수 있다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬 기"는 1개 내지 20개의 탄소를 함유하고 불포화체를 함유하지 않는 선형, 분지형, 및 사이클릭 탄화수소 기를 지칭한다. 직쇄 알킬 라디칼의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 및 도데실이 포함된다. 직쇄 알킬 기의 분지쇄 이성체의 예에는 이소프로필, 이소-부틸, tert-부틸, sec-부틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 이소헥실, 네오헥실, 및 이소옥틸이 포함된다. 사이클릭 알킬 기의 예에는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 사이클로옥틸이 포함된다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "플루오로알킬 기"는 적어도 하나의 수소가 플루오린에 의해 대체된 알킬 기를 지칭한다.
- [0032] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "카르보네이트"는 구체적으로 유기 카르보네이트를 지칭하는데, 유기 카르보네이트는 탄산의 디알킬 디에스테르 유도체로서, 유기 카르보네이트는 일반 화학식 R^aCOOR^b를 가지며, 여기서 R^a 및 R^b는 각각 독립적으로, 적어도 하나의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 선택되며, 이때 알킬 치환체는 동일하거나 상이할 수 있거나, 포화 또는 불포화될 수 있거나, 치환 또는 비치환될 수 있거나, 상호연결된 원자를 통해 사이클릭 구조를 형성할 수 있거나, 알킬 기들 중 하나 또는 둘 모두의 치환체로서 사이클릭 구조를 포함할 수 있다.

- [0033] 제1 용매; 제2 용매; i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르, ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트, iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르, 또는 iv) 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및 전해질 염을 포함하는 전해질 조성물이 본 명세서에 개시된다. 제1 용매는 사이클릭 카르보네이트를 포함한다. 제2 용매는 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함한다. 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 전해질 조성물 중에 존재한다. "전해질 성분"은, 전해질 조성물 중의 그의 농도에 따라, 전해질 용매로서, 적어도 하나의 전극 상의 SEI를 변형시킬 수 있는 전해질 첨가제로서, 또는 전해질 용매 및 전해질 첨가제 둘 모두로서 기능할 수 있는, 전해질 조성물의 구성성분을 의미한다.
- [0034] 본 명세서에는 또한 하기를 포함하는 전해질 조성물이 개시되며:
- [0035] a) 선택적으로, 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매;
- [0036] b) 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제2 용매;
- [0037] c) i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르;
- [0038] ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트;
- [0039] iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르; 또는
- [0040] iv) 이들의 혼합물
- [0041] 로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및
- [0042] d) 전해질 염
- [0043] 여기서, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 전해질 조성물 중에 존재한다.
- [0044] 본 명세서에는 또한 하기를 포함하는 전해질 조성물이 개시되며:
- [0045] a) 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하는 용매;
- [0046] b) i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르;
- [0047] ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트;
- [0048] iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르; 또는
- [0049] iv) 이들의 혼합물
- [0050] 로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및
- [0051] c) 전해질 염
- [0052] 여기서, 전해질 성분은 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 전해질 조성물 중에 존재한다.
- [0053] 제1 용매는 사이클릭 카르보네이트를 포함한다. 하나 이상의 사이클릭 카르보네이트가 사용될 수 있다. 사이클릭 카르보네이트는 플루오린화 또는 비-플루오린화될 수 있다. 적합한 사이클릭 카르보네이트는, 예를 들어 에틸렌 카르보네이트; 프로필렌 카르보네이트; 비닐렌 카르보네이트; 비닐 에틸렌 카르보네이트; 디메틸비닐렌 카르보네이트; 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트; 4-플루오로에틸렌 카르보네이트; 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 4-플루오로에틸렌 카르보네이트는 또한 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 또는 플루오로에틸렌 카르보네이트로 알려져 있다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트; 프로필렌 카르보네이트; 비닐렌 카르보네이트; 비닐 에틸렌 카르보네이트; 디메틸비닐렌 카르보네이트; 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트; 4-플루오로에틸렌 카르보네이트; 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,5-디플루오로-4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온; 4,4-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 또는 4,4,5-트리플루오로-1,3-디옥솔란-2-온을 포함한다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르보네이트는 프로필렌 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서,

사이클릭 카르보네이트는 플루오로에틸렌 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르보네이트는 비닐렌 카르보네이트를 포함한다. 배터리 등급 순도이거나 적어도 약 99.9%, 더 구체적으로 적어도 약 99.99%의 순도 수준을 갖는 사이클릭 카르보네이트를 제1 용매로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 사이클릭 카르보네이트는 통상적으로 구매 가능하다.

[0054] 본 명세서에 개시된 전해질 조성물에서, 제1 용매는 전해질 조성물의 원하는 특성에 따라 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 제1 용매는 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 40 중량% 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 다른 구현예에서, 제1 용매는 하한치 및 상한치로 규정된 중량 백분율 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 범위의 하한치는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20이고, 범위의 상한치는 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 또는 40이다. 모든 중량 백분율은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 한다.

[0055] 제2 용매는 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함한다. 하나 이상의 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트가 사용될 수 있다. 적합한 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는, 예를 들어 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 디-tert-부틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 메틸 프로필 카르보네이트, 메틸 부틸 카르보네이트, 에틸 프로필 카르보네이트, 에틸 부틸 카르보네이트, 프로필 부틸 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 또는 에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 디에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 배터리 등급 순도이거나 적어도 약 99.9%, 더 구체적으로 적어도 약 99.99%의 순도 수준을 갖는 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 제2 용매로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 통상적으로 구매 가능하다.

[0056] 본 명세서에 개시된 전해질 조성물에서, 제2 용매는 전해질 조성물의 원하는 특성에 따라 다양한 양으로 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 제2 용매는 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 99 중량% 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 다른 구현예에서, 제2 용매는 하한치 및 상한치로 규정된 중량 백분율 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 범위의 하한치는 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 또는 80이고, 범위의 상한치는 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 또는 99이다. 모든 중량 백분율은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 한다.

[0057] 본 명세서에 개시된 전해질 조성물은 또한 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트, 플루오린화 어사이클릭 에테르, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분을 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 일 구현예에서, 전해질 성분은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 다른 구현예에서, 전해질 성분은 하한치 및 상한치로 규정된 중량 백분율 범위로 전해질 조성물 중에 존재한다. 범위의 하한치는 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 또는 5이고, 범위의 상한치는 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 7, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 8, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9, 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9, 또는 10이다. 모든 중량 백분율은 제1 용매 및 제2 용매의 총 중량을 기준으로 한다.

[0058] 어떠한 이론에 의해서도 구애되지 않고서, 본 명세서에 개시된 전해질 조성물에서의 본 명세서에 개시된 바와 같은 전해질 성분의 사용은, 전기화학 사이클링 후에, 전극의 활물질 상에 형성된 고체-전해질 계면상(SEI) 층의 조성을 변형시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 이러한 변형은 배터리의 성능 및 그의 사이클 수명 내구성에 유익한 영향을 줄 수 있다.

[0059] 일 구현예에서, 적어도 하나의 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르이다:

- [0060] $R^1-COO-R^2$
- [0061] (상기 식에서,
- [0062] i) R^1 은 H, 알킬 기, 또는 플루오로알킬 기이고;
- [0063] ii) R^2 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;
- [0064] iii) R^1 및 R^2 중 하나 또는 둘 모두는 플루오린을 포함하고;
- [0065] iv) 한 쌍으로서 취해진 R^1 과 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).
- [0066] 일 구현예에서, R^1 은 H이고, R^2 는 플루오로알킬 기이다. 일 구현예에서, R^1 은 알킬 기이고, R^2 는 플루오로알킬 기이다. 일 구현예에서, R^1 은 플루오로알킬 기이고, R^2 는 알킬 기이다. 일 구현예에서, R^1 은 플루오로알킬 기이고, R^2 는 플루오로알킬 기이고, R^1 과 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예에서, R^1 은 하나의 탄소 원자를 포함한다. 일 구현예에서, R^1 은 2개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0067] 또 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 는 상기에서 본 명세서에 정의된 바와 같고, 한 쌍으로서 취해진 R^1 과 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함하고, 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R^1 또는 R^2 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는다.
- [0068] 일 구현예에서, 상기 화학식에서 R^1 내의 탄소 원자의 개수는 1, 3, 4, 또는 5이다.
- [0069] 또 다른 구현예에서, 상기 화학식에서 R^1 내의 탄소 원자의 개수는 1이다.
- [0070] 적합한 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르의 예에는 제한 없이 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$ (2,2-디플루오로에틸 아세테이트, CAS No. 1550-44-3), $CH_3-COO-CH_2CF_3$ (2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, CAS No. 406-95-1), $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$ (2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, CAS No. 1133129-90-4), $CH_3-COO-CH_2CH_2CF_2H$ (3,3-디플루오로프로필 아세테이트), $CH_3CH_2-COO-CH_2CH_2CF_2H$ (3,3-디플루오로프로필 프로피오네이트), $F_2CHCH_2-COO-CH_3$, $F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3$, 및 $F_2CHCH_2CH_2-COO-CH_2CH_3$ (에틸 4,4-디플루오로부타노에이트, CAS No. 1240725-43-2), $H-COO-CH_2CF_2H$ (디플루오로에틸 포르메이트, CAS No. 1137875-58-1), $H-COO-CH_2CF_3$ (트리플루오로에틸 포르메이트, CAS No. 32042-38-9), 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트($CH_3-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다. 일 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트($CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다. 일 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트($CH_3-COO-CH_2CF_3$)를 포함한다. 일 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 포르메이트($H-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다.
- [0071] 일 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$ 를 포함하고, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 에틸렌 설페이트, 및 말레산 무수물을 추가로 포함한다.
- [0072] 또 다른 구현예에서, 적어도 하나의 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트이다:
- [0073] $R^3-OCOO-R^4$
- [0074] (상기 식에서,
- [0075] i) R^3 은 플루오로알킬 기이고;
- [0076] ii) R^4 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;

- [0077] iii) 한 쌍으로서 취해진 R^3 과 R^4 는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).
- [0078] 일 구현예에서, R^3 은 플루오로알킬 기이고, R^4 는 알킬 기이다. 일 구현예에서, R^3 은 플루오로알킬 기이고, R^4 는 플루오로알킬 기이고, R^3 과 R^4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예에서, R^3 은 하나의 탄소 원자를 포함한다. 일 구현예에서, R^3 은 2개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0079] 또 다른 구현예에서, R^3 및 R^4 는 상기에서 본 명세서에 정의된 바와 같고, 한 쌍으로서 취해진 R^3 과 R^4 는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함하고, 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R^3 또는 R^4 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는다.
- [0080] 적합한 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트의 예에는 제한 없이 $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H$ (메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트, CAS No. 916678-13-2), $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_3$ (메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, CAS No. 156783-95-8), $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2CF_2H$ (메틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 카르보네이트, CAS No.156783-98-1), $HCF_2CH_2-OCOO-CH_2CH_3$ (에틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트, CAS No. 916678-14-3), 및 $CF_3CH_2-OCOO-CH_2CH_3$ (에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, CAS No. 156783-96-9)가 포함된다.
- [0081] 또 다른 구현예에서, 적어도 하나의 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 에테르이다:
- [0082] R^5-O-R^6
- [0083] (상기 식에서,
- [0084] i) R^5 는 플루오로알킬 기이고;
- [0085] ii) R^6 은 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;
- [0086] iii) 한 쌍으로서 취해진 R^5 와 R^6 은 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).
- [0087] 일 구현예에서, R^5 는 플루오로알킬 기이고, R^6 은 알킬 기이다. 일 구현예에서, R^5 는 플루오로알킬 기이고, R^6 은 플루오로알킬 기이고, R^5 와 R^6 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예에서, R^5 는 하나의 탄소 원자를 포함한다. 일 구현예에서, R^5 는 2개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0088] 또 다른 구현예에서, R^5 및 R^6 은 상기에서 본 명세서에 정의된 바와 같고, 한 쌍으로서 취해진 R^5 와 R^6 은 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함하고, 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하되, 단 R^5 또는 R^6 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는다.
- [0089] 적합한 플루오린화 어사이클릭 에테르의 예에는 제한 없이 $HCF_2CF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$ (CAS No. 16627-68-2) 및 $HCF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$ (CAS No. 50807-77-7)가 포함된다.
- [0090] 또 다른 구현예에서, 전해질 성분은 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트, 및/또는 플루오린화 어사이클릭 에테르를 포함하는 혼합물이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "이들의 혼합물"은 용매 부류 내의 혼합물 및 용매 부류들 사이의 혼합물 둘 모두, 예를 들어 둘 이상의 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르의 혼합물, 및 또한 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르 및 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트의 혼합물을 포함한다. 비제한적인 예에는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트의 혼합물; 및 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2 디플루오로에틸 메틸 카르보네이트의 혼합물이 포함된다.
- [0091] 본 발명에 사용하기에 적합한 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트, 및 플루오린화 어사이클릭 에테르는 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, (염기성 촉매와 함께 또는 이것 없이) 아세틸 클로라이드를 2,2-디플루오로에탄올과 반응시켜 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 형성할 수 있다. 추가적으로, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트는

Wiesenhofer 외 다수(WO 2009/040367 A1, 실시예 5)에 의해 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 대안적으로, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트는 본 명세서에서 하기 실시예에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 기타 다른 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 상이한 출발 카르복실레이트 염을 사용하여 동일한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 유사하게, 메틸 클로로포르메이트를 2,2-디플루오로에탄올과 반응시켜 메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트를 형성할 수 있다. 염기(예를 들어, NaH 등)의 존재 하에서 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올을 테트라플루오로에틸렌과 반응시킴으로써 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 합성이 행해질 수 있다. 유사하게, 2,2-디플루오로에탄올과 테트라플루오로에틸렌의 반응은 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 를 산출한다. 대안적으로, 이들 플루오린화 전해질 성분 중 일부는 상업적으로 입수될 수 있다. 전해질 조성물에서의 사용을 위하여, 전해질 성분을 적어도 약 99.9%, 더 구체적으로 적어도 약 99.99%의 순도 수준으로 정제하는 것이 바람직하다. 정제는 증류 방법, 예컨대 진공 증류 또는 스피닝 밴드(spinning band) 증류를 사용하여 수행될 수 있다.

- [0092] 본 명세서에 개시된 전해질 조성물은 또한 전해질 염을 포함한다. 적합한 전해질 염은 제한 없이 하기를 포함한다:
- [0093] 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6),
- [0094] 리튬 비스(트리플루오로메틸)테트라플루오로포스페이트($\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$),
- [0095] 리튬 비스(펜타플루오로에틸)테트라플루오로포스페이트($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$),
- [0096] 리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$),
- [0097] 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드,
- [0098] 리튬 비스(피플루오로에탄설포닐)이미드,
- [0099] 리튬 (플루오로설포닐) (노나플루오로부탄설포닐)이미드,
- [0100] 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드,
- [0101] 리튬 테트라플루오로보레이트,
- [0102] 리튬 퍼클로레이트,
- [0103] 리튬 헥사플루오로아르세네이트,
- [0104] 리튬 트리플루오로메탄설포네이트,
- [0105] 리튬 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메타이드,
- [0106] 리튬 비스(옥살레이토)보레이트,
- [0107] 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트,
- [0108] $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ (여기서, x는 0 내지 8임), 및
- [0109] 리튬 플루오라이드 및 음이온 수용체, 예컨대 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 의 혼합물.
- [0110] 이들 또는 비견되는 전해질 염의 둘 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 전해질 염은 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트를 포함한다. 전해질 염은 약 0.2 M 내지 약 2.0 M, 예를 들어 약 0.3 M 내지 약 1.7 M, 또는 예를 들어 약 0.5 M 내지 약 1.2 M, 또는 예를 들어 0.5 M 내지 약 1.7 M의 양으로 전해질 조성물 중에 존재할 수 있다.
- [0111] 선택적으로, 본 명세서에 기재된 바와 같은 전해질 조성물은 리튬 붕소 화합물, 사이클릭 설통, 사이클릭 설펜, 사이클릭 카르복실산 무수물, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 붕소 화합물, 사이클릭 설통, 사이클릭 설펜, 사이클릭 설펜, 사이클릭 카르복실산 무수물, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하고, 전해질 성분은 하기 화학식으로 나타낸 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르를 포함한다:
- [0112] $\text{R}^1\text{-COO-R}^2$

[0113] (상기 식에서,

[0114] i) R¹은 H, 알킬 기, 또는 플루오로알킬 기이고;

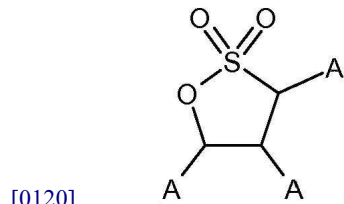
[0115] ii) R²는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고;

[0116] iv) R¹ 및 R² 중 하나 또는 둘 모두는 플루오린을 포함하고;

[0117] v) 한 쌍으로서 취해진 R¹과 R²는 적어도 2개의 탄소 원자 내지 7개 이하의 탄소 원자를 포함함). 일부 구현예에서, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 CH₃-COO-CH₂CF₂H를 포함한다.

[0118] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 붕소 화합물을 추가로 포함한다. 적합한 리튬 붕소 화합물은 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 기타 다른 리튬 붕소 염, Li₂B₁₂F_{12-x}H_x(여기서, x는 0 내지 8임), 리튬 플루오라이드 및 음이온 수용체, 예컨대 B(OC₆F₅)₃의 혼합물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 리튬 보레이트 염을 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 포함한다. 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트를 포함한다. 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 리튬 테트라플루오로보레이트를 포함한다. 리튬 보레이트 염은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위로, 예를 들어 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 약 4.0 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 2.0 중량%의 범위로 전해질 조성물 중에 존재할 수 있다. 리튬 붕소 화합물은 상업적으로 입수되거나 당업계에서 알려진 방법으로 제조될 수 있다.

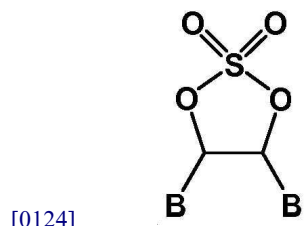
[0119] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 사이클릭 설톤을 추가로 포함한다. 적합한 설톤은 하기 화학식으로 나타낸 것들을 포함한다:



[0121] 상기 식에서, 각각의 A는 독립적으로 수소, 플루오린, 또는 선택적으로 플루오린화된 알킬, 비닐, 알릴, 아세틸렌, 또는 프로파르길 기이다. 비닐(H₂C=CH-), 알릴(H₂C=CH-CH₂-), 아세틸렌(HC≡C-), 또는 프로파르길(HC≡C-CH₂-) 기는 각각 비치환되거나 부분 또는 완전 플루오린화될 수 있다. 각각의 A는 나머지 다른 A 기들 중 하나 이상과 동일하거나 상이할 수 있고, A 기들 중 2개 또는 3개는 함께 고리를 형성할 수 있다. 둘 이상의 설톤의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적합한 설톤은 1,3-프로판 설톤, 3-플루오로-1,3-프로판 설톤, 4-플루오로-1,3-프로판 설톤, 5-플루오로-1,3-프로판 설톤, 및 1,8-나프탈렌설톤을 포함한다. 일 구현예에서, 설톤은 1,3-프로판 설톤을 포함한다. 일 구현예에서, 설톤은 3-플루오로-1,3-프로판 설톤을 포함한다.

[0122] 일 구현예에서, 설톤은 총 전해질 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 또는 약 1.5 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 2 중량%로 존재한다.

[0123] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 하기 화학식으로 나타낸 사이클릭 설페이트를 추가로 포함한다:

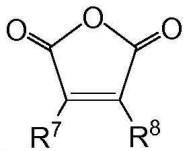


[0125] 상기 식에서, 각각의 B는 독립적으로 수소 또는 선택적으로 플루오린화된 비닐, 알릴, 아세틸렌, 프로파르길,

또는 C₁-C₃ 알킬 기이다. 비닐(H₂C=CH-), 알릴(H₂C=CH-CH₂-), 아세틸렌(HC≡C-), 프로파르길(HC≡C-CH₂-), 또는 C₁-C₃ 알킬 기는 각각 비치환되거나 부분 또는 완전 플루오린화될 수 있다. 둘 이상의 사이클릭 설페이트의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적합한 사이클릭 설페이트는 에틸렌 설페이트(1,3,2-디옥사티올란, 2,2-디옥사이드), 1,3,2-디옥사티올란, 4-에티닐-, 2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란, 4-에테닐-, 2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란, 디에티닐-, 2,2-디옥사이드, 1,3,2-디옥사티올란, 4-메틸-, 2,2-디옥사이드, 및 1,3,2-디옥사티올란, 4,5-디메틸-, 2,2-디옥사이드를 포함한다. 일 구현예에서, 사이클릭 설페이트는 에틸렌 설페이트이다. 일 구현예에서, 사이클릭 설페이트는 총 전해질 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 미만, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량% 미만, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 2 중량% 내지 약 3 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 사이클릭 설페이트는 총 전해질 조성물의 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 또는 약 1.5 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 2 중량%로 존재한다.

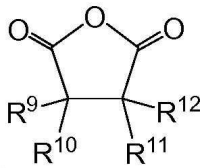
[0126] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 사이클릭 카르복실산 무수물을 추가로 포함한다. 적합한 사이클릭 카르복실산 무수물은 화학식 I 내지 화학식 VIII로 나타낸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다:

[0127] [화학식 I]



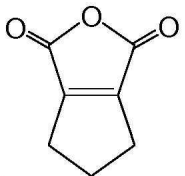
[0128]

[0129] [화학식 II]



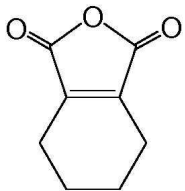
[0130]

[0131] [화학식 III]



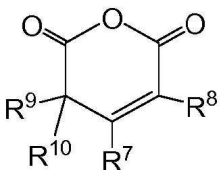
[0132]

[0133] [화학식 IV]



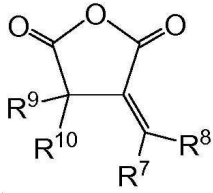
[0134]

[0135] [화학식 V]



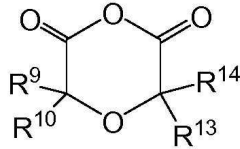
[0136]

[0137] [화학식 VI]



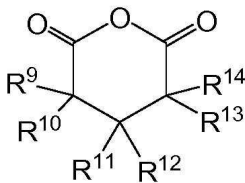
[0138]

[0139] [화학식 VII]



[0140]

[0141] [화학식 VIII]



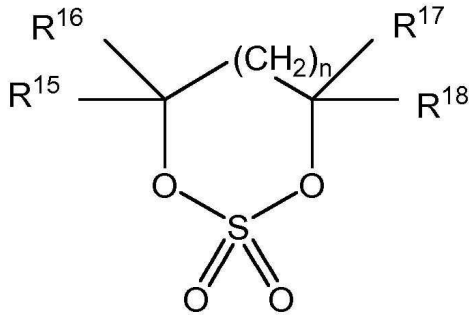
[0142]

[0143] 상기 식에서, R⁷ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 H; F; F, 알콕시, 및/또는 티오알킬 치환체로 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 라디칼; 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알켄 라디칼; 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 라디칼이다. 알콕시 치환체는 1개 내지 10개의 탄소를 가질 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있으며; 알콕시 치환체의 예에는 -OCH₃, -OCH₂CH₃, 및 -OCH₂CH₂CH₃가 포함된다. 티오알킬 치환체는 1개 내지 10개의 탄소를 가질 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있으며; 티오알킬 치환체의 예에는 -SCH₃, -SCH₂CH₃, 및 -SCH₂CH₂CH₃가 포함된다. 적합한 사이클릭 카르복실산 무수물의 예에는 말레산 무수물; 석신산 무수물; 글루타르산 무수물; 2,3-디메틸말레산 무수물; 시트라콘산 무수물; 1-사이클로펜텐-1,2-디카르복실산 무수물; 2,3-디페닐말레산 무수물; 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물; 2,3-디하이드로-1,4-디티오노-[2,3-c] 푸란-5,7-디온; 및 페닐말레산 무수물이 포함된다. 이들 사이클릭 카르복실산 무수물 중 둘 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르복실산 무수물은 말레산 무수물을 포함한다. 일 구현예에서, 사이클릭 카르복실산 무수물은 말레산 무수물, 석신산 무수물, 글루타르산 무수물, 2,3-디메틸말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 사이클릭 카르복실산 무수물은 특수 화학 회사, 예컨대 Sigma-Aldrich, Inc.(미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수될 수 있거나, 당업계에 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 사이클릭 카르복실산 무수물을 적어도 약 99.0%, 예를 들어 적어도 약 99.9%의 순도 수준으로 정제하는 것이 바람직하다. 정제는 당업계에 알려진 방법을 사용하여 행해질 수 있다.

[0144] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 사이클릭 카르복실산 무수물을 포함한다. 일부 구현예에서, 사이클릭 카르복실산 무수물은 하한치 및 상한치로 규정된 중량 백분율로 전해질 조성물 중에 존재한다. 범위의 하한치는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 또는 2.5이고, 범위의 상한치는 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 또는 5.0이다. 모든 중량 백분율은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0145] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 6원 고리 또는 더 많은 구성원의 고리를 함유하는 헤테로사이클릭 설페이트를 추가로 포함한다. 적합한 헤테로사이클릭 설페이트는 화학식 IX로 나타낸 화합물을 포함한다:

[0146] [화학식 IX]



[0147]

[0148]

상기 식에서, R¹⁵ 내지 R¹⁸은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁ 내지 C₁₂ 알킬 기, 또는 C₁ 내지 C₁₂ 플루오로알킬 기를 나타내고, n은 1, 2, 또는 3의 값을 갖는다. 적합한 헤테로사이클릭 설페이트의 예는 n은 1이고, 각각의 R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, 및 R¹⁸은 H인 1,3-프로필렌 설페이트이다. 일 구현예에서, 헤테로사이클릭 설페이트는 총 전해질 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 미만, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량% 미만, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 1.0 중량% 내지 약 2 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 헤테로사이클릭 설페이트는 총 전해질 조성물의 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 또는 약 1.5 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 2 중량%로 존재한다.

[0149]

일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 비스(옥살레이토)보레이트, 에틸렌 설페이트, 및 말레산 무수물을 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 및 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드를 포함한다.

[0150]

일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트를 포함한다.

[0151]

일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다.

루오로에틸 아세테이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트를 포함한다.

[0152] 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다.

[0153] 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트를 포함한다.

[0154] 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 조성물은 플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 및 5 중량% 이하의 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 포함한다.

[0155] 선택적으로, 본 명세서에 개시된 전해질 조성물은 통상적인 전해질 조성물에, 특히 리튬 이온 배터리에 사용하기에 유용한 것으로 당업자에게 알려진 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 전해질 조성물은 또한 가스-감소 첨가제를 포함할 수 있으며, 가스-감소 첨가제는 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 동안 발생된 가스의 양을 감소시키는 데 유용하다. 가스-감소 첨가제는 임의의 유효량으로 사용될 수 있지만, 전해질 조성물의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 대안적으로 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 대안적으로 전해질 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%를 구성하도록 포함될 수 있다.

[0156] 통상적으로 알려진 적합한 가스-감소 첨가제는, 예를 들어 하기와 같다: 할로벤젠, 예컨대 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 요오도벤젠, 또는 할로알킬벤젠; 1,3-프로판 설통; 석신산 무수물; 에티닐 설포닐 벤젠; 2-설포벤조산 사이클릭 무수물; 디비닐 설통; 트리페닐포스페이트(TPP); 디페닐 모노부틸 포스페이트(DMP); γ -부티로락톤; 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논; 1,2-나프토퀴논; 2,3-디브로모-1,4-나프토퀴논; 3-브로모-1,2-나프토퀴논; 2-아세틸푸란; 2-아세틸-5-메틸푸란; 2-메틸 이미다졸1-(페닐설포닐)피롤; 2,3-벤조푸란; 플루오로-사이클로트리포스파젠, 예컨대 2,4,6-트리플루오로-2-페녹시-4,6-디프로폭시-사이클로트리포스파젠 및 2,4,6-트리플루오로-2-(3-(트리플루오로메틸)페녹시)-6-에톡시-사이클로트리포스파젠; 벤조트리아졸; 피플루오로에틸렌 카르보네이트; 아니솔; 디에틸포스포네이트; 플루오로알킬-치환된 디옥솔란, 예컨대 2-트리플루오로메틸디옥솔란 및 2,2-비스트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란; 트리메틸렌 보레이트; 디하이드로-3-하이드록시-4,5,5-트리메틸-2(3H)-푸라논; 디하이드로-2-메톡시-5,5-디메틸-3(2H)-푸라논; 디하이드로-5,5-디메틸-2,3-푸란디온; 프로펜 설통; 디글리콜산 무수물; 디-2-프로피닐 옥살레이트; 4-하이드록시-3-펜텐산 γ -락톤;

CF₃COOCH₂C(CH₃)(CH₂OCOCF₃)₂; CF₃COOCH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂OCOCF₃; α-메틸렌-γ-부티로락톤; 3-메틸-2(5H)-푸라논; 5,6-디하이드로-2-피라논; 디에틸렌 글리콜, 디아세테이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리글리콜 디아세테이트; 1,2-에탄디설피산 무수물; 1,3-프로판디설피산 무수물; 2,2,7,7-테트라옥사이드 1,2,7-옥사디티에판; 3-메틸-, 2,2,5,5-테트라옥사이드 1,2,5-옥사디티올란; 헥사메톡시사이클로트리포스파젠; 4,5-디메틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 2-에톡시-2,4,4,6,6-펜타플루오로-2,2,4,4,6,6-헥사하이드로-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린; 2,2,4,4,6-펜타플루오로-2,2,4,4,6,6-헥사하이드로-6-메톡시-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린; 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 1,4-비스(에테닐설포닐)-부탄; 비스(비닐설포닐)-메탄; 1,3-비스(에테닐설포닐)-프로판; 1,2-비스(에테닐설포닐)-에탄; 에틸렌 카르보네이트; 디에틸 카르보네이트; 디메틸 카르보네이트; 에틸 메틸 카르보네이트; 및 1,1'-[옥시비스(메틸렌설포닐)]비스-에텐.

[0157] 사용될 수 있는 기타 다른 적합한 첨가제는 HF 포착제, 예컨대 실란, 실라잔(Si-NH-Si), 에폭사이드, 아민, 아지리딘(2개의 탄소를 함유함), 탄산 리튬 옥살레이트의 염, B₂O₅, ZnO, 및 플루오린화 무기 염이다.

[0158] 또 다른 구현예에서, 전기화학 전지가 본 명세서에 제공되며, 본 전기화학 전지는 하우징, 서로 이온 전도성 접촉 상태로 하우징 내에 배치된 애노드 및 캐소드, 하우징 내에 배치되고 애노드와 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하는, 상기에서 본 명세서에 기재된 바와 같은 전해질 조성물, 및 애노드와 캐소드 사이에 존재하는 다공성 세퍼레이터를 포함한다. 일부 구현예에서, 전기화학 전지는 리튬 이온 배터리이다.

[0159] 일부 구현예에서, 하우징 내에 배치되는 전해질 조성물의 전해질 성분은 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르를 포함하며, 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르는 CH₃-COO-CH₂CF₂H, CH₃CH₂-COO-CH₂CF₂H, F₂CHCH₂-COO-CH₃, F₂CHCH₂-COO-CH₂CH₃, CH₃-COO-CH₂CH₂CF₂H, CH₃CH₂-COO-CH₂CH₂CF₂H, F₂CHCH₂CH₂-COO-CH₂CH₃, CH₃-COO-CH₂CF₃, CH₃CH₂-COO-CH₂CF₂H, CH₃-COO-CH₂CF₃, H-COO-CH₂CF₂H, H-COO-CH₂CF₃, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0160] 일부 구현예에서, 하우징 내에 배치되는 전해질 조성물의 전해질 성분은 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하며, 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트는 CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂H, CH₃-OC(O)O-CH₂CF₃, CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂CF₂H, HCF₂CH₂-OCOO-CH₂CH₃, CF₃CH₂-OCOO-CH₂CH₃, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0161] 일부 구현예에서, 하우징 내에 배치되는 전해질 조성물의 전해질 성분은 플루오린화 어사이클릭 에테르를 포함하며, 플루오린화 어사이클릭 에테르는 HCF₂CF₂CH₂-O-CF₂CF₂H 또는 HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H를 포함한다.

[0162] 하우징은 전기화학 전지 구성요소들을 수용하기에 적합한 임의의 용기일 수 있다. 하우징 재료는 당업계에 잘 알려져 있고, 예를 들어 금속 및 중합체 하우징을 포함할 수 있다. 하우징의 형상이 특별히 중요하지는 않지만, 적합한 하우징이 작거나 큰 원통, 각주형 케이스, 또는 파우치 형상으로 제조될 수 있다. 애노드 및 캐소드는 전기화학 전지의 유형에 따라 임의의 적합한 전도성 물질로 구성될 수 있다. 애노드 물질의 적합한 예에는 제한 없이, 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 티탄산리튬, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 흑연, 전이 금속 산화물, 및 리튬화 주석 산화물이 포함된다. 캐소드 물질의 적합한 예에는 제한 없이, 흑연, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 리튬 또는 나트륨을 포함하는 전기활성 전이 금속 산화물, 인듐 주석 산화물, 및 전도성 중합체, 예컨대 폴리피롤 및 폴리비닐페로센이 포함된다.

[0163] 다공성 세퍼레이터는 애노드와 캐소드 사이의 단락(short circuiting)을 방지하는 역할을 한다. 다공성 세퍼레이터는 통상적으로 미세다공성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합의 단일겹(single-ply) 또는 다중겹(multi-ply) 시트로 이루어진다. 다공성 세퍼레이터의 기공 크기는 애노드와 캐소드가 직접적으로 접촉하거나 입자 침투 또는 애노드 및 캐소드 상에 형성될 수 있는 수지상정(dendrite)으로부터 접촉하는 것을 방지할 정도로 충분히 작다. 본 발명에 사용하기에 적합한 다공성 세퍼레이터의 예는 미국 출원 SN 12/963,927(2010년 12월 9일에 출원됨, 미국 특허 출원 공개 2012/0149852, 이체는 미국 특허 8,518,525)에 개시되어 있다.

[0164] 애노드 또는 캐소드로서 기능할 수 있는 많은 상이한 유형의 물질이 알려져 있다. 일부 구현예에서, 캐소드는, 예를 들어, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 캐소드 전기활성 물질, 예컨대 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiCo_{0.9}Ni_{0.1}O₂, LiV₃O₈, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, 및 LiVPO₄F를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 캐소드 활물질은, 예를 들어 하기를 포함할 수 있다:

- [0165] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0166] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Z}_f$ (여기서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.0 \leq c \leq 0.7$, $0.05 \leq d \leq 0.4$, $0 \leq e \leq 0.2$ 이며, 여기서 $b+c+d+e$ 의 합은 약 1이고, $0 \leq f \leq 0.08$ 임);
- [0167] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$);
- [0168] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 및 $0 \leq c \leq 0.05$);
- [0169] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 \leq d \leq 0.05$);
- [0170] $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (여기서, $0 < x < 0.3$, $0 < y < 0.1$, 및 $0 < z < 0.06$).
- [0171] 상기 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P, 또는 이들의 조합이다. 적합한 캐소드는 미국 특허 5,962,166; 6,680,145; 6,964,828; 7,026,070; 7,078,128; 7,303,840; 7,381,496; 7,468,223; 7,541,114; 7,718,319; 7,981,544; 8,389,160; 8,394,534; 및 8,535,832, 및 그 안의 참고문헌에 개시된 것들을 포함한다. "희토류 원소"는 La부터 Lu까지, 및 Y 및 Sc로부터의 란탄족 원소를 의미한다.
- [0172] 또 다른 구현예에서, 캐소드 물질은 NMC 캐소드; 즉 LiNiMnCoO 캐소드이며, 더 구체적으로는, Ni:Mn:Co의 원자비가 1:1:1인 캐소드($\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$, 여기서 $0.98 \leq a \leq 1.05$, $0 \leq d \leq 0.05$, $b = 0.333$, $c = 0.333$, 여기서 R은 Mn을 포함함) 또는 Ni:Mn:Co의 원자비가 5:3:2인 캐소드($\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$, 여기서 $0.98 \leq a \leq 1.05$, $0 \leq d \leq 0.05$, $c = 0.3$, $b = 0.2$ 이며, 여기서 R은 Mn을 포함함)이다.
- [0173] 또 다른 구현예에서, 캐소드는 화학식 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{J}_c\text{O}_4\text{Z}_d$ 의 물질을 포함하며, 여기서 J는 Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Cu, V, Ti, Zr, Mo, B, Al, Ga, Si, Li, Mg, Ca, Sr, Zn, Sn, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; $0.9 \leq a \leq 1.2$, $1.3 \leq b \leq 2.2$, $0 \leq c \leq 0.7$, $0 \leq d \leq 0.4$ 이다.
- [0174] 또 다른 구현예에서, 본 명세서에 개시된 전기화학 전지 또는 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.6 V 초과와 전위 범위에서 30 mAh/g 초과와 용량을 나타내는 캐소드 활물질을 포함한다. 그러한 캐소드의 한 예는, 캐소드 활물질로서 스피넬 구조를 갖는 리튬-함유 망간 복합 산화물을 포함하는 안정화된 망간 캐소드이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 캐소드에서의 리튬-함유 망간 복합 산화물은 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_{4-d}$ 의 산화물을 포함하며, 여기서 x는 0.03 내지 1.0이고; x는 충전 및 방전 동안 리튬 이온 및 전자의 방출 및 흡수에 따라 변하고; y는 0.3 내지 0.6이고; M은 Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V, 및 Cu 중 하나 이상을 포함하고; z는 0.01 내지 0.18이고; d는 0 내지 0.3이다. 상기 화학식에서의 일 구현예에서, y는 0.38 내지 0.48이고, z는 0.03 내지 0.12이고, d는 0 내지 0.1이다. 상기 화학식에서의 일 구현예에서, M은 Li, Cr, Fe, Co 및 Ga 중 하나 이상이다. 안정화된 망간 캐소드는 또한 스피넬-층상 복합체를 포함할 수 있는데, 이는 망간-함유 스피넬 성분 및 리튬 풍부 층상 구조를 함유하는 것으로, 미국 특허 7,303,840에 기재된 바와 같다.
- [0175] 또 다른 구현예에서, 캐소드는 하기 화학식의 구조로 나타낸 복합 물질을 포함한다:
- [0176] $x(\text{Li}_{2-n}\text{A}_{1-n}\text{Q}_{n+v}\text{O}_{3-e}) \cdot (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d})$
- [0177] (상기 식에서,
- [0178] x는 약 0.005 내지 약 0.1이고;
- [0179] A는 Mn 또는 Ti 중 하나 이상을 포함하고;
- [0180] Q는 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Nb, Ni, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상을 포함하고;
- [0181] e는 0 내지 약 0.3이고;
- [0182] v는 0 내지 약 0.5이고;

- [0183] w는 0 내지 약 0.6이고;
- [0184] M은 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상을 포함하고;
- [0185] d는 0 내지 약 0.5이고;
- [0186] y는 약 0 내지 약 1이고;
- [0187] z는 약 0.3 내지 약 1이고;
- [0188] $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ 성분은 스피넬 구조를 갖고, $\text{Li}_{2-w}\text{Q}_{w+v}\text{A}_{1-v}\text{O}_{3-e}$ 성분은 층상 구조를 가짐).
- [0189] 또 다른 구현예에서는, 하기 화학식에서:
- [0190] $x(\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}) \cdot (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d})$,
- [0191] x는 약 0 내지 약 0.1이고, 나머지 다른 변수들에 대한 모든 범위는 본 명세서에서 상기에 기재된 바와 같다.
- [0192] 또 다른 구현예에서, 본 명세서에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 하기를 포함한다:
- [0193] $\text{Li}_a\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{DO}_{4-f}\text{Z}_f$
- [0194] (상기 식에서,
- [0195] A는 Fe, Mn, Ni, Co, V, 또는 이들의 조합이고;
- [0196] R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소, 또는 이들의 조합이고;
- [0197] D는 P, S, Si, 또는 이들의 조합이고;
- [0198] Z는 F, Cl, S, 또는 이들의 조합이고;
- [0199] $0.8 \leq a \leq 2.2$;
- [0200] $0 \leq x \leq 0.3$; 및
- [0201] $0 \leq f \leq 0.1$ 임).
- [0202] 또 다른 구현예에서, 본 명세서에 개시된 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지에서의 캐소드는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 약 4.1 V 이상, 또는 4.35 V 이상, 또는 4.5 V 초과, 또는 4.6 V 이상의 전위까지 충전되는 캐소드 활물질을 포함한다. 다른 예는 4.5 V 초과와 더 높은 충전 전위까지 충전되는 미국 특허 7,468,223에 기재된 것들과 같은 층상-층상 고용량 산소-방출 캐소드이다.
- [0203] 일부 구현예에서, 캐소드는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.6 V 초과와 전위 범위 내에서 30 mAh/g 용량 초과를 나타내는 캐소드 활물질, 또는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.35 V 이상의 전위까지 충전되는 캐소드 활물질을 포함한다.
- [0204] 본 발명에 사용하기에 적합한 캐소드 활물질은 문헌[Liu et al (*J. Phys. Chem. C* 13:15073-15079, 2009)]에 기재된 수산화물 전구체 방법과 같은 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 그러한 방법에서는, 수산화물 전구체가 KOH의 첨가에 의해 필요량의 망간, 니켈 및 기타 다른 원하는 금속(들) 아세트산염을 함유하는 용액으로부터 침전된다. 생성된 침전물은 오븐-건조되고, 이어서 3시간 내지 24시간 동안 산소 중에서 약 800°C 내지 약 1000°C에서 필요량의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 소성된다. 대안적으로, 캐소드 활물질은 미국 특허 5,738,957(Amine)에 기재된 바와 같이 고상 반응 공정 또는 졸-겔 공정을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0205] 본 발명에 사용하기에 적합한, 캐소드 활물질이 함유되어 있는 캐소드는 유효량의 캐소드 활물질(예를 들어, 약 70 중량% 내지 약 97 중량%), 중합체 결합제, 예컨대 폴리비닐리덴 디플루오라이드, 및 전도성 탄소를 적합한 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 페이스트를 생성하고, 이어서 이것을 전류 콜렉터, 예컨대 알루미늄 포일 상에 코팅하고, 건조시켜 캐소드를 형성하는 것과 같은 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0206] 본 명세서에 개시된 바와 같은 전기화학 전지 또는 리튬 이온 배터리는 애노드를 추가로 함유하며, 이것은 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 애노드 활물질을 포함한다. 적합한 애노드 활물질의 예에는, 예를 들어 리튬 합금, 예컨대 리튬-알루미늄 합금, 리튬-납 합금, 리튬-구소 합금, 및 리튬-주석 합금; 탄소 물질, 예컨대 흑연

및 메소카본 마이크로비드(MCMB); 인-함유 물질, 예컨대 흑인(black phosphorus), MnP_4 및 CoP_3 ; 금속 산화물, 예컨대 SnO_2 , SnO 및 TiO_2 ; 안티몬 또는 주석을 함유하는 나노복합재, 예를 들어 안티몬, 알루미늄, 티타늄 또는 몰리브덴의 산화물, 및 탄소를 함유하는 나노복합재, 예컨대 문헌[Yoon et al (*Chem. Mater.* 21, 3898-3904, 2009)]에 기재된 것들; 및 티탄산리튬, 예컨대 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $LiTi_2O_4$ 가 포함된다. 일 구현예에서, 애노드 활물질은 티탄산리튬 또는 흑연이다. 또 다른 구현예에서, 애노드는 흑연이다.

[0207] 애노드는 캐소드에 대해 상기 기재된 것과 유사한 방법에 의해 제조될 수 있는데, 여기서는 예를 들어, 결합제, 예컨대 비닐 플루오라이드-기반 공중합체를 유기 용매 또는 물 중에 용해 또는 분산시키고, 이어서 이것을 전도성 활물질과 혼합하여 페이스트를 수득한다. 페이스트를 전류 콜렉터로서 사용되는 금속 포일, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리 포일 상에 코팅한다. 페이스트를, 바람직하게는 열로 건조시켜, 활물질이 전류 콜렉터에 결합되도록 한다. 적합한 애노드 활물질 및 애노드는 Hitachi, NEI Inc.(미국 뉴저지주 서머셋 소재), 및 Farasis Energy Inc.(미국 캘리포니아주 헤이워드 소재)와 같은 회사로부터 구매가능하다.

[0208] 본 명세서에 개시된 바와 같은 전기화학 전지는 다양한 응용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기화학 전지는 전자적으로 동력화 또는 보조되는 다양한 디바이스("전자 디바이스"), 예컨대 컴퓨터, 카메라, 라디오, 파워 툴, 원격통신 디바이스, 또는 수송 디바이스(동력 차량, 자동차, 트럭, 버스 또는 비행기를 포함함)에서 그리드 저장장치(grid storage)를 위해 또는 전력 공급원으로서 사용될 수 있다. 본 개시내용은 또한, 개시된 전기화학 전지를 포함하는 전자 디바이스, 수송 디바이스, 또는 원격통신 디바이스에 관한 것이다.

[0209] 또 다른 구현예에서, 전해질 조성물을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 본 방법은 a) 사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제1 용매; b) 비-플루오린화 어사이클릭 카르보네이트를 포함하는 제2 용매; c) i) 플루오린화 어사이클릭 카르복실산 에스테르; ii) 플루오린화 어사이클릭 카르보네이트; iii) 플루오린화 어사이클릭 에테르; iv) 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 전해질 성분; 및 d) 전해질 염을 배합하여 전해질 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 이들 성분들은 임의의 적합한 순서대로 배합될 수 있다. 배합 단계는 전해질 조성물의 개별 성분들을 순차적으로 또는 동시에 첨가함으로써 달성될 수 있다. 일부 구현예에서, 성분 a)와 성분 b)를 배합하여 제1 용액을 제조한다. 제1 용액의 형성 후에, 원하는 농도의 전해질 염을 갖는 전해질 조성물을 생성하기 위하여 일정량의 전해질 염을 제1 용액에 첨가하고, 이어서 원하는 양의 전해질 성분이 첨가된다. 대안적으로, 제1 용액의 형성 후에, 원하는 양의 전해질 성분이 첨가된 후, 원하는 양의 전해질 염이 첨가된다. 대안적으로, 성분 a)와 성분 c), 또는 성분 b)와 성분 c)를 배합하여 제1 용액을 제조하고, 제1 용액의 형성 후에, 나머지 성분들을 첨가하여 전해질 조성물을 생성한다. 통상적으로, 균질한 혼합물을 형성하기 위하여 성분들을 첨가하는 동안 및/또는 그 후에 전해질 조성물을 교반한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0210] 본 명세서에 개시된 개념은 하기 실시예에 예시되어 있으며, 이들은 이러한 의도가 명시적으로 언급되어 있지 않는 한 청구범위의 범주의 제한으로서 사용되거나 해석되는 것으로 의도되지 않는다. 상기 논의 및 이들 실시예로부터, 당업자는 본 명세서에 개시된 개념의 본질적인 특성을 확인할 수 있고, 이의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서, 다양한 용도 및 조건에 맞게 다양한 변경 및 변형을 이룰 수 있다.

[0211] 사용된 약어의 의미는 하기와 같다: "°C"는 섭씨도를 의미하고; "g"는 그램을 의미하고, "mg"은 밀리그램을 의미하고, "µg"은 마이크로그램을 의미하고, "L"는 리터를 의미하고, "mL"는 밀리리터를 의미하고, "µL"는 마이크로리터를 의미하고, "mol"은 몰을 의미하고, "mmol"은 밀리몰을 의미하고, "M"은 몰 농도를 의미하고, "중량%"는 중량 기준 퍼센트를 의미하고, "mm"는 밀리미터를 의미하고, "µm"는 마이크로미터를 의미하고, "ppm"은 백만분율을 의미하고, "h"는 시간을 의미하고, "min"은 분을 의미하고, "psig"는 제곱인치당 파운드 게이지를 의미하고, "kPa"은 킬로파스칼을 의미하고, "A"는 암페어를 의미하고, "mA"는 밀리암페어를 의미하고, "mAh/g"은 그램당 밀리암페어 시간을 의미하고, "V"는 볼트를 의미하고, "xC"는 x와 전류(단위: A)의 곱으로서, Ah로 표현되는 배터리의 공칭 용량과 수치상 동일한 정전류를 의미하고, "rpm"은 분당 회전수를 의미하고, "NMR"은 핵자기 공명 분광법을 의미하고, "GC/MS"는 가스 크로마토그래피/질량 분석을 의미하고, "Ex"는 실시예를 의미하고, "Comp. Ex"는 비교예를 의미한다.

[0212] **재료 및 방법**

[0213] 2,2-디플루오로에틸 아세테이트(DFEA)의 대표적인 제조

[0214] 아세트산칼륨을 HCF_2CH_2Br 과 반응시킴으로써 실시예 및 비교예에서 사용되는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를

제조하였다. 하기는 본 제조에 사용된 통상적인 절차이다.

[0215] 아세트산칼륨(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 Aldrich사, 99%)을 0.5 mmHg 내지 1 mmHg(66.7 Pa 내지 133 Pa)의 진공 하에서 100℃에서 4시간 내지 5시간 동안 건조시켰다. 건조된 물질은, 카를 피셔 적정(Karl Fischer titration)에 의해 결정하였을 때, 물 함량이 5 ppm 미만이었다. 드라이 박스 내에서, 212 g(2.16 mol, 8 몰% 과량)의 건조된 아세트산칼륨을 무거운 자석 교반 막대가 들어 있는 1.0 L 3구 둥근바닥 플라스크 내로 넣었다. 플라스크를 드라이 박스로부터 꺼내고, 폼 후드(fume hood) 내로 옮기고, 이것에 열전쌍 웰(thermocouple well), 드라이아이스 응축기, 및 첨가 깔때기를 구비하였다.

[0216] 설폴란(500 mL, Aldrich사, 99%, 카를 피셔 적정에 의해 결정하였을 때 600 ppm의 물)을 용용시키고, 질소 유동 하에서 액체로서 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 교반을 시작하고, 반응 매체의 온도를 약 100℃가 되게 하였다. HCF₂CH₂Br(290 g, 2 mol, E.I. du Pont de Nemours and Co., 99%)을 첨가 깔때기에 넣고, 반응 매체에서 서서히 첨가하였다. 첨가는 미약한 발열을 나타내었고, 반응 매체의 온도는 첨가 시작 후 15분 내지 20분만에 120℃ 내지 130℃까지 상승하였다. HCF₂CH₂Br의 첨가는 내부 온도를 125℃ 내지 135℃로 유지하는 속도로 유지하였다. 첨가는 약 2시간 내지 3시간이 걸렸다. 반응 매체를 추가 6시간 동안 120℃ 내지 130℃에서 교반하였다(통상적으로, 이 시점에서의 브로마이드의 전환율은 약 90% 내지 95%임). 이어서, 반응 매체를 실온까지 냉각시키고 밤새 교반시켰다. 다음날 아침, 추가 8시간 동안 가열을 재개하였다.

[0217] 이 시점에서, 출발 브로마이드는 NMR에 의해 검출 불가능하였고, 조(crude) 반응 매체는 0.2% 내지 0.5%의 1,1-디플루오로에탄올을 함유하였다. 반응 플라스크 상의 드라이아이스 응축기를 Teflon[®] 밸브를 갖는 호스 어댑터로 대체하고, 플라스크를 콜드 트랩(-78℃, 드라이아이스/아세톤)을 통해 기계식 진공 펌프에 연결하였다. 반응 생성물을 1 mmHg 내지 2 mmHg(133 Pa 내지 266 Pa)의 진공 하에서 40℃ 내지 50℃에서 콜드 트랩 내로 옮겼다. 이렇게 옮기는 데 약 4시간 내지 5시간이 걸렸으며, 그 결과 약 98% 내지 98.5% 순도의 220 g 내지 240 g의 조 HCF₂CH₂OC(O)CH₃가 생성되었으며, 이것은 소량의 HCF₂CH₂Br(약 0.1% 내지 0.2%), HCF₂CH₂OH(0.2% 내지 0.8%), 설폴란(약 0.3% 내지 0.5%) 및 물(600 ppm 내지 800 ppm)에 의해 오염되었다. 대기압에서 스피닝 밴드 증류를 사용하여 조 생성물의 추가의 정제를 수행하였다. 비점이 106.5℃ 내지 106.7℃인 분획을 수집하고, 불순물 프로파일을 GC/MS(모세관 컬럼 HP5MS, 페닐-메틸 실록산, Agilent 19091S-433, 30 m, 250 μm, 0.25 μm; 캐리어 가스 - He, 유량 1 mL/min; 온도 프로그램: 40℃, 4분, 온도 램프(ramp) 30℃/min, 230℃, 20분)를 사용하여 모니터링하였다. 통상적으로, 240 g의 조 생성물의 증류는 99.89% 순도의 약 120 g의 HCF₂CH₂OC(O)CH₃(250 ppm 내지 300 ppm의 H₂O) 및 99.91% 순도의 80 g의 물질(약 280 ppm의 물을 함유함)을 제공하였다. 증류된 생성물로부터 3A 분자체(molecular sieve)에 의한 처리에 의해, 카를 피셔 적정에 의해 물이 검출 불가능할 때까지(즉, 1 ppm 미만이 될 때까지) 물을 제거하였다.

[0218] 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트(DFEMC)의 합성

[0219] 4644 mL의 디클로로메탄(DCM) 중 404 mL의 2,2-디플루오로에탄올(DFE; 525 g; 6.40 mol; mw=82.05; D=1.30; bp=95℃; Synquest 2101-3-02) 및 11.6 g의 4-(디메틸아미노)피리딘(DMAP; 94.9 mmol; 1.5 몰%; mw=122.17; Aldrich 107700)의 용액을 순환 냉각기를 통해 냉각시켰으며, 이때 그것을 하부 방출 밸브, 응축기, 오버헤드 교반기 및 적하 깔때기를 구비한 20 L 재킷형 플라스크 내에서 질소 하에서 교반하였다. 수성 NaOH(441 mL; 50 중량% NaOH; 8.3 mol; 30% 과량; 0.75 g의 NaOH/mL; 18.8 M; D=1.52; Aldrich 415413)를 모두 한꺼번에 첨가하고, 혼합물을 교반하고 1℃까지 냉각시켰다. 혼합물을 신속하게 교반하였으며, 이때 584 mL의 차가운 메틸 클로로포르메이트(MCF, 712 g; 7.54 mol; 18% 과량; mw=94.50; D=1.22; bp=70℃, Aldrich M35304)를 5 mL/min 내지 10 mL/min으로 첨가하였다. 냉각기를 -20℃로 설정하여 반응 온도를 2℃ 내지 3℃에서 유지하였다. MCF의 약 절반을 첨가한 후, 수성 상 중의 염은 결정화되었으며, 액체 수성 NaOH의 부재 시에, 반응은 본질적으로 정지하였다. 물(300 mL)을 첨가하여 염을 액화시키고, 반응은 다시 진행되었다. MCF를 전부 첨가하였을 때(1.5시간의 총 첨가 시간), 디클로로메탄 용액을 샘플링하고, 가스 크로마토그래피(30-m DB-5; 30℃/5 min, 이어서 10℃/min; He: 13.8 cc/min): 0.97분(0.006%, DFE); 1.10분(61.019%, DCM); 1.92분(0.408%, 디메틸 카르보네이트, DMC); 4.38분(38.464%, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, DFEMC)에 의해 분석하였다. DFEMC:DFE=6410; DFEMC:DMC=94. 디클로로메탄 생성물 용액을 하부 밸브를 통해 인출하고, 플라스크를 물로 세척하였으며; 이어서, 디클로로메탄 용액을 플라스크에 다시 넣고, 순차적으로 2 × 750 mL의 5% 염산에 이어서, 1.5 L의 포화 중탄산나트륨과 함께 교반하고, 마지막으로 황산마그네슘으로 건조시켰다.

[0220] 디클로로메탄을 약 40℃/500 torr에서 5 L 플라스크로부터 단순형 스틸 헤드(simple still head)가 상부에 부착

된 12" 빈 컬럼을 통해 증류 제거하였다. 이어서, 잔류 포트 물질을 100℃/250 torr에서 증류시켜 866 g의 조 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 산출하였으며; GC 분석은 DFE 0.011%; DCM 4.733%; DMC 0.646%; DFEMC 94.568%; 비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트(BDFEC) 0.043%를 나타내었다. 이것은 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트의 91% 수율이다. 조 DFEMC를 285 torr에서 95℃ 내지 113℃ 배쓰로부터 0.16 in SS316 메시 새들이 패키징된 18" 유리 컬럼을 통해 재증류시켰다. 분획 7 내지 10을 약 90℃/285 torr에서 105℃ 내지 113℃ 배쓰로부터 증류시켰다. 이들 분획의 GC-FID 분석은 표 1에 제공되어 있다. 포트(25 g)는 대부분 BDFEC였다.

표 1

GC-FID 분석에 의한 증류 분획 조성

분획	DFE %	DMC %	DFEMC %	BDFEC %	수득량, g
7	0.0089	0.8403	99.0496	0.0500	501
8	0.0019	0.0023	99.9283	0.0522	128
9	0.0094	0.0300	99.3358	0.5787	61
10	0.0110	-	99.0150	0.9240	11

[0221]

[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

[0227]

분획 7 내지 9를 합하고, 부분 진공(70 torr) 하에서 100℃ 유조로부터 0.16 in SS316 메시 새들(Ace Glass 6624-04)이 패키징된 20 cm × 2.2 cm 컬럼을 통해 하기의 4개의 분획으로 증류시켜 DFE를 제거하였다: #1(23 g), #2(20 g), #3(16 g) 및 #4(13 g). 증류물의 DFE 함량을 GC에 의해 분석하였다: #1(0.100%), #2(0.059%), #3(0.035%) 및 #4(0.026%). 포트 물질(602 g)을 GC-FID에 의해 분석하였다: DFE 0.0016%; DMC 0.1806%; DFEMC 99.6868%; BDFEC 0.1132%. DMC, DFEMC 및 BDFEC의 합계는 생성물의 99.9808%를 차지하였으며; 이는 16 ppm의 DFE를 함유하였다. 생성물은 또한 카를-피셔 적정에 의해 18 ppm의 물을 함유하였다.

리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB)의 정제

질소 퍼지된 드라이 박스 내에서, 하기 절차를 사용하여 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB, Sigma Aldrich, 757136-25G)를 정제하였다. 25 g의 LiBOB를 테플론-코팅된 교반 막대가 구비된 500 mL 삼각 플라스크에 첨가하였다. 이것에, 125 mL의 무수 아세토니트릴(Sigma Aldrich사, Fluka, 분자체)을 첨가하였다. 플라스크를 유조를 사용하여 45℃에서 10분 동안 가열하였다. 혼합물을 진공을 사용하여 미세기공 유리 프리트(Chemglass, F, 60 mL)을 통해 500 mL 필터 플라스크 내로 여과하였다. 용액을 실온까지 냉각되게 하여, 투명한 용액을 형성하고, 125 mL의 차가운 톨루엔(-25℃의 냉동기, Sigma Aldrich CHROMASOLV[®])을 첨가하였다. 즉각적인 침전이 관찰되었으며, 이 혼합물을 20분 동안 그대로 두어서 추가의 고체 형성이 이루어지게 하였다. 용액을 미세기공 유리 프리트(Chemglass, F, 60 mL)을 통해 500 mL 둥근바닥 플라스크 내로 여과하였다. 여과 케이크를 차가운 무수 톨루엔(2 × 20 mL)으로 세척하고, 유리 깔때기를 사용하여 입구가 긴 원통형 플라스크에 옮겼다. 이 플라스크를 단단히 캡핑하고, 글로브 박스로부터 꺼내고, 쿠겔로(Kugelrohr)에 연결시키고, 이어서 이것을 고진공에 연결시켰다. 이 플라스크를 실온에서 밤새 고진공(60 밀리토르 내지 100 밀리토르) 하에서, 그리고 이어서 140℃에서 추가 3일 동안 고진공(60 밀리토르 내지 80 밀리토르) 하에서 건조시켰다. 이 시점에서, 플라스크를 캡핑하고, 추가의 정제를 위하여 드라이 박스에 되돌려 놓았다. 하기에 기재된 바와 같이, 프로필렌 카르보네이트를 사용하여 LiBOB를 추가로 정제하였다.

프로필렌 카르보네이트 정제(LiBOB를 추가로 정제하기 위해 사용됨)

프로필렌 카르보네이트(PC, Aldrich, HPLC용 CHROMASOLV, 99.7%)를 드라이 박스에 옮기고 활성 분자체 상에 놓아서 용매를 건조시켰다. 300 mL의 PC를 교반 막대를 구비한 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 이것을 Vigreux 컬럼을 구비한 싱글 피스 증류 장치에 연결시켰다. 이어서, 이 장치를 고진공(약 500 밀리토르) 하에 두고, 교반하면서 용액을 탈기하였다. 이어서, 온도를 50℃까지, 그리고 이어서 90℃까지 증가시켰다. 최종적으로, 진공은 약 250 밀리토르까지 증가되었으며, PC 분획이 증류되기 시작하였다. 7개의 분획을 수집하였다. 마지막 2개의 분획(전체 약 290 mL)을 후속 단계에 사용하였다.

희생 분량의 LiBOB를 사용하여, 분별 증류된 프로필렌 카르보네이트 내의 임의의 나머지 불순물을 포획하였다. 10.2 g의 LiBOB(독일 프랑크푸르트 소재의 Rockwood Lithium사)를 200 mL의 증류된 PC와 배합하였다. 이것을 100℃에서 드라이 박스 내에서 밤새 교반하였다. 이어서, 혼합물을 단순 증류 장치에 연결시키고, PC를 증류시켜 둥근바닥 플라스크 내로 수집하였다. 히트 건(heat gun)을 다회 사용하여 PC가 증류되는 것을 도왔다. 이어

서, 수집된 이 프로필렌 카르보네이트를 드라이 박스에 옮기고, 이를 사용하여 LiBOB를 정제하였다.

[0228] 글로브 박스 내에서, 테플론-코팅된 교반 막대가 구비된 250 mL 둥근바닥 플라스크에, 17 g의 LiBOB(상기 기재된 바와 같이, 아세토니트릴 및 톨루엔을 사용하여 미리 정제됨) 및 75 mL의 정제된 프로필렌 카르보네이트를 첨가하였다. 이것을 글로브 박스 내에서 실온에서 약 2시간 동안 교반하였다. 용액이 투명하지 않으면, 온도를 60°C까지 증가시키고 약 15분 동안 교반하였다.

[0229] 이어서, 이 튜브를 단순 증류 장치에 연결시켰다. 증류 장치를 수용(receiver) 둥근바닥 플라스크 및 클램핑된 고무 튜브를 사용하여 밀봉하였다. 이어서, 드라이 박스에서 장치를 꺼냈다. 고무 튜브를 슈링크 라인/고진공에 연결하고, 장치를 진공(약 150 밀리토르) 하에 두었다. 수용 플라스크를 드라이 아이스/아세톤 트랩으로 둘러싸고, LiBOB/PC 플라스크를 유조(55°C 내지 70°C) 내에서 가열하였다. 고진공의 효율에 기초하여 온도를 조정하였다. 온도가 너무 높으면, 증류 헤드의 상부에 LiBOB가 수집되기 시작할 것이다. 대부분의 PC가 제거된 후에, 히트 건을 사용하여 액적이 증류 헤드로부터 이동되는 것을 도왔다. 액적이 나타나지 않을 때까지 이것을 반복하였다. 이어서, 드라이 아이스/아세톤 수용 트랩(receiver trap)을 액체 질소 트랩으로 대체하고, 유조 온도를 (역시 진공에 따라) 115°C 내지 130°C까지 서서히 증가시켰다. 히트 건을 다시 사용하여 증류 헤드 내의 PC의 액적을 제거하였다. 더 이상의 PC가 제거되지 않을 때까지 이것을 반복하였다.

[0230] 이어서, 열/액체 질소로부터 장치를 옮겨서 질소 하에 두었다. LiBOB가 냉각되고, PC가 실온까지 가온된 후에, 포셉을 사용하여 장치 튜브를 클램핑하여 그것을 질소 하에 유지하였다. 이어서, 안티챔버(antechamber)를 연속 유동의 질소로 약 20분 동안 퍼지함으로써 그것을 드라이 박스에 옮겼다.

[0231] 에틸렌 설페이트(ES) 정제

[0232] 글로브 박스 내에서, 12 g의 에틸렌 설페이트(미국 일리노이주 우드 데일 소재의 ChemImpex사)를 드라이 아이스/아세톤을 위한 장착물이 구비된 승화기에 첨가하였다. 이것을 드라이 박스 내에서 밀봉하고, 꺼내고, 고진공(약 100 밀리토르)에 연결시켰다. 튜브를 먼저 진공 하에 둔 후, 밸브를 개방하여 승화기를 진공 하에 놓이게 하였다. 장착물을 드라이 아이스 및 아세톤으로 충전하고, 승화기의 바닥을 60°C까지 예열된 유조 중에 잠그었다. 이것을 약 4시간 동안, 또는 백색 고체가 전부 콜드 핑거에 접촉될 때까지 가열하였다. 이 시점에서, 밸브를 밀봉하여 내용물을 진공 하에 유지하였다. 튜브를 질소 하에 놓고서 제거하였다. 이어서, 드라이 아이스/아세톤 트랩을 비우고, 승화기의 외부를 세정하였다. 이것을 글로브 박스 내로 옮기고, 플라스틱 깔때기를 사용하여 건조된 유리 용기 내로 백색 고체를 수집하였다. 이어서, $CDCl_3$ 중 승화된 ES의 NMR을 획득하여 그의 순도를 확인하였다. 정제된 ES를 필요할 때까지 냉동기 내의 유리 용기 내에 저장하였다.

[0233] 말레산 무수물(MA) 정제

[0234] 글로브 박스 내에서, 27 g의 말레산 무수물(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 Aldrich사)을 드라이 아이스/아세톤을 위한 장착물이 구비된 대형 승화기에 첨가하였다. 이것을 드라이 박스 내에서 밀봉하고, 꺼내고, 고진공(약 100 밀리토르)에 연결시켰다. 튜브를 먼저 진공 하에 둔 후, 밸브를 개방하여 승화기를 소기하였다. 장착물을 드라이 아이스 및 아세톤으로 충전하고, 승화기의 바닥을 60°C까지 예열된 유조 중에 잠그었다. 이것을 1시간 동안 가열하고, 이어서 온도를 추가 7시간 동안 85°C까지, 또는 승화된 백색 고체 전부가 콜드 핑거에 접촉될 때까지 증가시켰다. 이 시점에서, 밸브를 밀봉하여 내용물을 진공 하에 유지하였다. 튜브를 질소 하에 놓고서 제거하였다. 이어서, 드라이 아이스/아세톤 트랩 내의 물질을 비우고, 승화기의 외부를 세정하였다. 이것을 글로브 박스 내로 옮기고, 플라스틱 깔때기를 사용하여 건조된 유리 용기 내로 백색 고체를 수집하였다. 이어서, $CDCl_3$ 중 MA의 NMR을 획득하여 그의 순도를 확인하였다. 정제된 MA를 필요할 때까지 드라이 박스 내의 유리 용기 내에 저장하였다.

[0235] 전해질 제조

[0236] 실시예 1의 경우, 하기와 같이 전해질 조성물을 제조하였다. 하기 중량을 갖는 디에틸 카르보네이트(DEC)(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사) 및 에틸 메틸 카르보네이트(EMC)(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사)의 하기 3개의 스톡 용액을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 제조하였다: 1) 13.848 g의 DEC 및 36.158 g의 EMC, 2) 13.847 g의 DEC 및 36.155 g의 EMC, 및 3) 13.848 g의 DEC 및 36.162 g의 EMC. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다.

[0237] 다음으로, 상기 기재된 113.200 g의 DEC/EMC 혼합물을 질소-퍼지된 드라이 박스 내에서 15.097 g의 플루오로에

틸렌 카르보네이트(FEC)(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사) 및 22.638 g의 프로필렌 카르보네이트(PC)(제공받은 그대로의 것, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사)와 배합하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 카를 피셔 적정에 의해 결정될 때 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다.

[0238] 이어서, 9.0136 g의 DEC/EMC/FEC/PC 혼합물을 0.1126 g의 LiBOB와 배합하고, 밤새 온화하게 교반하였다. 이어서, 0.0568 g의 MA, 0.5615 g의 DFEA, 및 1.3540 g의 LiPF₆(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사)를 첨가하였다. 혼합물을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시켰다. 0.1688 g의 에틸렌 설페이트(ES)의 별개의 바이알을 준비하고, 사용 직전에 2개를 배합하여 실시예 1의 전해질 조성물을 제공하였다.

[0239] 비교예 A의 경우, 실시예 1에 기재된 113.200 g의 EMC/DEC 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 15.097 g의 FEC 및 22.638 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합함으로써 전해질 조성물을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 9.0096 g의 혼합물을 0.1073 g의 LiBOB와 배합하고, 밤새 온화하게 교반하였다. 이어서, 0.0543 g의 MA 및 1.3600 g의 LiPF₆를 첨가하였다. 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시켰다. 0.1602 g의 에틸렌 설페이트의 별개의 바이알을 준비하고, 사용 직전에 2개의 성분을 배합하여 비교예 A의 전해질 조성물을 제공하였다.

[0240] 실시예 2의 경우, 하기의 차이를 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. 실시예 1에 기재된 113.200 g의 EMC/DEC 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 15.097 g의 FEC 및 22.638 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합함으로써 전해질 조성물을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 9.0046 g의 혼합물을 0.1094 g의 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI, 일본 소재의 Nippon Shokubai Co., LTD), 0.5501 g의 DFEA, 및 1.3602 g의 LiPF₆와 배합하였다. 이 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시키고, 실시예 2의 최종 전해질 조성물을 제조하였다.

[0241] 비교예 B의 경우, 하기의 차이를 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. 실시예 1에 기재된 113.200 g의 EMC/DEC 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 15.097 g의 FEC 및 22.638 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합함으로써 전해질을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다.

[0242] 9.0033 g의 혼합물을 0.1059 g의 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI, 일본 소재의 Nippon Shokubai Co., LTD사) 및 1.3600 g의 LiPF₆와 배합하였다. 이 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시키고, 비교예 B의 최종 전해질 조성물을 제조하였다.

[0243] 실시예 3의 경우, 하기의 차이를 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. 실시예 1에 기재된 113.200 g의 EMC/DEC 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 15.097 g의 FEC 및 22.638 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합함으로써 전해질을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 9.0072 g의 혼합물을 0.5402 g의 DFEA 및 1.3606 g의 LiPF₆(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF)와 배합하였다. 이 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시키고, 실시예 3의 최종 전해질 조성물을 제조하였다.

[0244] 실시예 4의 경우, 하기의 차이를 제외하고 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. 27.698 g의 디에틸 카르보네이트 및 72.302 g의 에틸 메틸 카르보네이트를 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 배합하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 상기 기재된 56.566 g의 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 7.553 g의 FEC 및 11.317 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합함으로써 전해질을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 9.0030 g의 혼합물을 0.5489 g의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트(DFEMC) 및 1.3600 g의 LiPF₆와 배합하였다. 이 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시키고, 실시예 4의 최종 전해질 조성물을 제조하였다.

[0245] 비교예 C의 경우, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트(DFEMC)를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 전해질 조성물을 제조하였다. 따라서, 실시예 4에 기재된 9.0525 g의 디에

틸 카르보네이트/에틸 메틸 카르보네이트 혼합물을 1.2077 g의 FEC 및 1.8134 g의 프로필렌 카르보네이트와 배합하였다. 5.9985 g의 이 혼합물을 0.9062 g의 LiPF₆와 배합하였다.

[0246] 실시예 5의 경우, 하기 차이를 가지면서 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 27.698 g의 디에틸 카르보네이트 및 72.302 g의 에틸 메틸 카르보네이트를 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 배합하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다.

[0247] 상기 기재된 56.566 g의 혼합물을 질소 퍼지된 드라이 박스 내에서 7.553 g의 플루오로에틸렌 카르보네이트(FEC, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사) 및 11.317 g의 프로필렌 카르보네이트(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사)와 배합함으로써 전해질을 제조하였다. 분자체(3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물이 되도록 건조시키고, 0.25 마이크로미터 PTFE 시린지 필터를 통해 여과하였다. 9.0003 g의 혼합물을 0.5444 g의 DFEA 및 1.3602 g의 LiPF₆(미국 오하이오주 인디펜던스 소재의 BASF사)와 배합하였다. 이 물질을 온화하게 교반하여 성분들을 용해시키고, 실시예 5의 최종 전해질 조성물을 제조하였다.

[0248] 과우치 셀(pouch cell)

[0249] Pred Materials사(미국 뉴욕주 뉴욕 소재)로부터 과우치 셀을 구매하였는데, 이는 NMC 532 캐소드 및 흑연 애노드가 담긴 200 mAh 전지였다.

[0250] 사용 전에, 과우치 셀을 드라이 박스의 안티챔버 내에서 진공 하에서 80°C에서 밤새 건조시켰다. 대략 900 마이크로리터의 원하는 전해질 조성물을 바닥을 통해 주입하고, 바닥 가장자리를 진공 밀봉기 내에서 밀봉하였다. 각각의 실시예 및 비교예에 대하여, 동일한 전해질 조성물을 사용하여 2개의 과우치 셀을 제조하였다.

[0251] 2개의 상이한 로트(lot)의 과우치 셀을 사용하였다. 공칭상 동일할지라도, 2개의 상이한 로트의 과우치 셀은 동일한 조건 하에서 상이한 전기화학 성능을 제공하는 것으로 나타난다. 비교 목적으로, 동일한 로트의 과우치 셀에 대해 전기화학 결과가 비교된다. 하기에서, 표 2는 과우치 셀의 하나의 로트에 대한 결과를 제공하고, 표 3은 두 번째 로트에 대한 것이다.

[0252] 과우치 셀 평가 절차

[0253] 전지를 고정구 내에 넣고, 발포 패드를 장착한 알루미늄 플레이트를 통해 전극에 66 kPa의 압력을 인가하였다. 전지를 환경 챔버(모델 BTU-433, 미국 미시간주 허드슨빌 소재의 Espec North America사) 내에 유지하고, 형성 절차(25°C에서) 및 고온 사이클링(45°C에서)을 위하여 배터리 테스터(시리즈 4000, 미국 오클라호마주 털사 소재의 Maccor사)를 사용하여 평가하였다. 하기 절차에서는, 전지가 NMC g당 170 mAh의 용량을 가질 것이라고 가정하여 C-레이트에 대한 전류를 결정하였다. 따라서, 전지 내의 NMC 그램당 각각 8.5 mA, 42.5 mA, 및 170 mA의 전류를 사용하여 테스터에서 0.05 C, 0.25 C, 및 1.0 C의 전류를 구현하였다.

[0254] 하기 사이클링 절차를 사용하여 과우치 셀을 컨디셔닝하였다. 제1 사이클에서는, 0.25 C로 36분 동안 전지를 충전하였으며(이는 대략 15%의 충전 상태에 상응함); 이후에 개방 회로 전압에서 4시간의 휴지가 뒤따랐다. 0.25 C의 정전류(CC)를 사용하여 4.35 V까지 제1 충전을 계속하였다. 전류가 0.05 C 미만으로 떨어질 때까지(또는 그로 테이퍼 오프될 때까지), 전지를 4.35 V의 정전압(CV)으로 유지하였다. 이후에, 3.0 V까지의 0.5 C에서의 CC 방전이 있었다.

[0255] 제2 사이클 동안에는, 0.2 C의 정전류로 4.35 V까지 전지를 충전한 후(CC 충전), 전류가 0.05 C 미만으로 떨어질 때까지 4.35 V에서의 CV 전압-유지 단계가 뒤따랐다. 이후에, 3.0 V까지의 0.2 C에서의 CC 방전이 뒤따랐다. 전지의 용량의 점검으로서 이 사이클을 사용하였다.

[0256] 전류가 0.05 C까지 테이퍼질 수 있게 한 후, 3.0 V까지의 1.0 C에서의 방전 사이클이 뒤따르는 CV 정전압 단계인, 4.35 V까지의 1 C에서의 CC 충전으로 이루어진 1 C-CCCV 프로토콜을 사용하여 10회의 추가 사이클을 수행하였다.

[0257] 하기에 기재된 25°C 형성 사이클 및 45°C 사이클링을 위하여, 전지는 또한 각각의 충전 및 각각의 방전 단계 후에 10분의 휴지를 가졌다. 형성 및 사이클링 동안 전지에 압력(66 kPa)을 인가하였으며, 최종 방전 사이클 후에 전지를 소기하고 재밀봉하였다.

[0258] 사이클링 프로토콜

[0259] 전지를 45°C의 환경 챔버 내에 넣고 사이클링하였다: 4.35 V까지 1 C에서의 CC 충전 + 0.05 C까지 CV 충전, 및 3.0 V까지 1 C에서의 CC 방전.

[0260] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 A 및 비교예 B에 대한 결과는 표 2에 제시되어 있으며, 실시예 4 및 비교예 C에 대한 결과는 표 3에 제시되어 있다. 이들 표에서, 80% 용량 보유까지의 사이클 수명은 45°C에서의 사이클링 동안 달성된 최대 용량의 80%에 도달하는 데 필요한 사이클 수이다.

표 2

예	전해질 조성 ¹			파우치 셀	80% 용량 보유까지의 사이클 수명	사이클 10에서의 방전 용량(mAh/g)
	용매 혼합물 ²	전해질 성분 ³	첨가제, 양 ⁴ (중량%)			
1	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	5 중량% DFEA	1 중량% LiBOB, 1.5 중량% ES, 0.5 중량% MA	1-1	449	156
				1-2	439	157
비교예 A	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	-	1 중량% LiBOB, 1.5 중량% ES, 0.5 중량% MA	A-1	326	158
				A-2	330	163
2	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	5 중량% DFEA	1 중량% LiFSi	2-1	797	162
				2-2	712	157
비교예 B	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	-	1 중량% LiFSi	B-1	700	161
				B-2	952	165
3	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	5 중량% DFEA	-	3-1	754	162
				3-2	968	161

[0262] 주:

[0263] ¹ LiPF₆ 중 1 M의 모든 전해질 조성

[0264] ² 단지 용매만을 기준으로 한, 중량비로 주어진 용매 혼합물

[0265] ³ 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 전해질 성분(중량%)

[0266] ⁴ 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 첨가제(중량%)

[0267] 표 2에서의 결과는 전해질 조성물 중에 본 명세서에 개시된 바와 같은 전해질 성분을 포함한 것의 유의한 효과를 나타낸다. 5 중량% DFEA를 함유하는 실시예 1은, DFEA가 없는 것을 제외하고는 동일한 용매 혼합물(동일한 용매비) 및 동일한 첨가제를 함유하는 비교예 A와 대비하여, 개선된 80% 용량까지의 사이클 수명을 나타낸다. 따라서, DFEA의 효과는 전기화학 전지의 사이클 수명 성능을 상당히 개선하는 것이다.

[0268] 실시예 2와 비교예 B는 DFEA를 갖는 경우와 갖지 않는 경우의 전지 성능에 대한 LiFSi의 영향을 나타낸다. 어느 경우에도, 이들 2개의 예는 DFEA 및/또는 LiFSi를 함유하지 않는 비교예 A와 비교하여 매우 상당히 월등한 사이클 수명 용량을 나타낸다.

표 3

실시예	전해질 조성 ¹		80% 용량 보유까지의 사이클 수명	사이클 150에서의 방전 용량(mAh/g)	사이클 10에서의 방전 용량(mAh/g)	사이클 10에서의 쿨롱 효율(%)
	용매 혼합물 ²	전해질 성분 ³				
4	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	5 중량% DFEMC	643	173	187	99.84
			823	172	183	99.66
비교예 C	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	-	N/A ⁴	152	164	99.83
			N/A	151	162	99.84
5	10/15/54/21 FEC/PC/EMC/DEC	5 중량% DFEMC	N/A	152	162	99.96

N/A	152	162	99.80
-----	-----	-----	-------

[0270] 주:

[0271] ¹ LiPF₆ 중 1 M의 모든 전해질 조성

[0272] ² 단지 용매만을 기준으로 한, 중량비로 주어진 용매 혼합물

[0273] ³ 용매 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 전해질 성분(중량%)

[0274] ⁴ N/A는 이용 불가를 의미함

[0275] 실시예 4는 디플루오로에틸 메틸 카르보네이트(DFEMC)를 함유하는 전해질이, DFEMC 성분을 함유하지 않는 비교예 C와 대비하여 사이클 수명 및 용량 보유(10회 사이클에서) 둘 모두에 있어서 개선을 나타낸다는 것을 보여준다. 실시예 5는 디플루오로에틸 아세테이트(DFEA)를 함유하는 전해질 조성물이, DFEA를 함유하지 않는 것을 제외하고는 동일한 용매 혼합물을 함유한 비교예 C에 대한 것과 비교하여 사이클 10에서 쿨롱 효율(방전 용량 대 충전 용량의 비로서, 이는 적어도 부분적으로 사이클 가능한 Li의 손실 및 전해질 분해의 지표임)에 있어서 개선을 나타낸다는 것을 보여준다.