



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월02일
(11) 등록번호 10-2271004
(24) 등록일자 2021년06월24일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/049 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7010491(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년08월12일
심사청구일자 2020년08월12일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년04월10일</p> <p>(65) 공개번호 10-2020-0041395</p> <p>(43) 공개일자 2020년04월21일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2019-7006846
원출원일자(국제) 2015년08월12일
심사청구일자 2019년03월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2015/044844</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/025589
국제공개일자 2016년02월18일</p> <p>(30) 우선권주장
62/037,246 2014년08월14일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020080053405 A*
KR1020090030237 A*
KR1020140060325 A*
WO2014080871 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 워 드 랑스비크 310</p> <p>(72) 발명자
버크하트, 스테펜 이.
미국 19802 델라웨어주 윌밍턴 웨스트 27쓰 스트리트 904
코울타키스, 코스탄티노스
미국 19063 펜실베이니아주 미디어 스프링톤 드라이브 804
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
양영준, 이상영</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **숄튼 및 플루오린화된 용매를 포함하는 비수성 전해질 조성물**

(57) 요약

본원에는 플루오린화된 용매, 유기 카르보네이트, 숄튼 및 임의로 보레이트를 포함하는 전해질 조성물이 기재되어 있다. 플루오린화된 용매는 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트, 플루오린화된 비-시클릭 에테르 또는 그의 혼합물일 수 있다. 유기 카르보네이트는 플루오린화되거나 또는 비-플루오린화될 수 있다. 전해질 조성물은 전기화학 전지, 예컨대 리튬 이온 배터리에 유용하다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 2300/0028 (2013.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

리우, 준 제이.

미국 19809 델라웨어주 월밍턴 킨런 드라이브 1224

로엘로프스, 마크 게리트

미국 21919 메릴랜드주 얼레빌 스톤니 배터리 로드
255

김, 상환

미국 19803 델라웨어주 월밍턴 틀레인 로드 1330

명세서

청구범위

청구항 1

a) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르인 플루오린화된 용매;

b) 에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 카르보네이트;

c) 전해질 조성물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 10 중량% 범위의 1,3-프로판 술포인 술포; 및

d) 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$),

리튬 비스(트리플루오로메틸)테트라플루오로포스페이트 ($LiPF_4(CF_3)_2$),

리튬 비스(펜타플루오로에틸)테트라플루오로포스페이트 ($LiPF_4(C_2F_5)_2$),

리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 ($LiPF_3(C_2F_5)_3$),

리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드,

리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드,

리튬 (플루오로술포닐) (노나플루오로부탄술포닐)이미드,

리튬 비스(플루오로술포닐)이미드,

리튬 테트라플루오로보레이트,

리튬 퍼클로레이트,

리튬 헥사플루오로아르세네이트,

리튬 트리플루오로메탄술포네이트,

리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드,

리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트,

$Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$ (여기서 x는 0 내지 8임) 및

플루오린화리튬 및 음이온 수용체를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 전해질 염을 포함하며,

첨가제로서 전해질 조성물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 10 중량% 범위의 리튬 비스(옥살레이트)보레이트를 추가로 포함하고,

상기 R^1 은 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고 1개의 탄소 원자를 포함하며; R^2 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며; R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다가 플루오린을 포함하며; 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하는 것인,

전해질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 가 적어도 2개의 플루오린 원자를 추가로 포함하고, 단 R^1 과 R^2 중 어

는 것도 $-CH_2F$ 또는 $-CHF-$ 기를 함유하지 않는 것인 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 플루오린화된 용매가 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 포함하는 것인 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 내지 80 중량%의 플루오린화된 용매를 포함하는 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함하며, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 4-플루오로에틸렌 카르보네이트를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 추가로 포함하는 전해질 조성물.

청구항 8

- (a) 하우징;
- (b) 상기 하우징 내에 및 서로 이온 전도성 접촉으로 배치된 애노드 및 캐소드;
- (c) 상기 하우징 내에 배치되며 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하는 제1항의 전해질 조성물; 및
- (d) 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 다공성 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 리튬 이온 배터리인 전기화학 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 애노드 활성 물질이 티타늄산리튬, 흑연, 리튬 합금, 규소 또는 그의 조합인 전기화학 전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 캐소드가 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.6 V 초과와 전위 범위에서 30 mAh/g 초과와 용량을 나타내는 캐소드 활성 물질, 또는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.1 V 이상의 전위로 하전되는 캐소드 활성 물질을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 12

제9항에 있어서, 캐소드가 하기를 포함하는 것인 전기화학 전지.



상기 식에서,

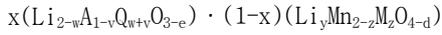
R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소 또는 그의 조합이며;

Z는 F, S, P 또는 그의 조합이며;

$0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.0 \leq c \leq 0.7$, $0.05 \leq d \leq 0.4$, $0 \leq e \leq 0.2$ 이며; 여기서 $b+c+d+e$ 의 합이 1이며; $0 \leq f \leq 0.08$ 이다.

청구항 13

제9항에 있어서, 캐소드가 하기 화학식의 구조에 의해 나타내어진 복합 물질을 포함하는 것인 전기화학 전지.



상기 식에서,

x는 0 내지 0.1이며;

A는 Mn 또는 Ti 중 하나 이상을 포함하며;

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

e는 0 내지 0.3이며;

v는 0 내지 0.5이며;

w는 0 내지 0.6이며;

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

d는 0 내지 0.5이며;

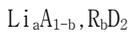
y는 0 내지 1이며;

z는 0.3 내지 1이며; 여기서

$\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ 성분은 스피넬 구조를 가지며, $\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}$ 성분은 층상 구조를 갖는다.

청구항 14

제9항에 있어서, 캐소드가 하기를 포함하는 것인 전기화학 전지.



상기 식에서,

A는 Ni, Co, Mn 또는 그의 조합이며;

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

D는 O, F, S, P 또는 그의 조합이며;

$0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다.

청구항 15

제9항에 있어서, 캐소드가 하기를 포함하는 것인 전기화학 전지.



상기 식에서,

A는 Fe, Mn, Ni, Co, V 또는 그의 조합이며;

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

D는 P, S, Si 또는 그의 조합이며;

Z는 F, Cl, S 또는 그의 조합이며;

$0.8 \leq a \leq 2.2$ 이며;

$0 \leq x \leq 0.3$ 이며;

$0 \leq f \leq 0.1$ 이다.

청구항 16

전자 디바이스, 수송 디바이스 및 전기통신 디바이스로 이루어진 군으로부터 선택되며, 제8항에 따른 전기화학 전지를 포함하는 것인, 디바이스.

청구항 17

- a) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르;
- b) 에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 카르보네이트;
- c) 전해질 조성물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 10 중량% 범위의 1,3-프로판 술포닌 술포;
- d) 리튬 헥사플루오로포스페이트 ($LiPF_6$),
 리튬 비스(트리플루오로메틸)테트라플루오로포스페이트 ($LiPF_4(CF_3)_2$),
 리튬 비스(펜타플루오로에틸)테트라플루오로포스페이트 ($LiPF_4(C_2F_5)_2$),
 리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 ($LiPF_3(C_2F_5)_3$),
 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드,
 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드,
 리튬 (플루오로술포닐) (노나플루오로부탄술포닐)이미드,
 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드,
 리튬 테트라플루오로보레이트,
 리튬 퍼클로레이트,
 리튬 헥사플루오로아르세네이트,
 리튬 트리플루오로메탄술포네이트,
 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드,
 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트,
 $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$ (여기서 x는 0 내지 8임) 및
 플루오린화리튬 및 음이온 수용체
 를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 전해질 염; 및
 추가로 첨가제로서 전해질 조성물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 10 중량% 범위의 리튬 비스(옥살레이토)보레이트
 를 조합하여 전해질 조성물을 형성하는 것을 포함하며; 이때
 상기 R^1 은 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이고 1개의 탄소 원자를 포함하며; R^2 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기
 이며; R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다가 플루오린을 포함하며; 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 는 적어도 2개의 탄
 소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하는 것인,
 방법.

청구항 18

- (a) 제1항의 전해질 조성물을 제조하며;
- (b) (i) 하우징,
 - (ii) 상기 하우징 내에 및 서로 이온 전도성 접촉으로 배치된 애노드 및 캐소드, 및
 - (iii) 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 다공성 세퍼레이터
 를 포함하는 리튬 이온 배터리 내에 전해질 조성물을 배치하여 전해질 조성물이 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하며;
- (c) 리튬 이온 배터리를 형성하며;
- (d) 리튬 이온 배터리를 적어도 1회 충전 및 방전시키는 것을 포함하는, 리튬 이온 배터리에서 가스 형성을 감소시키는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트가 전해질 조성물의 총 중량 기준으로 0.5 내지 3 중량%의 범위로 포함된 것인 전해질 조성물.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 교차-참조
- [0002] 본 출원은 2014년 8월 14일자로 출원된 미국 가출원 제62/037246호를 우선권주장하며, 이 출원은 본원에 그 진문이 참조로 포함된다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 본 개시내용은 전기화학 전지, 예컨대 리튬 이온 배터리에서 유용한 플루오린화된 용매 및 솔톤을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 전해질 조성물은 보레이트, 예컨대 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 추가로 포함할 수 있다.

배경 기술

- [0005] 배경
- [0006] 휴대용 전자 디바이스에서의 진보 및 플러그-인 하이브리드 전기 자동차에서의 지대한 관심으로, 리튬 이온 배터리의 에너지 및 전력 능력을 증가시키고자 하는 큰 수요가 존재한다. 이와 관련하여 작동 전압을 증가시키는 것은 실행 가능한 전략이 된다. 통상의 리튬 이온 배터리 전해질 용매는 통상적으로 하나 이상의 선형 카르보네이트, 예컨대 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 디에틸 카르보네이트; 및 시클릭 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트를 함유한다. 그러나, 4.2 V보다 높은 캐소드 전위에서, 상기 전해질은 분해될 수 있어서 배터리 성능의 손실을 초래할 수 있다. 전해질 분해도 또한 발생할 수 있어서 배터리의 팽창을 야기할 수 있는 가스를 생성한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) WO 2009/040367 A1
- (특허문헌 0002) 미국 특허 번호 5,738,957
- (특허문헌 0003) 미국 특허 번호 5,962,166
- (특허문헌 0004) 미국 특허 번호 6,680,145

- (특허문헌 0005) 미국 특허 번호 6,964,828
- (특허문헌 0006) 미국 특허 번호 7,026,070
- (특허문헌 0007) 미국 특허 번호 7,078,128
- (특허문헌 0008) 미국 특허 번호 7,303,840
- (특허문헌 0009) 미국 특허 번호 7,381,496
- (특허문헌 0010) 미국 특허 번호 7,468,223
- (특허문헌 0011) 미국 특허 번호 7,541,114
- (특허문헌 0012) 미국 특허 번호 7,718,319
- (특허문헌 0013) 미국 특허 번호 7,981,544
- (특허문헌 0014) 미국 특허 번호 8,389,160
- (특허문헌 0015) 미국 특허 번호 8,394,534
- (특허문헌 0016) 미국 특허 번호 8,518,525
- (특허문헌 0017) 미국 특허 번호 8,535,832

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Liu et al. (J. Phys. Chem. C 13:15073-15079, 2009)
- (비특허문헌 0002) Yoon et al. (Chem. Mater. 21, 3898-3904, 2009)

발명의 내용

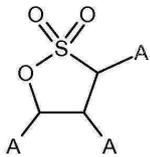
해결하려는 과제

- [0009] 용매(들)를 첨가제(들)와 조합하여 가스 형성을 최소화시킬 수 있을 뿐 아니라, 우수한 배터리 성능 특징을 제공할 수 있는 전해질 배합물이 요구된다.

과제의 해결 수단

- [0010] 개요
- [0011] 한 실시양태에서,
- [0012] a) 플루오린화된 용매;
- [0013] b) 유기 카르보네이트;
- [0014] c) 하나 이상의 할로젠, 아릴, 또는 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 알킬 기로 임의로 치환된 포화 또는 불포화 술톤; 및
- [0015] d) 적어도 1종의 전해질 염
- [0016] 을 포함하는 전해질 조성물이 제공된다.
- [0017] 한 실시양태에서, 플루오린화된 용매는
- [0018] a) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭(acyclic) 카르복실산 에스테르,
- [0019] b) 화학식 $R^3-OCOO-R^4$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트 또는

- [0020] c) 화학식 R^5-O-R^6 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 에테르
- [0021] 또는 그의 혼합물이며, 여기서
- [0022] i) R^1 은 H, 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0023] ii) R^3 및 R^5 는 각각 독립적으로 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0024] iii) R^2 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0025] iv) R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다는 플루오린을 포함하며;
- [0026] v) 각각 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 , 및 R^5 및 R^6 은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함한다.
- [0027] 한 실시양태에서, 술톤은 하기 화학식에 의해 나타내어진다:



- [0028] (상기 식에서, 각각의 A는 독립적으로 수소, 플루오린 또는 임의로 플루오린화된 알킬, 비닐, 알릴, 아세틸렌 또는 프로파르길 기임).
- [0029] 몇몇 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 비-플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 술톤은 1,3-프로판 술톤을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 보레이트를 더 포함한다.
- [0030] 몇몇 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 비-플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 술톤은 1,3-프로판 술톤을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 보레이트를 더 포함한다.
- [0031] 또 다른 실시양태에서,
- [0032] (a) 하우징;
- [0033] (b) 상기 하우징 내에 및 서로 이온 전도성 접촉으로 배치된 애노드 및 캐소드;
- [0034] (c) 상기 하우징 내에 배치되며, 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하는 본원에 개시된 바와 같은 전해질 조성물; 및
- [0035] (d) 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 다공성 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다.
- [0036] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 바와 같은 전기화학 전지를 포함하는 전자 디바이스, 수송 디바이스 또는 전기통신 디바이스가 제공된다.
- [0037] 추가의 실시양태에서, 전기화학 전지는 리튬 이온 배터리이다.

발명의 효과

[0039] 본원의 전해질 조성물은 전기화학 전지, 예컨대 리튬 이온 배터리에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 상세한 설명
- [0041] 상기 및 본 개시내용을 통하여 사용된 바와 같이, 하기 용어는 다른 의미로 나타내지 않는다면 하기와 같이 정의될 것이다:
- [0042] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "전해질 조성물"은 전기화학 전지에서 전해질로서 사용하기에 적절한 화학적 조

성물을 지칭한다.

- [0043] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "전해질 염"은 전해질 조성물의 용매 중에서 적어도 부분적으로 가용성이며, 전해질 조성물의 용매 중에서 이온으로 적어도 부분적으로 해리되어 전도성 전해질 조성물을 형성하는 이온성 염을 지칭한다.
- [0044] 용어 "애노드"는 산화가 발생하는 전기화학 전지의 전극을 지칭한다. 갈바니 전지, 예컨대 배터리에서, 애노드는 음으로 하전된 전극이다. 2차 (즉, 재충전) 배터리에서, 애노드는 산화가 방전 중에 발생하며, 환원이 충전 중에 발생하는 전극이다.
- [0045] 용어 "캐소드"는 환원이 발생하는 전기화학 전지의 전극을 지칭한다. 갈바니 전지, 예컨대 배터리에서, 캐소드는 양으로 하전된 전극이다. 2차 (즉, 재충전) 배터리에서, 캐소드는 환원이 방전 중에 발생하며, 산화가 충전 중에 발생하는 전극이다.
- [0046] 용어 "리튬 이온 배터리"는 리튬 이온이 방전 중에 애노드로부터 캐소드로 이동하며, 충전 중에 캐소드로부터 애노드로 이동하는 재충전 배터리의 한 유형을 지칭한다.
- [0047] 리튬 및 리튬 이온 사이의 평형 전위는 약 1 몰/l의 리튬 이온 농도를 제공하기에 충분한 농도에서 리튬 염을 함유하는 비-수성 전해질과 접촉하는 리튬 금속을 사용하며, 기준 전극의 전위가 그의 평형 값으로부터 크게 변경되지 않도록 충분히 작은 전류로 처리되는 기준 전극 (Li/Li⁺)의 전위이다. 상기 Li/Li⁺ 기준 전극의 전위는 여기서 0.0 V의 값을 할당한다. 애노드 또는 캐소드의 전위는 애노드 또는 캐소드 사이의 전위 차이 및 Li/Li⁺ 기준 전극의 것을 의미한다. 여기서 전압은 0.0V의 전위에서 작동될 수 있는 전극이 아닌, 전지의 캐소드 및 애노드 사이의 전압 차이를 의미한다.
- [0048] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "카르보네이트"는 구체적으로 유기 카르보네이트를 지칭하며, 여기서 유기 카르보네이트는 카르보산의 디알킬 디에스테르 유도체, 화학식 R'OC(=O)OR"를 갖는 유기 카르보네이트이며, 여기서 R' 및 R"는 각각 적어도 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, 알킬 치환기는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 포화 또는 불포화될 수 있으며, 치환 또는 비치환될 수 있으며, 상호연결된 원자에 의하여 시클릭 구조를 형성할 수 있거나 또는 알킬 기 중 하나 또는 둘 다의 치환기로서 시클릭 구조를 포함한다.
- [0049] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "알킬 기"는 불포화를 함유하지 않는 선형 또는 분지형 쇠 탄화수소 기를 지칭한다.
- [0050] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "플루오로알킬 기"는 적어도 1개의 수소가 플루오린에 의하여 대체된 알킬 기를 지칭한다.
- [0051] 본원에는
- [0052] a) 플루오린화된 용매;
- [0053] b) 유기 카르보네이트;
- [0054] c) 하나 이상의 할로젠, 아릴, 또는 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 알킬 기로 임의로 치환된 포화 또는 불포화 술톤;
- [0055] d) 적어도 1종의 전해질 염
- [0056] 을 포함하는 전해질 조성물이 개시되어 있다.
- [0057] 본원에 사용된 바와 같은, 용어 "유기 카르보네이트" 및 "플루오린화된 용매"는 전해질 조성물의 상이한, 즉 동일하지 않은 화학적 화합물을 지칭한다.
- [0058] 하나 이상의 유기 카르보네이트는 전해질 조성물에 사용될 수 있다. 적절한 유기 카르보네이트는 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 트리플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로필) 카르보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 메틸 프로필 카르보네이트, 에틸 프로필 비닐렌 카르보

네이트, 메틸 부틸 카르보네이트, 에틸 부틸 카르보네이트, 프로필 부틸 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트, 메틸 2,3,3-트리플루오로알릴 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0059] 한 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 비-플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 하나 이상의 비-플루오린화된 카르보네이트, 또는 하나 이상의 유기 카르보네이트와 하나 이상의 비-플루오린화된 카르보네이트의 혼합물은 전해질 조성물에 사용될 수 있다. 적절한 비-플루오린화된 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 디-tert-부틸 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 메틸 프로필 카르보네이트, 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트, 메틸 부틸 카르보네이트, 에틸 부틸 카르보네이트, 프로필 부틸 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 비-플루오린화된 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 비-플루오린화된 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 비-플루오린화된 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트를 포함한다.

[0060] 한 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 시클릭 카르보네이트이다. 적절한 시클릭 카르보네이트는 플루오로에틸렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 트리플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 시클릭 카르보네이트는 또한 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온으로서 공지된 플루오로에틸렌 카르보네이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 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; 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0061] 한 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 비-플루오린화된 시클릭 카르보네이트를 포함한다. 적절한 비-플루오린화된 시클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 에틸 프로필 비닐렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 디메틸비닐렌 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 비-플루오린화된 시클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트이다. 또 다른 실시양태에서, 비-플루오린화된 시클릭 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트 및 비닐렌 카르보네이트의 혼합물을 포함하며, 여기서 비닐렌 카르보네이트는 배합된 전해질 중량의 0.2 내지 3 중량%를 포함한다.

[0062] 한 실시양태에서, 유기 카르보네이트는 플루오린화된 카르보네이트를 포함한다. 적절한 플루오린화된 카르보네이트는 4-플루오로에틸렌 카르보네이트, 디플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 트리플루오로에틸렌 카르보네이트 이성질체, 테트라플루오로에틸렌 카르보네이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 비스(2,2,3,3-테트라플루오로프로필) 카르보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 또는 메틸 2,3,3-트리플루오로알릴 카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 카르보네이트는 플루오로에틸렌 카르보네이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 카르보네이트는 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; 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0063] 본원에 개시된 전해질 조성물에서, 유기 카르보네이트 또는 그의 혼합물은 전해질 조성물의 원하는 성질에 의존하여 다양한 양으로 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 조합된 유기 카르보네이트(들)는 전해질 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 95 중량% 또는 전해질 조성물의 약 5 중량% 내지 약 95 중량% 또는 전해질 조성물의 약 10 중량% 내지 약 80 중량% 또는 전해질 조성물의 약 20 중량% 내지 약 40 중량% 또는 전해질 조성물의 약 25 중량% 내지 약 35 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 유기 카르보네이트(들)는 전해질 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 또는 전해질 조성물의 약 1 중량% 내지 약 10 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%를 포함한다.

[0064] 플루오린화된 용매는 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트, 플루오린화된 비-시클릭 에테르 또는 그의 혼합물일 수 있다. 하나 이상의 플루오린화된 용매가 전해질 조성물에 사용될 수 있다.

- [0065] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 하기 화학식에 의해 나타내어진다:
- [0066] $R^1-COO-R^2$
- [0067] (상기 식에서,
- [0068] i) R^1 은 H, 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0069] ii) R^2 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0070] iii) R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다는 플루오린을 포함하며;
- [0071] iv) 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).
- [0072] 한 실시양태에서, R^1 은 H이며, R^2 는 플루오로알킬 기이다. 한 실시양태에서, R^1 은 알킬 기이며, R^2 는 플루오로알킬 기이다. 한 실시양태에서, R^1 은 플루오로알킬 기이며, R^2 는 알킬 기이다. 한 실시양태에서, R^1 은 플루오로알킬 기이며, R^2 는 플루오로알킬 기이며, R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 한 실시양태에서, R^1 은 1개의 탄소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, R^1 은 2개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0073] 또 다른 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 상기 본원에서 정의된 바와 같으며, 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 는 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 적어도 2개의 플루오린 원자를 더 포함하되 단 R^1 또는 R^2 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는다.
- [0074] 한 실시양태에서, 상기 화학식의 R^1 에서의 탄소 원자의 개수는 1, 3, 4 또는 5이다.
- [0075] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르의 예는 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$ (2,2-디플루오로에틸 아세테이트, CAS 번호 1550-44-3), $CH_3-COO-CH_2CF_3$ (2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, CAS 번호 406-95-1), $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$ (2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, CAS 번호 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), $HCF_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2CH_3$ (에틸 4,4-디플루오로부타노에이트, CAS 번호 1240725-43-2), $CH_3-COO-CH_2CF_3$ (2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, CAS 번호 406-95-1), $H-COO-CH_2CF_2H$ (디플루오로에틸 포르메이트, CAS 번호 1137875-58-1), $H-COO-CH_2CF_3$ (트리플루오로에틸 포르메이트, CAS 번호 32042-38-9) 및 그의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 ($CH_3-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 ($CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트 ($CH_3-COO-CH_2CF_3$)를 포함한다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 2,2-디플루오로에틸 포르메이트 ($H-COO-CH_2CF_2H$)를 포함한다.
- [0076] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트는 하기 화학식에 의해 나타내어진다:
- [0077] $R^3-OCOO-R^4$
- [0078] (상기 식에서,
- [0079] i) R^3 은 플루오로알킬 기이며;
- [0080] ii) R^4 는 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0081] iii) 쌍으로 취하여진 R^3 및 R^4 는 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

[0082] 한 실시양태에서, R³은 플루오로알킬 기이며, R⁴는 알킬 기이다. 한 실시양태에서, R³은 플루오로알킬 기이며, R⁴는 플루오로알킬 기이며, R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 한 실시양태에서, R³ 및 R⁴는 독립적으로 분지형 또는 선형일 수 있다. 한 실시양태에서, R³은 1개의 탄소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, R³은 2개의 탄소 원자를 포함한다.

[0083] 또 다른 실시양태에서, R³ 및 R⁴는 본원의 상기에서 정의된 바와 같으며, 쌍으로 취하여진 R³ 및 R⁴는 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 적어도 2개의 플루오린 원자를 더 포함하되 단 R³ 또는 R⁴ 어느 것도 FCH₂-기 또는 -FCH- 기를 함유하지 않는다.

[0084] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트의 예는 CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂H (메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트, CAS 번호 916678-13-2), CH₃-OC(O)O-CH₂CF₃ (메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, CAS 번호 156783-95-8), CH₃-OC(O)O-CH₂CF₂CF₂H (메틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 카르보네이트, CAS No.156783-98-1), HCF₂CH₂-OCOO-CH₂CH₃ (2,2-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트, CAS 번호 916678-14-3) 및 CF₃CH₂-OCOO-CH₂CH₃ (2,2,2-트리플루오로에틸 에틸 카르보네이트, CAS 번호 156783-96-9)를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0085] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 에테르는 하기 화학식에 의해 나타내어진다:



[0087] (상기 식에서,

[0088] i) R⁵는 플루오로알킬 기이며;

[0089] ii) R⁶은 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;

[0090] iii) 쌍으로 취하여진 R⁵ 및 R⁶은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함함).

[0091] 한 실시양태에서, R⁵는 플루오로알킬 기이며, R⁶은 알킬 기이다. 한 실시양태에서, R⁵는 플루오로알킬 기이며, R⁶은 플루오로알킬 기이며, R⁵ 및 R⁶ 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 한 실시양태에서, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 분지형 또는 선형일 수 있다. 한 실시양태에서, R⁵는 1개의 탄소 원자를 포함한다. 한 실시양태에서, R⁵는 2개의 탄소 원자를 포함한다.

[0092] 또 다른 실시양태에서, R⁵ 및 R⁶은 본원의 상기에서 정의된 바와 같으며, 쌍으로 취하여진 R⁵ 및 R⁶은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 적어도 2개의 플루오린 원자를 더 포함하되 단 R⁵ 또는 R⁶ 어느 것도 FCH₂- 기 또는 -FCH- 기를 함유하지 않는다.

[0093] 적절한 플루오린화된 비-시클릭 에테르의 예는 HCF₂CF₂CH₂-O-CF₂CF₂H (CAS 번호 16627-68-2) 및 HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H (CAS 번호 50807-77-7)를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0094] 이들 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트 및/또는 플루오린화된 비-시클릭 에테르 용매 중 2종 이상의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "혼합물"은 용매 유형 내의 혼합물 및 용매 유형 사이의 혼합물 둘 다, 예를 들면 2종 이상의 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르의 혼합물 및 또한 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르 및 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트의 혼합물을 포함한다. 비제한적인 예는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트의 혼합물 또는 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2 디플루오로에틸 메틸 카르보네이트의 혼합물을 포함한다.

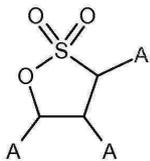
[0095] 한 실시양태에서, 플루오린화된 용매는

- [0096] a) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르,
- [0097] b) 화학식 $R^3-OCOO-R^4$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트,
- [0098] c) 화학식 R^5-O-R^6 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 에테르
- [0099] 또는 그의 혼합물이며; 여기서
- [0100] i) R^1 은 H, 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0101] ii) R^3 및 R^5 는 각각 독립적으로 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0102] iii) R^2 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0103] iv) R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다는 플루오린을 포함하며;
- [0104] v) 각각 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 , 및 R^5 및 R^6 은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함한다.
- [0105] 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는
- [0106] a) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의하여 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르,
- [0107] b) 화학식 $R^3-OCOO-R^4$ 에 의하여 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트,
- [0108] c) 화학식 R^5-O-R^6 에 의하여 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 에테르
- [0109] 또는 그의 혼합물이며; 여기서
- [0110] i) R^1 은 H, 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0111] ii) R^3 및 R^5 는 각각 독립적으로 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0112] iii) R^2 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0113] iv) R^1 및 R^2 중 어느 하나 또는 둘 다는 플루오린을 포함하며;
- [0114] v) 각각 쌍으로 취하여진 R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 , 및 R^5 및 R^6 은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 적어도 2개의 플루오린 원자를 더 포함하되 단 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 중 어느 것도 FCH_2- 기 또는 $-FCH-$ 기를 함유하지 않는다.
- [0115] 본원에 개시된 전해질 조성물에서, 플루오린화된 용매 또는 그의 혼합물은 전해질 조성물의 원하는 성질에 의존하여 다양한 양으로 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 1 중량% 내지 약 95 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 5 중량% 내지 약 95 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 10 중량% 내지 약 90 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 10 중량% 내지 약 80 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 30 중량% 내지 약 70 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 50 중량% 내지 약 70 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 45 중량% 내지 약 65 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 6 중량% 내지 약 30 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 60 중량% 내지 약 65 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 플루오린화된 용매는 전해질 조성물의 약 20 중량% 내지 약 45 중량%를 포함한다.
- [0116] 본원에 사용하기에 적절한 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르, 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트

및 플루오린화된 비-시클릭 에테르는 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 아세틸 클로라이드는 (염기성 촉매를 사용하거나 또는 사용하지 않고) 2,2-디플루오로에탄올과 반응하여 2,2-디플루오로에틸 아세테이트를 형성할 수 있다. 추가로, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트는 Wiesenhofer et al. (WO 2009/040367 A1, 실시예 5)에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 대안으로, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트는 본원의 하기 실시예에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 기타 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르는 동일한 방법을 사용하고 상이한 출발 카르복실레이트 염을 사용하여 제조될 수 있다. 유사하게, 메틸 클로로포르메이트는 2,2-디플루오로에탄올과 반응하여 메틸 2,2-디플루오로에틸 카르보네이트를 형성할 수 있다. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 의 합성은 염기 (예, NaH 등)의 존재하에서 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올을 테트라플루오로에틸렌과 반응시켜 실시될 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. 대안으로, 본원에 개시된 몇몇 플루오린화된 용매는 예를 들면 매트릭스 사이언티픽(Matrix Scientific) (미국 사우스캐롤라이나주 콜롬비아 소재)과 같은 회사로부터 상업적으로 얻을 수 있다. 최선의 결과를 위하여, 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르 및 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트를 적어도 약 99.9%, 더욱 특히 적어도 약 99.99%의 순도 레벨로 정제시키는 것이 바람직하다. 본원에 개시된 플루오린화된 용매는 증류 방법, 예컨대 진공 증류 또는 스피닝 밴드 증류를 사용하여 정제될 수 있다.

[0117] 본원에 개시된 전해질 조성물은 또한 하나 이상의 할로젠, 아릴, 또는 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 알킬 기로 임의로 치환된 포화 또는 불포화 술톤을 포함한다. 술톤 중 2종 이상의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 술톤은 포화이며, 즉 술톤 고리는 불포화 결합을 함유하지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 술톤은 불포화이며, 즉 술톤 고리는 불포화 결합을 함유한다.

[0118] 한 실시양태에서, 술톤은 하기 화학식에 의해 나타내어진다:



[0119] (상기 식에서, 각각의 A는 독립적으로 수소, 플루오린 또는 임의로 플루오린화된 알킬, 비닐, 알릴, 아세틸렌 또는 프로파르길 기임). 비닐 ($\text{H}_2\text{C=CH-}$), 알릴 ($\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-}$), 아세틸렌 ($\text{HC}\equiv\text{C-}$) 또는 프로파르길 ($\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$) 기는 각각 비치환될 수 있거나 또는 부분적으로 또는 완전하게 플루오린화될 수 있다. 각각의 A는 기타 A 기 중 하나 이상과 동일하거나 또는 상이할 수 있거나 또는 A 기 중 2 또는 3개는 함께 고리를 형성할 수 있다. 술톤 중 2개 이상의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 적절한 술톤은 1,3-프로판 술톤, 3-플루오로-1,3-프로판 술톤, 4-플루오로-1,3-프로판 술톤, 5-플루오로-1,3-프로판 술톤 및 1,8-나프탈렌술톤을 포함한다. 한 실시양태에서, 술톤은 1,3-프로판 술톤을 포함한다. 한 실시양태에서, 술톤은 3-플루오로-1,3-프로판 술톤을 포함한다.

[0121] 한 실시양태에서, 술톤은 전체 전해질 조성물의 약 0.01 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.

[0122] 본원에 개시된 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 보레이트를 임의로 더 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 더 포함한다. 기타 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트를 더 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 테트라플루오로보레이트를 더 포함한다. 한 실시양태에서, 보레이트는 전해질 조성물 중에서 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 10 중량% 범위내, 예를 들면 총 전해질 조성물의 약 0.1 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% 범위내로 존재한다.

[0123] 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 적어도 1종의 플루오린화된 카르보네이트 및 1,3-프로판 술톤을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 적어도 1종의 비-플루오린화된 카르보네이트 및 1,3-프로판 술톤을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-

디플루오로에틸 아세테이트, 적어도 1종의 플루오린화된 카르보네이트, 적어도 1종의 비-플루오린화된 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함하며, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 더 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 4-플루오로에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 4-플루오로에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 4-플루오로에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함하며, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 임의로 더 포함한다. 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 및 1,3-프로판 술통을 포함한다.

- [0124] 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 술통 및 약 10 중량% 내지 약 80 중량%의 플루오린화된 용매를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 약 90 중량% 또는 약 10 중량% 내지 약 90 중량% 또는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트; 약 1 중량% 내지 약 65 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 에틸렌 카르보네이트 또는 플루오로에틸렌 카르보네이트 및 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 1,3-프로판 술통을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 보레이트를 전해질 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량% 또는 전해질 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%로 더 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 중량의 약 0.5 중량% 내지 약 60 중량% 또는 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 더 포함한다.
- [0125] 본원에 개시된 전해질 조성물은 또한 적어도 1종의 전해질 염을 함유한다. 적절한 전해질 염은 하기를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다:
- [0126] 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF_6),
- [0127] 리튬 비스(트리플루오로메틸)테트라플루오로포스페이트 ($\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$),
- [0128] 리튬 비스(펜타플루오로에틸)테트라플루오로포스페이트 ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$),
- [0129] 리튬 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 ($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$),
- [0130] 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드,
- [0131] 리튬 비스(피플루오로에탄술포닐)이미드,
- [0132] 리튬 (플루오로술포닐) (노나플루오로부탄술포닐)이미드,
- [0133] 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드,
- [0134] 리튬 테트라플루오로보레이트,
- [0135] 리튬 퍼클로레이트,
- [0136] 리튬 헥사플루오로아르세네이트,
- [0137] 리튬 트리플루오로메탄술포네이트,
- [0138] 리튬 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드,
- [0139] 리튬 비스(옥살레이토)보레이트,
- [0140] 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트,
- [0141] $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ (여기서 x는 0 내지 8임) 및
- [0142] 플루오린화리튬 및 음이온 수용체, 예컨대 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 의 혼합물.
- [0143] 상기 또는 필적하는 전해질 염 중 2종 이상의 혼합물도 또한 사용할 수 있다. 한 실시양태에서, 전해질 염은

리튬 헥사플루오로포스페이트이다. 전해질 염은 전해질 조성물 중에서 약 0.2 내지 약 2.0 M, 보다 특히 약 0.3 내지 약 1.5 M, 더욱 특히 약 0.5 내지 약 1.2 M의 양으로 존재할 수 있다.

[0144] 본원에 개시된 전해질 조성물은 특히 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 통상의 전해질 조성물에서 유용한 것으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 첨가제를 임의로 포함할 수 있다. 예를 들면 본원에 개시된 전해질 조성물은 또한 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 중에 생성된 가스의 양을 감소시키는데 유용한 가스-감소 첨가제를 포함할 수 있다. 가스-감소 첨가제는 임의의 유효량으로 사용될 수 있으나, 전해질 조성물의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%, 대안으로 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량% 또는 대안으로 전해질 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%를 포함하도록 포함될 수 있다.

[0145] 통상적으로 공지된 적절한 가스-감소 첨가제는 예를 들면 할로벤젠, 예컨대 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 아이오도벤젠 또는 할로알킬벤젠; 숙신산 무수물; 에틸렌 술폰 벤젠; 2-술포벤조산 시클릭 무수물; 디비닐 술폰; 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 이미다졸 1-(페닐술폰일)피롤; 2,3-벤조푸란; 플루오로-시클로트리포스파젠, 예컨대 2,4,6-트리플루오로-2-페녹시-4,6-디프로폭시-시클로트리포스파젠 및 2,4,6-트리플루오로-2-(3-(트리플루오로메틸)페녹시)-6-에톡시-시클로트리포스파젠; 벤조트리아졸; 퍼플루오로에틸렌 카르보네이트; 아니솔; 디에틸포스포네이트; 플루오로알킬-치환된 디옥솔란, 예컨대 2-트리플루오로메틸디옥솔란 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥솔란; 트리메틸렌 보레이트; 디히드로-3-히드록시-4,5,5-트리메틸-2(3H)-푸라논; 디히드로-2-메톡시-5,5-디메틸-3(2H)-푸라논; 디히드로-5,5-디메틸-2,3-푸란디온; 프로펜 술폰; 디글리콜산 무수물; 디-2-프로피닐 옥살레이트; 4-히드록시-3-펜텐산 γ -락톤; $CF_3COOCH_2C(CH_3)(CH_2OCOCF_3)_2$; $CF_3COOCH_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCOCF_3$; α -메틸렌- γ -부티로락톤; 3-메틸-2(5H)-푸라논; 5,6-디히드로-2-피라논; 디에틸렌 글리콜, 디아세테이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 트리글리콜 디아세테이트; 1,2-에탄디술포산 무수물; 1,3-프로판디술포산 무수물; 2,2,7,7-테트라옥시드 1,2,7-옥사디티에판; 3-메틸-2,2,5,5-테트라옥시드 1,2,5-옥사디티올란; 헥사메톡시시클로트리포스파젠; 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-헥사히드로-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린; 2,2,4,4,6,6-펜타플루오로-2,2,4,4,6,6-헥사히드로-6-메톡시-1,3,5,2,4,6-트리아자트리포스포린; 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온; 1,4-비스(에테닐술폰일)-부탄; 비스(비닐술폰일)-메탄; 1,3-비스(에테닐술폰일)-프로판; 1,2-비스(에테닐술폰일)-에탄; 및 1,1'-[옥시비스(메틸렌술폰일)]비스에텐을 포함한다.

[0146] 사용될 수 있는 기타 적절한 첨가제는 HF 스캐빈저, 예컨대 실란, 실라잔 (Si-NH-Si), 에폭시드, 아민, 아지리딘 (2개의 탄소 함유), 카르보산의 염, 예컨대 옥살산리튬, B_2O_5 , ZnO 및 플루오린화된 무기 염이다.

[0147] 또 다른 실시양태에서, 본원에는 하우징, 하우징 내에 및 서로 이온 전도성 접촉으로 배치된 애노드 및 캐소드, 본원의 상기 기재된 바와 같으며, 애노드 및 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하는 전해질 조성물 및, 애노드 및 캐소드 사이의 다공성 또는 미세다공성 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다. 하우징은 전기화학 전지 성분을 수용하는 임의의 적절한 용기일 수 있다. 애노드 및 캐소드는 전기화학 전지의 유형에 의존하여 임의의 적절한 전도성 물질로 이루어질 수 있다. 애노드 물질의 적절한 예는 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 티타늄산리튬, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 흑연, 전이 금속 산화물 및 리튬화 산화물질을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 캐소드 물질의 적절한 예는 흑연, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 리튬 또는 나트륨을 포함하는 전기활성 전이 금속 산화물, 산화주석인듐 및 전도성 중합체, 예컨대 폴리피롤 및 폴리비닐피로센을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0148] 다공성 세퍼레이터는 애노드 및 캐소드 사이에서의 단락을 방지하는 작용을 한다. 다공성 세퍼레이터는 통상적으로 미세다공성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그의 조합의 홀겹 또는 여러겹 시트로 이루어진다. 다공성 세퍼레이터의 공극 크기는 이온의 수송을 허용하기에 충분히 크지만, 애노드 및 캐소드 상에 형성될 수 있는 덴드라이트 또는 입자 관통으로부터 또는 직접 애노드 및 캐소드의 접촉을 방지하기에 충분히 작다.

[0149] 또 다른 실시양태에서, 전기화학 전지는 리튬 이온 배터리이다. 리튬 이온 배터리에 적절한 캐소드 물질은 리튬 및 전이 금속을 포함하는 전기활성 화합물, 예컨대 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}O_2$ 또는 LiV_3O_8 ;

[0150] $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$);

- [0151] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Z}_f$ (여기서 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$ 임);
- [0152] $0.0 \leq c \leq 0.7$, $0.05 \leq d \leq 0.4$, $0 \leq e \leq 0.2$ (여기서 $b+c+d+e$ 의 합은 약 1이며, $0 \leq f \leq 0.08$ 임);
- [0153] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$);
- [0154] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 및 $0 \leq c \leq 0.05$);
- [0155] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ ($0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 \leq d \leq 0.05$);
- [0156] $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.3$, $0 < y < 0.1$ 및 $0 < z < 0.06$);
- [0157] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 및 LiVPO_4F 를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0158] 상기 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn 또는 그의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 그의 조합이며; E는 Co, Mn 또는 그의 조합이며; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 그의 조합이며; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소 또는 그의 조합이며; Z는 F, S, P 또는 그의 조합이다. 적절한 캐소드는 미국 특허 번호 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 그의 참조에 기재된 것을 포함한다. "희토류 원소"는 La 내지 Lu 및 Y 및 Sc로부터의 란타니드 원소를 의미한다. 또 다른 실시양태에서, 캐소드 물질은 NMC 캐소드; 즉 LiNiMnCoO 캐소드, 더욱 구체적으로는 Ni:Mn:Co의 원자비가 1:1:1 ($\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ (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 5:3:2 ($\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ (여기서 $0.98 \leq a \leq 1.05$, $0 \leq d \leq 0.05$, $c=0.3$, $b=0.2$, 여기서 R은 Mn을 포함함)인 캐소드이다.
- [0159] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 화학식 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{J}_c\text{O}_4\text{Z}_d$ 의 복합 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 그의 조합이며; Z는 F, S, P 또는 그의 조합이며; 및 $0.9 \leq a \leq 1.2$, $1.3 \leq b \leq 2.2$, $0 \leq c \leq 0.7$, $0 \leq d \leq 0.4$ 이다.
- [0160] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 4.6 V 초과 의 전위 범위 내에서 30 mAh/g 초과 의 용량을 나타내는 캐소드 활성 물질을 포함한다. 상기 캐소드의 일례는 스피넬 구조를 캐소드 활성 물질로서 갖는 리튬-함유 망가니즈 복합 산화물을 포함하는 안정화된 망가니즈 캐소드이다. 본원에 사용하기에 적절한 캐소드에서 리튬-함유 망가니즈 복합 산화물은 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_{4-d}$ 의 옥시드를 포함하며, 여기서 x는 0.03 내지 1.0이며; x는 충전 및 방전 중에 리튬 이온 및 전자의 방출 및 흡수에 따라 변경되며; y는 0.3 내지 0.6이며; M은 Cr, Fe, Co, Li, Al, Ga, Nb, Mo, Ti, Zr, Mg, Zn, V 및 Cu 중 하나 이상을 포함하며; z는 0.01 내지 0.18이며; d는 0 내지 0.3이다. 한 실시양태에서, 상기 화학식에서, y는 0.38 내지 0.48이며, z는 0.03 내지 0.12이며, d는 0 내지 0.1이다. 한 실시양태에서, 상기 화학식에서, M은 Li, Cr, Fe, Co 및 Ga 중 하나 이상이다. 안정화된 망가니즈 캐소드는 또한 미국 특허 제7,303,840호에 기재된 바와 같이 망가니즈-함유 스피넬 성분 및 리튬 풍부 층상 구조를 함유하는 스피넬-층상 복합체를 포함할 수 있다.
- [0161] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 하기 화학식의 구조에 의해 나타내어진 복합 물질을 포함한다:
- [0162] $x(\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}) \cdot (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d})$
- [0163] 상기 식에서,
- [0164] x는 약 0.005 내지 약 0.1이며;
- [0165] A는 Mn 또는 Ti 중 하나 이상을 포함하며;
- [0166] Q는 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Nb, Ni, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상이며;
- [0167] e는 0 내지 약 0.3이며;

- [0168] v는 0 내지 약 0.5이며;
- [0169] w는 0 내지 약 0.6이며;
- [0170] M은 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr 또는 Y 중 하나 이상을 포함하며;
- [0171] d는 0 내지 약 0.5이며;
- [0172] y는 약 0 내지 약 1이며;
- [0173] z는 약 0.3 내지 약 1이며; 여기서
- [0174] $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_2\text{O}_{4-d}$ 성분은 스피넬 구조를 가지며, $\text{Li}_{2-w}\text{Q}_{w+v}\text{A}_{1-v}\text{O}_{3-e}$ 성분은 층상 구조를 갖는다.
- [0175] 또 다른 실시양태에서, 화학식 $x(\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}) \cdot (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_2\text{O}_{4-d})$ 에서, x는 약 0 내지 약 0.1이며, 기타 변수의 모든 범위는 상기 언급된 바와 같다.
- [0176] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 캐소드는 하기를 포함한다:
- [0177] $\text{Li}_a\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{DO}_{4-f}\text{Z}_f$
- [0178] 상기 식에서,
- [0179] A는 Fe, Mn, Ni, Co, V 또는 그의 조합이며;
- [0180] R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Zr, Ti, 희토류 원소 또는 그의 조합이며;
- [0181] D는 P, S, Si 또는 그의 조합이며;
- [0182] Z는 F, Cl, S 또는 그의 조합이며;
- [0183] $0.8 \leq a \leq 2.2$ 이며;
- [0184] $0 \leq x \leq 0.3$ 이며;
- [0185] $0 \leq f \leq 0.1$ 이다.
- [0186] 또 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 리튬 이온 배터리에서의 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 전위로 하전된 캐소드 활성 물질을 포함한다. 기타 예는 층상-층상 고-용량 산소-방출 캐소드, 예컨대 4.5 V 초과와 상위 충전 전위로 하전된 미국 특허 제 7,468,223호에 개시된 것이다.
- [0187] 본원에 사용하기에 적절한 캐소드 활성 물질은 방법, Liu et al. (*J. Phys. Chem. C* 13:15073-15079, 2009)에 의하여 기재된 히드록시드 전구체 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 그러한 방법에서, 히드록시드 전구체는 KOH의 첨가에 의한 필요량의 망가니즈, 니켈 및 기타 원하는 금속(들) 아세테이트를 함유하는 용액으로부터 침전된다. 생성된 침전물을 오븐-건조시킨 후, 필요량의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 약 800 내지 약 1,000°C에서 산소 중에서 3 내지 24 시간 동안 소성시킨다. 대안으로, 캐소드 활성 물질은 미국 특허 제5,738,957호 (Amine)에 기재된 바와 같은 고체 상 반응 공정 또는 졸-겔 공정을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0188] 본원에 사용하기에 적절한 캐소드 활성 물질이 함유된 캐소드는 예컨대 유효량의 캐소드 활성 물질 (예, 약 70 wt% 내지 약 97 wt%), 중합체 결합제, 예컨대 폴리비닐리덴 디플루오라이드 및 전도성 탄소를 적절한 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 페이스트를 제조한 후, 전류 수집기, 예컨대 알루미늄 호일에 코팅시키고, 건조시켜 캐소드를 형성하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0189] 본원에 개시된 바와 같은 리튬 이온 배터리는 리튬 이온을 저장 및 방출시킬 수 있는 애노드 활성 물질을 포함하는 애노드를 더 함유한다. 적절한 애노드 활성 물질의 예는 규소, 리튬 금속, 리튬 합금, 예컨대 리튬-알루미늄 합금, 리튬-납 합금, 리튬-규소 합금, 리튬-주석 합금 등; 탄소 물질, 예컨대 흑연 및 메소탄소 마이크로비드 (MCMB); 인-함유 물질, 예컨대 흑린, MnP_4 및 CoP_3 , 금속 산화물, 예컨대 SnO_2 , SnO 및 TiO_2 , 안티모니 또는 주석을 함유하는 나노복합체, 예를 들면 탄소, 알루미늄, 티타늄 또는 몰리브데넘의 산화물 및 안티모니를 함유하는 나노복합체, 예컨대 Yoon et al. (*Chem. Mater.* 21, 3898-3904, 2009)에 의하여 기재된 것; 및 티타늄산리튬, 예컨대 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 LiTi_2O_4 를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 애노드 활성

물질은 티타늄산리튬, 흑연, 리튬 합금, 규소 또는 그의 조합이다. 또 다른 실시양태에서, 애노드는 흑연이다.

- [0190] 애노드는 캐소드에 대하여 상기 기재된 바와 유사한 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들면 결합제, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드계 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 또는 카르복시메틸 셀룰로스를 유기 용매 또는 물 중에 용해 또는 분산시킨 후, 활성화, 전도성 물질과 혼합하여 페이스트를 얻는다. 전류 수집기로서 사용하고자 하는 금속 호일, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리 호일 상에 페이스트를 코팅시킨다. 페이스트를 바람직하게는 열로 건조시켜서 활성화 매스가 전류 수집기에 결합되도록 한다. 적절한 애노드 활성 물질 및 애노드는 히타치 케미칼(Hitachi Chemical) (일본 이바라키 소재), 엔이아이 인코포레이티드(NEI Inc.) (미국 뉴저지주 서버셋 소재) 및 파라시스 에너지 인코포레이티드(Farasis Energy Inc.) (미국 캘리포니아주 헤이워드 소재)와 같은 회사로부터 시판 중이다.
- [0191] 본원에 개시된 바와 같은 리튬 이온 배터리는 또한 애노드 및 캐소드 사이의 다공성 세퍼레이터를 함유한다. 다공성 세퍼레이터는 애노드 및 캐소드 사이의 단락을 방지하는 작용을 한다. 다공성 세퍼레이터는 통상적으로 미세다공성 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드 또는 폴리이미드 또는 그의 조합의 홀겔 또는 여러겹 시트로 이루어진다. 다공성 세퍼레이터의 공극 크기는 이온의 수송이 이온 전도성 접촉을 애노드 및 캐소드 사이에 제공하기에 충분히 크지만, 애노드 및 캐소드 상에 형성될 수 있는 텐드라이트 또는 입자 관통으로부터 또는 직접 애노드 및 캐소드의 접촉을 방지하기에 충분히 작다. 본원에 사용하기에 적절한 다공성 세퍼레이터의 예는 미국 특허 출원 공개 번호 2012/0149852, 이제 미국 특허 제8,518,525호에 개시되어 있다.
- [0192] 리튬 이온 배터리의 하우징은 상기 기재된 리튬 이온 배터리 성분을 수용하는 임의의 적절한 용기일 수 있다. 상기 용기는 작거나 또는 큰 실린더, 프리즘형 케이스 또는 파우치의 형태로 제조될 수 있다.
- [0193] 본원에 개시된 전해질 조성물은 전기화학 전지 및 배터리, 예컨대 커패시터, 비수성 배터리, 예컨대 리튬 배터리, 플로우 배터리 및 연료 전지의 다양한 형태에 유용하다.
- [0194] 본원에 개시된 전기화학 전지 및 리튬 이온 배터리는 다양한 전자-전력 또는 -보조된 디바이스 ("전자 디바이스"), 예컨대 컴퓨터, 카메라, 라디오 또는 전동 공구, 각종 전기통신 디바이스 또는 각종 수송 디바이스 (차량, 자동차, 트럭, 버스 또는 비행기 포함)에서 그리드 저장을 위하여 또는 전력 공급원으로서 사용될 수 있다.
- [0195] 또 다른 실시양태에서,
- [0196] a) 플루오린화된 용매;
- [0197] b) 유기 카르보네이트;
- [0198] c) 하나 이상의 할로젠, 아릴, 또는 선형, 분지형 또는 시클릭, 포화 또는 불포화 알킬 기로 임의로 치환된 포화 또는 불포화 술폰; 및
- [0199] d) 적어도 1종의 전해질 염
- [0200] 을 조합하여 전해질 조성물을 형성하는 것을 포함하는 방법이 제공되며;
- [0201] 플루오린화된 용매는
- [0202] A) 화학식 $R^1-COO-R^2$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르복실산 에스테르,
- [0203] B) 화학식 $R^3-OCOO-R^4$ 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 카르보네이트,
- [0204] C) 화학식 R^5-O-R^6 에 의해 나타내어진 플루오린화된 비-시클릭 에테르
- [0205] 또는 그의 혼합물이며; 여기서
- [0206] i) R^1 은 H, 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며;
- [0207] ii) R^3 및 R^5 는 각각 독립적으로 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;
- [0208] iii) R^2 , R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 알킬 기 또는 플루오로알킬 기이며, 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;

- [0209] iv) R¹ 및 R² 중 어느 하나 또는 둘 다는 플루오린을 포함하며;
- [0210] v) 각각 쌍으로 취하여진 R¹ 및 R², R³ 및 R⁴, 및 R⁵ 및 R⁶은 적어도 2개의 탄소 원자, 그러나 7개 이하의 탄소 원자를 포함한다.
- [0211] 상기 성분은 임의의 적절한 순서로 조합될 수 있다.
- [0212] 또 다른 실시양태에서,
- [0213] (a) 제1항의 전해질 조성물을 제조하며;
- [0214] (b) (i) 하우징;
- [0215] (ii) 상기 하우징 내에 및 서로 이온 전도성 접촉으로 배치된 애노드 및 캐소드; 및
- [0216] (iii) 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 다공성 세퍼레이터
- [0217] 를 포함하는 리튬 이온 배터리 내에 전해질 조성물을 배치하여 전해질 조성물이 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 이온 전도성 경로를 제공하며;
- [0218] (c) 리튬 이온 배터리를 형성하며;
- [0219] (d) 리튬 이온 배터리를 적어도 1회 충전 및 방전시키는 것
- [0220] 을 포함하는, 리튬 이온 배터리에서 가스 형성을 감소시키는 방법을 제공한다.
- [0221] 본원에 사용된 바와 같은, 용어 "리튬 이온 배터리를 형성하다"는 예를 들면 하기 실시예에 개시된 바와 같은 것을 포함한 공지의 방법에 의한 배터리의 사전상태조절을 지칭한다.
- [0222] 실시예
- [0223] 본원에 개시된 개념은 하기 실시예에서 예시된다. 상기 논의 및 그러한 실시예로부터, 관련 기술분야의 통상의 기술자는 본원에 개시된 개념의 필수 특징을 확인할 수 있으며, 그의 정신 및 범주로부터 벗어남이 없이 각종 용도 및 조건으로 조정하는 각종 변경예 및 수정예를 생성할 수 있다.
- [0224] 사용된 약어의 의미는 하기와 같다: "g"는 그램(들)을 의미하며, "mg"은 밀리그램(들)을 의미하며; "μg"은 마이크로그램(들)을 의미하며, "ℓ"는 리터(들)를 의미하며, "mℓ"는 밀리리터(들)를 의미하며, "mol"은 몰(들)을 의미하며, "mmol"은 밀리몰(들)을 의미하며, "M"은 몰 농도를 의미하며, "wt%"는 중량%를 의미하며, "mm"는 밀리미터(들)를 의미하며, "ppm"은 100 부당 부를 의미하며, "h"는 시간(들)을 의미하며, "min"은 분(들)을 의미하며, "A"는 암페어를 의미하며, "mA" 밀리암페어(들)를 의미하며, "mAh/g"는 그램당 밀리암페어 시간(들)을 의미하며, "V"는 볼트(들)를 의미하며, "kV"는 킬로볼트(들)를 의미하며, "eV"는 전자볼트(들)를 의미하며, "keV"는 킬로전자볼트를 의미하며, "xC"는 Ah로 표현한 배터리의 공칭 용량에 수치상으로 해당하는 x 및 전류 (단위 A)의 공급인 정전류를 지칭하며, "Pa"는 파스칼(들)을 의미하며, "kPa"은 킬로파스칼(들)을 의미하며, "rpm"은 분당 회전수를 의미하며, "psi"는 제곱인치당 파운드를 의미하며, "NMR"은 핵 자기 공명 분광법을 의미하며, "GC/MS"는 기체 크로마토그래피/질량 스펙트럼을 의미하며, "Ex"는 실시예를 의미하며, "Comp. Ex"는 비교예를 의미한다.
- [0225] 물질 및 방법
- [0226] 2,2-디플루오로에틸 아세테이트의 대표적 제조
- [0227] 하기 실시예에 사용된 2,2-디플루오로에틸 아세테이트는 아세트산칼륨을 HCF₂CH₂Br과 반응시켜 제조되었다. 하기는 제조에 사용된 통상의 절차이다.
- [0228] 아세트산칼륨 (알드리치(Aldrich), 미국 위스컨신주 밀워키 소재, 99%)을 100°C에서 0.5-1 mmHg (66.7-133 Pa)의 진공 하에서 4 내지 5 시간 동안 건조시켰다. 건조된 물질은 칼 피셔(Karl Fischer) 적정에 의하여 측정시 5 ppm 미만의 물 함량을 가졌다. 건조 박스 내에서, 212 g (2.16 mol, 8 mol% 과잉)의 건조된 아세트산칼륨을 무거운 자기 교반 바아를 함유하는 1.0 ℓ 3 목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 드라이 박스로부터 꺼내고, 흠(fume) 후드로 옮기고, 열전대 웰, 드라이-아이스 응축기 및 첨가 깔때기를 장착한다.
- [0229] 술폴란 (500 ml, 알드리치, 99%, 칼 피셔 적정에 의하여 측정시 600 ppm의 물)을 용융시키고, 3목 둥근 바닥 플

라스크에 액체로서 질소의 흐름 하에서 첨가하였다. 진탕을 개시하고, 반응 매체의 온도가 약 100℃가 되게 하였다. HCF₂CH₂Br (290 g, 2 mol, 이.아이. 듀폰 드 네무아즈 앤 컴파니(E.I. du Pont de Nemours and Co.), 99%)을 첨가 깔때기에 넣고, 반응 매체에 서서히 첨가하였다. 첨가는 온화한 발열이었으며, 반응 매체의 온도는 첨가 개시 후 15-20 분 이내에 120-130℃로 승온되었다. HCF₂CH₂Br의 첨가는 내부 온도를 125-135℃에서 유지하는 속도로 유지하였다. 첨가는 약 2-3 시간 소요되었다. 반응 매체를 120-130℃에서 추가의 6 시간 동안 진탕시켰다 (통상적으로 이 시점에서의 브로마이드의 전환은 약 90-95%이었다). 그 후, 반응 매체를 실온으로 냉각시키고, 밤새 진탕시켰다. 그 다음날 아침, 가열을 또 다른 8 시간 동안 재개하였다.

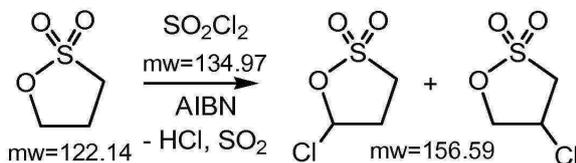
[0230] 이 시점에서 출발 브로마이드는 NMR에 의하여 검출 불가하였으며, 미정제 반응 매체는 0.2-0.5%의 1,1-디플루오로에탄올을 함유하였다. 테플론(Teflon)® 밸브를 갖는 호스 어댑터에 의하여 반응 응축기 상의 드라이-아이스 응축기를 대체하고, 플라스크를 기계적 진공 펌프에 저온 트랩 (-78℃, 드라이-아이스/아세톤)을 통하여 연결시켰다. 반응 생성물을 저온 트랩에 40-50℃에서 1-2 mmHg (133 내지 266 Pa)의 진공 하에서 옹졌다. 전달은 약 4-5 시간 소요되었으며, 약 98-98.5% 순도의 220-240 g의 미정제 HCF₂CH₂OC(O)CH₃를 제조하였으며, 이는 소량의 HCF₂CH₂Br (약 0.1-0.2%), HCF₂CH₂OH (0.2-0.8%), 술폴란 (약 0.3-0.5%) 및 물 (600-800 ppm)에 의하여 오염되었다. 미정제 생성물의 추가의 정제는 스피닝 밴드 증류를 사용하여 대기압에서 실시하였다. 106.5-106.7℃의 비점을 갖는 분획을 수집하고, 불순물 프로파일은 GC/MS (모세관 컬럼 HP5MS, 페널-메틸 실록산, 아질런트 (Agilent) 19091S-433, 30 m, 250 μm, 0.25 μm; 캐리어 가스 - He, 유량 1 ml/min; 온도 프로그램: 40℃, 4 min, 온도 램프 30℃/min, 230℃, 20 min)를 사용하여 모니터하였다. 통상적으로, 240 g의 미정제 생성물의 증류로 99.89% 순도의 약 120 g의 HCF₂CH₂OC(O)CH₃ (250-300 ppm H₂O) 및 99.91% 순도의 80 g의 물질 (약 280 ppm의 물 함유)을 얻었다. 물이 칼 피셔 적정에 의하여 측정 불가할 때까지 (즉 <1 ppm) 3A 분자체를 사용한 처리에 의하여 증류된 생성물로부터 물을 제거하였다.

[0231] 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 정제 (LiBOB)

[0232] 질소 퍼징된 드라이 박스에서 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 (LiBOB, 시그마(Sigma)-알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재)를 하기 절차에 의하여 정제하였다. 11.25 g의 LiBOB를 50 ml 무수 아세토니트릴이 있는 400 ml 비이커에 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 40℃로 약 30 분 동안 가열하였다. 따뜻한 혼합물을 왓맨(Whatman) #1 필터를 통하여 여과하고, 제2의 비이커로 옮기고, 실온으로 냉각되도록 하였다. 맑은 용액을 얻었다. 그러한 맑은 용액에 약 50 ml의 저온 무수 톨루엔 (-30℃)을 첨가하였다. 이를 추가의 30 분 동안 교반하여 침전물을 형성하였다. 용액을 왓맨 #1 필터를 통하여 여과하고, 필터 케이크를 다시 저온의 무수 톨루엔으로 세정하였다. 필터 케이크가 진공 여과 깔때기 상에서 건조되도록 한 후, 고체를 드라이 박스로부터 꺼내고, 진공 오븐 내에서 130℃에서 두고, 약간의 질소 퍼징으로 15 시간 동안 건조시켜 최종 생성물을 형성한 후, 질소 퍼징된 드라이박스내에서 취급하였다.

[0233] 3-플루오로-1,3-프로판술포톤 (FPS)의 합성 (J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 11975 / KR10-0908570B1 2009)

[0234] 3-클로로-1,3-프로판술포톤



[0235] [0236] 응축기가 장착된 250 ml 3-목 RB에 25 g 1,3-프로판술포톤 (0.20 mol; mp=30℃; bp=180℃/ 30 torr; D=1.39; ≥ 99% 알드리치 291250)을 80℃ 오일 조 내에서 질소 하에서 기계 교반시켰다. 술폴릴 클로라이드 (22 ml; 36.6 g; 0.27 mol; mw=134.97; bp=68℃; D=1.67; 알드리치 157767)를 2.25 시간에 걸쳐 응축기 입구 아래로 PTFE 튜브를 통하여 주사기 펌프를 사용하여 0.15 ml/min에서 적가하였다. 5 ml 디클로로메탄 (DCM) 중의 200 mg 2,2-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN; 바조(Vazo) 64; 0.6 mmol; mw=164.21; 알드리치 441090)의 용액을 0.5 ml 증분으로 30 분 간격으로 술폴릴 클로라이드 첨가 중에 첨가하고, 술폴릴 클로라이드 첨가가 시작되었을 때 제1의 AIBN 첨가를 실시하였으며, 모든 술폴릴 클로라이드를 첨가한 후 30 분 간격으로 지속하였다. 반응을 매시간 ¹H NMR에 의하여 분석하였다. 0.5 ml DCM 중의 20 mg AIBN의 최종 분획을 4.5 시간에 첨가하고, 45 분 후, 반응을 질소로 약 10 분 동안 플러쉬 처리하여 술폴릴 클로라이드를 증발 제거하고, 혼합물이 실온으로 밤새 냉각

되도록 하였다.

[0237] 그 다음 날, 반응을 80°C로 가열하고, 질소 흐름을 20 분 동안 통과시켜 잔류 술폰릴 클로라이드를 증발시켰다. 그 후, 술폰릴 클로라이드 (20 ml; 33.4 g; 0.25 mol)를 3.25 시간에 걸쳐 응축기 입구 아래로 주사기 펌프를 경유하여 0.1 ml/min에서 적가하였다. 1 ml DCM 중의 25 mg AIBN의 용액을 술폰릴 클로라이드 첨가 개시시 첨가하였으며, 그 후, 1 ml DCM 중의 새로이 생성된 25 mg AIBN의 첨가를 매30 분마다 3.5 시간 동안 실시하였다. 반응은 매시간 ¹H NMR에 의하여 분석하였다. 6 시간 후, 1 ml DCM 중의 25 mg AIBN을 첨가하고, NMR을 1 시간 후 측정하였다. ¹H NMR은 1.5% 1,3-프로판 술폰만이 미반응 상태로 잔존하였다는 것을 나타냈다.

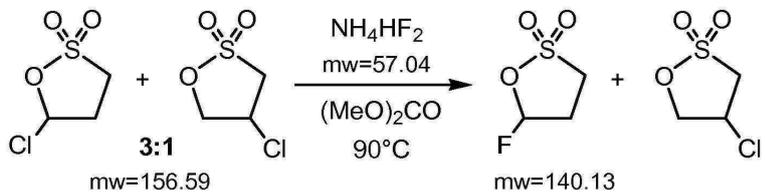
반응 시간 (hr)	% 1,3-프로판술폰 (PS)	% 3-클로로-1,3-프로판술폰 (3Cl)	% 2-클로로-1,3-프로판술폰 (2Cl)
1	67.7	22.7	9.7
2	35.9	45.5	18.6
3	23.3	54.8	21.9
4	22.7	55.2	22.2
반응을 중지, 냉각시키고, 다음 날 재개함			
1	22.9	61.7	24.2
2	6.7	67.9	25.4
3	2.9	72.1	24.9
4	1.8	74.0	24.2
7	1.5	73.9	24.6

[0238]

[0239] 또 다른 2 시간 후 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 회전증발시켜 31.9 g의 클로로-1,3-프로판술폰을 약간 황색의 액체로서 얻었다.

[0240] ¹H NMR (CDCl₃): 2.63 ppm (quint, J=7.2Hz, 0.12H, PS); 2.87 (d of d of d of d, J=1.3,2.3, 7.3,14.2Hz, 3.1H, 3Cl); 3.14-3.22 (m, 3.1H, 3Cl); 3.44-3.51 (m, 4H, 3Cl); 3.55-3.61 (m, 3.1H); 3.84 (d of d, J=7.8,14.1Hz, 1H, 2Cl); 4.02-4.09 (m, 1.6H); 4.47 (d of d, J=5.2, 10.2Hz, 1H); 4.76 (d of d, J=5.8,10.2Hz, 0.9H, 2Cl); 4.86 (m, 0.9H, 2Cl); 4.98 (d, J=6.0Hz, 1.1H); 6.37 (s, 1H); 6.44 (d, J=5.1Hz, 3H, 3Cl)

[0241] 3-플루오로-1,3-프로판술폰



[0242]

[0243] 응축기가 있는 200 ml RB 플라스크내의 미정제 클로로-1,3-프로판-술폰 (31.8 g; 0.20 mol; 75 wt% 3-클로로-1,3-프로판-술폰), 디플루오린화수소소암모늄 (29 g; 0.51 mol; mw=57.04; 알드리치 224820) 및 디메틸 카르보네이트 (DMC; 60 ml; 알드리치 D152927)의 혼합물을 질소로 플러쉬 처리하고, 90°C 오일 조 내에서 15 시간 동안 교반하였다. 붉은 벽돌색 반응 혼합물을 셀라이트(Celite)를 통하여 질소 하에서 흡인 여과하고, 고체 및 플라스크를 디클로로메탄 (DCM)으로 헹구었다. 고체를 버렸다. 생성물 여과액을 따뜻한 수조로부터 회전증발시키고, 적색 액체를 20 ml DCM과 혼합하고, 다시 셀라이트를 통하여 질소 하에서 여과하고, 회전증발시켜 적색 슬러지를 얻고, 이를 고 진공 하에서 24 시간 동안 유지하여 10.2 g 생성물을 얻었다. 오렌지색 슬러지 물질을 35 ml DCM으로 추출시키고, 셀라이트를 통하여 여과하고, 회전증발시켜 갈색 슬러지와 혼합된 8.6 g의 백색 고체를 얻었다.

- [0244] 고체를 10 ml 에틸 아세테이트 중에 용해시켰다. 백색 침전물이 형성되기 시작하였으며, 그리하여 혼합물을 드라이 아이스 상에서 10 분 동안 두었다. 저온 혼합물을 유리-프릿된 깔때기 상에서 질소 하에서 흡인 여과하고, 저온의 EtOAc로 헹구고, 흡인 건조시켜 4.7 g의 황백색 분말을 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 98.0 mol% 3-플루오로프로판술폰 (3-FPS); 1.6 mol% EtOAc; 0.4 mol% 3-클로로프로판-술폰 (3-Cl PS).
- [0245] 생성물을 15 ml 고온의 EtOAc 중에 재용해시키고, ~7 ml를 증발 제거하였다. 농축된 혼합물을 드라이 아이스 상에 10 분 동안 두어 재결정화시켰다. 혼합물을 유리-프릿된 깔때기를 통하여 질소 하에서 여과하고, 저온의 EtOAc로 헹구어 3.0 g 3-FPS를 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6.4 mol% EtOAc; 0.2 mol% 3-Cl PS. 모액을 농축시켜 1.0 g 3-FPS를 얻었다. $^1\text{H NMR}$: 5.26 mol% EtOAc; 0.26 mol% 3-Cl PS.
- [0246] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.88 ppm (t, J=6.9Hz, 0.08H); 2.03 (s, 0.02H); 2.04 (s, 0.013H, EtOAc); 2.28 (s, 0.006H); 2.74-2.95 (m, 2.15H, 3-FPS); 3.40-3.43 (m, 2.00H, 3-FPS); 6.19 (d of d of d, J=0.7, 3.8, 59.0Hz, 1.05H, 3-FPS)
- [0247] $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3): -118.3 ppm (d of d of d, J=13.0, 32.6, 59.0Hz, 1F)
- [0248] 실시예 1-18
- [0249] 비교예 A-E
- [0250] 전극 제조:
- [0251] 캐소드 페이스트는 하기로부터 제조하였다:
- [0252] 0.52 g: 카본 블랙 (슈퍼(Super) C65, 팀칼(Timcal), 미국 오하이오주 웨스트레이크 소재)
- [0253] 10.4 g: NMP (N-메틸피롤리돈 (시그마-알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재)) 중의 5% pVDF (솔레프(Solef) 5130, 솔베이(Solvay), 미국 뉴저지주 웨스트 뎀포드 소재)의 용액
- [0254] 3.0 g: NMP
- [0255] 9.36 g: NMC 532 (대략 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 중국 진해 닝보 소재)
- [0256] 카본 블랙, PVDF 용액 및 NMP를 우선 플라스틱 바이알 내에서 합하고, 매회 60 초 동안 2,000 rpm에서 원심력으로 2회 혼합하였다 (ARE-310, 텅키 유에스에이, 인코포레이티드(Thinky USA, Inc.), 미국 캘리포니아주 라구나 힐즈 소재). 캐소드 활성 분말을 첨가하고, 페이스트를 2회 (2,000 rpm에서 2×1 min) 원심력으로 혼합하였다. 페이스트는 회전자-고정자 균질화기 (모델 PT 10-35 GT, 9 mm 직경 회전자, 키네마티시아(Kinematicia), 미국 뉴욕주 보헤미아 소재)를 사용하여 추가로 혼합하였다. 페이스트를 5 분 동안 9,500 rpm에서 균질화시켰다. 이 시간 동안 바이알을 이동시켜 페이스트의 다양한 부분이 균질화기 회전자 블레이드와 접촉되도록 하였다. 원심력 혼합기를 사용하여 버블을 제거하였다. 닥터 블레이드 (102 mm 폭 \times 0.29 mm 게이트 높이, 버드 필름 애플리케이션 인코포레이티드(Bird Film Applicator Inc.), 미국 버지니아주 노포크 소재)를 사용하여 알루미늄 호일 (25 μm 두께, 1145-0, 올포일즈(Allfoils), 미국 오하이오주 브루클린 하이츠 소재) 상에서 전기-구동 코팅기 (오토매틱 드로우다운 머신(Automatic Drawdown Machine) II, 폴 엔. 가드너 컴파니(Paul N. Gardner Co.), 미국 플로리다주 폼파노 비치 소재)를 사용하여 페이스트를 캐스팅시켰다. 전극을 30 분 동안 기계적 대류 오븐 (모델 FDL-115, 바인더 인코포레이티드(Binder Inc.), 미국 뉴욕주 그레이트 리버 소재) 내에서 건조시켰다. 오븐내의 온도는 80°C로부터 100°C로 처음 15 분 동안 증가시키고, 100°C에서 2차 15 분 동안 유지하였다. 건조 후, 캐소드의 조성은 90:5:5 wt:wt:wt NMC:pVDF:블랙이었다. 캐소드를 황동 커버 시트 사이에 두고, 100 mm 직경 스틸 롤 사이에서 캘린더링하여 약 33%의 다공도 및 14 mg NMC/ cm^2 의 로딩을 갖는 57 μm 두께의 캐소드를 얻었다.
- [0257] 애노드는 구리 호일 상에서 코팅된 흑연:pVDF:카본 블랙 (88:7:5 wt:wt:wt)이었다. 흑연은 G5 (씨프렘(CPreme)® G5, 코노코-필립스(Conoco-Philips), 미국 텍사스주 휴스턴 소재)이었으며, 예외적으로 실시예 9 및 10은 흑연이 FSNC-1 (산산 테크(Shanshan Tech), 중국 소재)이었으며; 카본 블랙은 C65이었다. 애노드 코팅 중량은 7.8 mg 흑연/ cm^2 이었으며, 애노드는 75 μm 의 두께로 캘린더링시켰다.

- [0258] 과우치 전지
- [0259] 캐소드를 31.3×45 mm 크기로 펀칭시키고, 애노드를 32.4×46.0 mm로 펀칭시켰다. Al 및 Ni 탭을 전류 수집기에 초음파 용접하고, 단층 과우치 전지는 호일-중합체 라미네이트 과우치 물질 (엠티아이 코포레이션(MTI Corp.), 미국 캘리포니아주 리치몬드 소재)을 사용하여 어셈블리하였다. 탭을 드라이 박스 외부의 과우치의 상부에 시일링하여 양쪽 면 및 바닥이 개방되게 하였다. 과우치를 드라이 박스의 예비실 내에서 진공 하에서 밤새 90℃에서 건조시켰다. 아르곤-충전된 드라이 박스의 내부에서 미세다공성 폴리올레핀 세퍼레이터 (셀가드 (Celgard) 2500, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)를 애노드 및 캐소드 사이에 배치하고, 측면을 시일링하였다. 전해질 (350 μl)을 바닥을 통하여 주입하고, 바닥 엷지를 진공 시일러로 시일링시켰다.
- [0260] 과우치 전지 평가 절차
- [0261] 전지를 폼 패드가 장착된 알루미늄 판을 통하여 전극에 320 kPa의 압력을 인가하는 고정구에 배치하였다. 전지를 25℃ 환경실 내에서 유지하고, 배터리 테스터 (시리즈(Series) 4000, 마코르(Maccor), 미국 오클라호마주 톨사 소재)를 사용하여 평가하였다. 하기 절차에서, 전지가 NMC 1 g당 170 mAh의 용량을 갖는다고 가정하여 C-레이트에 대한 전류를 측정하였다. 그리하여 0.05C, 0.25C 및 1.0C의 전류를 전지에서 NMC 1 g당 8.5, 42.5 및 170 mA의 전류를 각각 사용하여 테스터에서 수행하였다.
- [0262] 절차의 단계는 하기와 같았다:
- [0263] 1. 개방 회로 (OC)에서 밤새 적심
- [0264] 2. 1차 충전
- [0265] 3. OC에서 에이징
- [0266] 4. 드라이 박스 내의 전지를 개방하여 형성 가스를 해제시키고, 진공 재시일링시킴
- [0267] 5. 1차 충전의 나머지를 종료함
- [0268] 6. CC를 0.5C에서 3.0V로 방전시킴
- [0269] 7. 2차 사이클: 용량 체크 (보관 후 유지(retain) 및 복구(recover)된 용량과 비교하기 위함). 0.2C의 CC를 4.35V로 + CV를 0.05C로 2차 충전시킴; CC를 0.2C에서 3.0V로 방전시킴.
- [0270] 초기 용량=2차 사이클 방전 용량
- [0271] 8. 3차-6차 사이클: CC를 170 mA/g ~1C에서 4.35V로 + CV를 8.5 mA/g로 충전시킴; CC를 1.0C에서 3.0V로 방전시킴
- [0272] 9. CC를 1.0C에서 4.35V로 + CV를 0.05C로 7차 충전시킴
- [0273] 10. 고정구로부터 분리하고; 형성 후 전지의 부피 (VF)를 측정함
- [0274] 11. 전지를 90℃에서 4 시간 동안 보관함
- [0275] 12. 보관 후 전지 부피 (VS)를 측정함; 보관 중 생성된 가스는 $GS=VS-VF$ 로서 계산하며; 전지 용량에 대하여 정규화된, 보관 중 생성된 가스는 사이클링으로부터의 가스= GS /초기 용량 (단위 cc/Ah)으로서 계산함
- [0276] 13. 전지를 고정구에서 분리하고; CC 0.5C를 3.0V로 7차 방전시킴
- [0277] 유지된 용량=7차 방전 용량
- [0278] 유지된 %=유지된 용량/초기 용량
- [0279] 14. 8차-9차: 2회 사이클 용량 체크: CC 0.2C를 4.35V로 + CV를 0.05C로 충전시킴; CC 0.2C를 3.0V로 방전시킴
- [0280] 복구된 용량=9차 방전 용량
- [0281] 복구된 %=복구된 용량/초기 용량
- [0282] 전지 부피 측정
- [0283] 직사각형 비이커 (통상적으로 130×27×75 mm HXWXL)에 프로필렌 카르보네이트 (PC, 유체의 밀도 (df)=1.204 g/cc)를 충전시키고, 방풍 쉴드가 장착된 저울에 비이커를 놓고, 화학적 흡 후드에 넣고, 저울의 무게를 측정하

였다. 사용한 저울은 600 g 용량 및 0.01 g 또는 0.001 g의 분해능을 갖는다. 얇은 스레드(thread)를 캡톤(Kapton)® 접착 테이프의 작은 조각으로 전지를 부착시키고, 전지를 PC 중에서 (완전히 잠기도록) 매달고, 매 단 전지의 질량 판독치를 기록하였다 (ms). 밀도 df 의 유체 중에 침지된 부피 V 의 전지의 경우, 유체는 전지 상에서 상향 부력 ms 를 나타냈으며, 이는 저울 접시에 힘 ms 로서 전달되었다. 전지의 부피 V 는 아르키메데스 원리를 사용하여 $V=ms/df$ 로서 계산하였다.

[0284] 90°C 보관이 충분한 가스를 생성하여 전지가 PC 중에서 부유하게 되는 경우, 질량 mw 및 밀도 $dw=8.00$ g/cc의 304 스테인레스 스틸 추를 테이프의 작은 조각을 사용하여 파우치에 부착시키고, 매 단 전지+추의 저울 판독치 ms 를 기록하고, 전지의 부피 V 를 하기로서 계산하였다:

[0285] $V=(ms/df)-(mw/dw)$

[0286] 하기 표 1은 일련의 전해질 배합물에 대한 보관 중 생성된 가스 (GS) (상기 기재된 바와 같이 계산함) 및 복구된 용량 (복구된 Cap, 상기 기재된 바와 같음)을 제시한다. 모든 실시예 및 비교예는 명시된 중량%의 첨가제 리튬 비스(옥살레이트 보레이트 (LiBOB), 1,3-프로판 술폰 (PS, 시그마-알드리치 켐) 및/또는 1,8-나프탈렌술폰 (NS, 시그마-알드리치 켐.)을 갖는 디플루오로에틸 아세테이트(DFEA)/에틸렌 카르보네이트(EC)/LiPF₆ 베이스 전해질 (70 용매 wt% DFEA, 30 용매 wt% EC, 1M LiPF₆)을 사용하였다. 즉, 실시예 1에서 전해질 조성물은 98.5 wt%의 베이스 전해질, 0.5 wt% LiBOB 및 1% PS를 함유하였다. PS 및 NS를 사용 전 승화에 의하여 정제하였다. 3-플루오로-1,3-프로판 술폰 (FPS)은 본원의 물질 및 방법 부문에 기재된 바와 같이 합성하였다. 비닐렌 카르보네이트 (VC, 시그마-알드리치 컴파니)는 알루미늄의 짧은 컬럼을 통하여 VC를 통과시켜 제거된 그의 BHT 억제제를 가졌다.

[0287] <표 1> 실시예 1-18 및 비교예 A-E의 결과

실시예	전해질 첨가제	GS (cc/Ah)	복구된 Cap %
1	0.5% LiBOB + 1% PS	2.81	90.76
2	0.5% LiBOB + 1% PS	2.92	91.30
3	2% LiBOB + 2% NS	5.89	90.92
4	2% LiBOB + 2% NS	7.00	90.60
5	2% LiBOB + 2% PS	5.01	94.73
6	2% LiBOB + 2% PS	4.38	94.26
7	2% LiBOB + 1% PS	7.55	91.59
8	2% LiBOB + 1% PS	7.50	91.80
9	0.5% LiBOB + 2% PS	2.76	95.86
10	0.5% LiBOB + 2% PS	1.74	95.27
11	1% PS	11.37	75.87
12	1% PS	10.91	74.23
비교예 A	0.5% LiBOB	8.80	84.15
13	2% PS	8.42	79.93
14	2% PS	8.15	80.19
비교예 B	0.5% LiBOB	6.36	72.83
15	0.5% LiBOB + 1% VC + 1.5% PS	0.4	95.4
16	0.5% LiBOB + 1% VC + 1.5% PS	0.2	94.7
비교예 C	2% LiBOB	6.4	92.1
비교예 D	2% LiBOB	5.9	90.1
비교예 E	없음	13.5	75.6
17	0.5% LiBOB + 1% FPS	3.86	72.83
18	0.5% LiBOB + 1% FPS	2.85	88.01

[0288]

[0289] 실시예 13 및 14는 플루오린화된 용매 DFEA, 유기 카르보네이트 EC 및 전해질 염 LiPF₆을 갖는 전해질 배합물 중에서, PS의 첨가는 슬톤이 없는 전해질 (비교예 E)에 비하여 가스를 감소시켰다. 실시예 1, 2, 9, 10, 17 및 18은 LiBOB는 함유하나 슬톤은 함유하지 않는 전해질 (비교예 A 및 B)에 비하여 LiBOB를 또한 함유하는 전해질에 슬톤 PS 또는 FPS를 첨가할 경우 가스가 훨씬 더 감소되었다는 것을 나타낸다. 실시예 9 및 10, 및 5 및 6은 PS-함유 전해질이 PS가 없는 동일한 전해질 (비교예 A 및 B 및 비교예 C 및 D)보다 더 높은 복구된 용량을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0290] 실시예 19 및 실시예 20

[0291] 비교예 F 내지 K

[0292] 하기 언급한 것을 제외하고, 동일한 절차를 실시예 1-16에 대하여 상기 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0293] 캐소드의 제조

- [0294] 알루미늄 호일 전류 수집기 상에서 폴리이미드/탄소 복합체를 사용한 프라이머의 제조
- [0295] 폴리암산을 제조하기 위하여, 예비중합체를 우선 제조하였다. 20.6 wt%의 PMDA:ODA 예비중합체는 0.98:1 PMDA/ODA (피로멜리트산 이무수물 //ODA (4,4'-디아미노디페닐 에테르) 예비중합체)의 화학량론을 사용하여 제조하였다. 이는 약 45 분 동안 실온에서 온화한 진탕으로 ODA를 N-메틸피롤리돈 (NMP) 중에 용해시켜 제조하였다. PMDA 분말을 (작은 분액으로) 혼합물에 서서히 첨가하여 용액 중의 임의의 온도 상승을 제어하고; PMDA의 첨가는 약 2 시간에 걸쳐 수행하였다. 제어된 온도 조건 하에서 생성된 용액의 첨가 및 진탕. 폴리암산의 최종 농도는 20.6 wt%이었으며, 무수물 대 아민 성분의 몰비는 약 0.98:1이었다.
- [0296] 별도의 용기내에서, 피로멜리트산 무수물 (PMDA)의 6 wt% 용액은 1.00 g의 PMDA (알드리치 412287, 미국 펜실베이니아주 알렌타운 소재) 및 15.67 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)를 조합하여 생성하였다. 4.0 그램의 PMDA 용액을 예비중합체에 서서히 첨가하고, 점도를 약 90,000 포아즈로 증가되었다 (브룩필드 점도계 - # 6 스펀들에 의하여 측정시). 이는 계산된 최종 PMDA:ODA 비가 1.01:1인 피니쉬 처리된 예비중합체 용액을 생성하였다.
- [0297] 그 후, 5.196 그램의 피니쉬 처리된 예비중합체를 15.09 그램의 NMP로 희석하여 5 wt% 용액을 생성하였다. 바이알 내에서 16.2342 그램의 희석된 피니쉬 처리된 예비중합체 용액을 0.1838 그램의 텀칼 슈퍼 C-65 카본 블랙에 첨가하였다. 이를 2.72 예비중합체:탄소 비로 3.4 wt%의 최종 고체 함량에 대하여 9.561 그램의 NMP로 추가로 희석하였다. 파세(Paasche) VL# 3 에어브러쉬(Airbrush) 분무기 (파세 에어브러쉬 컴파니(Paasche Airbrush Company), 미국 일리노이주 시카고 소재)를 사용하여 이 물질을 알루미늄 호일 (25 μ m 두께, 1145-0, 올포일즈, 미국 오하이오주 브루클린 하이츠 소재) 상에 분무하였다. 분무 전 호일을 계량하여 0.06 mg/cm²의 요구되는 밀도를 달성하는데 필요한 코팅을 확인하였다. 그 후, 호일을 유리 판에서 퍼바르고, 코팅될 때까지 에어브러쉬를 사용하여 손으로 분무하였다. 그 후, 호일을 125°C에서 핫 플레이트 상에서 건조시키고, 원하는 밀도가 도달되었는지를 확인하기 위하여 측정하였다. 호일은 0.06 mg/cm²의 폴리암산으로 코팅된 것으로 밝혀졌다. 호일이 원하는 코팅으로 건조되면, 호일을 하기 이미드화 절차에 따라 400°C에서 이미드화시켰다:
- [0298] 40°C - 125°C (4°C/min의 램프)
- [0299] 125°C - 125°C (담금 30 min)
- [0300] 125°C - 250°C (4°C/min의 램프)
- [0301] 250°C - 250°C (담금 30 min)
- [0302] 250°C - 400°C (5°C/min의 램프)
- [0303] 400°C - 400°C (담금 20 min)
- [0304] 프라이밍 처리된 Al 호일 상의 캐소드 전기활성 층의 코팅
- [0305] 페이스트의 제조
- [0306] 사용된 결합제는 NMP (N-메틸피롤리돈, 시그마 알드리치, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재) 중의 5.5% 용액으로 희석된 솔레프® 5130 (솔베이, 미국 텍사스주 휴스턴 소재) 결합제이었다. 하기 물질을 사용하여 전극 페이스트를 제조하였다: 6.0352 g 파라시스 NMC 111 (Ni, Mn, Co, 파라시스 에너지, 미국 캘리포니아주 헤이워드 소재) 캐소드 활성 분말; 0.3342 g 카본 블랙 (덴카(Denka) 비압축, 덴카 코포레이션(DENKA Corp.), 일본 소재); 2.1491 g NMP (포션 1) + 0.3858 g NMP (포션 2) (시그마 알드리치)로 희석한 6.0971 g PVDF (폴리비닐리덴 디플루오라이드 (솔레프® 5130)). 물질을 하기 기재한 바와 같은 90:5:5, 캐소드 활성 분말:PVDF:카본 블랙의 비로 조합하였다. 최종 페이스트는 44.7 wt% 고체를 함유하였다. NMC 111은 대략 등몰량의 Ni, Mn 및 Co를 함유한다.
- [0307] 카본 블랙, 제1 포션의 NMP 및 PVDF 용액을 우선 플라스틱 텀키(THINKy) 용기 내에서 우선 조합하고, 2 분 동안 2,000 rpm에서 원심력으로 혼합하였다 (ARE-310, 텀키 유에스에이, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 라구나 힐즈 소재). 캐소드 활성 분말 및 제2의 포션의 NMP를 첨가하고, 페이스트를 2,000 rpm에서 2 분 동안 한번 더 원심력으로 혼합하였다. 초음파 혼(ultrasonic horn)을 페이스트에 침지시키고, 초음파 에너지를 약 3 초 동안 인가하였다.
- [0308] 알루미늄 호일 (25 μ m 두께, 1145-0, 올포일즈, 미국 오하이오주 브루클린 하이츠 소재)은 상기 절차에 기재된 바와 같이 폴리이미드/탄소 프라이머로 전처리하였다.

[0309] 캐소드 전극의 코팅 및 캘린더링

[0310] 5 밀 게이트 높이 + 2 밀의 캡톤® 테이프를 갖는 닥터 블레이드를 사용하여 페이스트를 수동으로 캐스팅하여 프라이밍 처리된 알루미늄 호일 상에 7 밀의 전체 게이트 개구를 생성하였다. 전극을 60 분 동안 90°C에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 생성된 51 mm 폭의 캐소드를 125 mm 두께의 황동 시트 사이에 배치하고, 100 mm 직경 스틸 롤을 사용하여 125°C에서 각각의 통과에서 증가되는 압력으로 18 psi, 24 psi 및 30 psi의 압력에서 캘린더를 통하여 3회 통과시켰다. 닥 힘 (단위 lb)=37.8×조절기 압력 (psi)을 갖도록 캘린더를 설정하였다. 캐소드 활성 물질의 로딩은 약 13.0-13.2 mg/cm²이었다.

[0311] 애노드의 제조

[0312] 하기는 실시예 19 및 20에 사용된 애노드의 제조에 사용되는 통상적인 절차이다. 애노드 페이스트는 하기 물질로부터 제조하였다: 5.00 g 흑연 (씨프렘® G5, 코노코-필립스, 미국 텍사스주 휴스턴 소재); 0.2743 g 카본 블랙 (슈퍼 C65, 팀칼, 미국 오하이오주 웨스트레이크 소재); 3.06 g PVDF (NMP 중의 13%, KFL #9130, 쿠레하 아메리카 코포레이션(Kureha America Corp.)); 11.00 g 1-메틸-2-피롤리디논 (NMP); 및 0.0097 g 옥살산. 상기 물질을 하기 기재된 바와 같이 88:0.17:7:4.83, 흑연:옥살산:PVDF:카본 블랙의 비로 조합하였다. 최종 페이스트는 29.4% 고체를 함유하였다.

[0313] 옥살산, 카본 블랙, NMP 및 PVDF 용액을 플라스틱 바이알 내에서 조합하였다. 상기 물질을 60 초 동안 2,000 rpm에서 플래네티리(planetary) 원심력 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 혼합을 2회 반복하였다. 그 후, 흑연을 첨가하였다. 생성된 페이스트를 2회 원심력으로 혼합하였다. 바이알을 얼음 조 내에 장착하고, 회전자-고정자를 사용하여 매회 15 분 동안 6,500 rpm에서 2회 균질화시킨 후, 15 분 동안 9,500 rpm에서 2회 더 균질화시켰다. 고정자 샤프트가 바이알에 들어가는 지점을 알루미늄 호일로 감싸서 바이알로의 수증기 침투를 최소화하였다. 각각의 4회의 균질화 기간 사이에 균질화기를 페이스트 바이알 내에서의 또 다른 위치로 이동시켰다. 그 후, 페이스트를 3회 원심력으로 혼합하였다.

[0314] 페이스트를 230 μm 게이트 높이의 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일 (CF-LBX-10, 후쿠다(Fukuda), 일본 교토 소재) 상에서 자동 코팅기를 사용하여 캐스팅시켰다. 전극을 30 분 동안 95°C에서 기계적 대류 오븐 내에서 건조시켰다. 생성된 51 mm 폭의 애노드를 125 μm 두께의 황동 시트 사이에 배치하고, 100 mm 직경 스틸 롤을 사용하여 상온에서 각각의 통과에서 증가되는 닥 힘으로 260 kg에서 출발하여 770 kg에서 최종 통과로 캘린더를 통하여 3회 통과시켰다.

[0315] 애노드 활성 성분의 로딩은 약 8.6-8.8 mg/cm²이었다.

[0316] 파우치 전지

[0317] 캐소드를 31.3 mm×45 mm 크기로 펀칭시키고, 애노드를 32.4 mm×46.0 mm로 펀칭시켰다. Al 및 Ni 탭을 전류 수집기에 초음파 용접하고, 단층 파우치 전지는 호일-중합체 라미네이트 파우치 물질 (엠티아이 코포레이션, 미국 캘리포니아주 리치몬드 소재)을 사용하여 조립하였다. 탭을 드라이 박스 외부의 파우치의 상부에 시일링하여 양쪽 면 및 바닥이 개방되게 하였다. 파우치를 드라이 박스의 예비실 내에서 진공 하에서 밤새 90°C에서 건조시켰다. 아르곤-충전된 드라이 박스의 내부에서 미세다공성 폴리올레핀 세퍼레이터 (셀가드 2500, 미국 노스 캐롤라이나주 샬롯 소재)를 애노드 및 캐소드 사이에 배치하고, 측면을 시일링하였다. 전해질 (300 μl)을 바닥을 통하여 주입하고, 바닥 엣지를 진공 시일러로 시일링시켰다. 파우치의 활성 부위에 폼 패드를 통하여 0.32 MPa 압력을 인가한 고정구에 전지를 장착하였다.

[0318] 전해질의 제조

[0319] 70 중량%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 30 wt% 에틸렌 카르보네이트 (EC, 바스프(BASF), 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터로 여과한 후, LiPF₆ (리튬 헥사플루오로포스페이트 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 첨가하여 배합된 전해질을 1 M 농도로 제조하였다.

[0320] 실시예 19 및 20의 경우, 1.9203 g의 상기 배합된 전해질을 0.0409 g의 정제된 LiBOB 및 0.0400 g의 1,3-프로판 술폰 (알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재)과 조합하였다.

[0321] 비교예 F 내지 K의 경우, 하기의 차이를 제외하고 동일한 절차를 사용하였다. 캐소드 활성 로딩 및 애노드 활

성 로딩은 비교예 F, G 및 H에 대하여 각각 약 12.4-14.0 mg/cm² 및 8.8-9.5 mg/cm² 및 비교예 J 및 K에 대하여 각각 12.1-12.4 mg/cm² 및 8.6-8.7 mg/cm²이었다.

[0322] 비교예 F, G 및 H의 경우, 전해질 조성물은 70 중량%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 30 wt% 에틸렌 카르보네이트 (EC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 미크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, LiPF₆ (리튬 헥사플루오로포스페이트 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하여 배합된 전해질을 1 M 농도로 제조하였다. 추가의 첨가제는 포함되지 않았다.

[0323] 비교예 J 및 K의 전해질 조성물의 경우, 배합된 전해질을 충분한 LiBOB와 함께 조합하여 2 중량% LiBOB를 함유하는 전해질 조성물을 제조하였다.

[0324] 전지를 충전시키고, 형성된 가스의 양은 상기 기재된 바와 같이 측정하였다. 부피 변화는 하기 표 2에 제시한다.

[0325] <표 2> 실시예 19 및 20 및 비교예 F-K에 대한 결과

실시에	첨가제	형성된 가스 (cm ³)	형성된 가스 (cm ³ /Ah)	부피 변화 (%)
비교예 F	없음	0.53	15.56	25.84
비교예 G	없음	0.50	14.42	24.72
비교예 H	없음	0.25	8.98	13.08
비교예 J	2% LiBOB	0.30	9.96	14.76
비교예 K	2% LiBOB	0.27	9.01	13.34
19	2% LiBOB + 2% PS	0.11	3.41	5.45
20	2% LiBOB + 2% PS	0.09	2.81	4.61

[0326]

[0327] 실시예 19 및 20에 대한 결과는 LiBOB 및 1,3-프로판 술포를 전해질 조성물에 첨가하면 전지에서 형성된 가스의 양을 감소시켰다는 것을 나타낸다.

[0328] 비교예 L, N, M 및 O

[0329] 실시예 21 - 32

[0330] 캐소드는 실시예 1-16에 대하여 상기 기재된 바와 같이 제조하였다. 애노드는 프랑스 그르노블에 소재하는 프랑스 원자력 및 대체 에너지 위원회(Commissariat a l'Energie atomique et aux energies alternatives) (CEA)로부터 얻었다. 애노드 조성물은 2.6% CMC-SBR 결합제를 갖는 97.4 wt% 흑연 (히타치 SMGNH2)이었다. 애노드를 수성 페이스트로부터 12 μm 두께의 구리 호일의 양면 상에 코팅시키고, 건조시키고, 30-33%의 다공도로 캘린더링시켰다. 32 mAh 공칭 용량의 단층 파우치 전지는 사용한 파우치 물질이 쇼와 덴코(Showa Denko) (일본 오사카 소재)로부터의 등급 C4인 것을 제외하고, 실시예 1-16에 대하여 상기 기재된 바와 같이 제조하였다. 비교예 L 및 M 및 실시예 21 및 22는 표에서 1개가 아닌 2개의 세퍼레이터를 가지며, 50 μm 직경 니켈 와이어가 2개의 세퍼레이터 사이에 도입되어 제3의 전극으로서 작용하며, 폼 패드를 통하여 인가된 압력이 150 kPa로 감소되었다는 점이 기타 전지와 상이하다.

[0331] 표 3의 모든 전지를 400 μl의 전해질로 채웠다. 모든 전해질은 1M LiPF₆ 염을 사용하였다. 비교예 N 및 O 및 실시예 23-31의 경우, 베이스 전해질 용매를 우선 조합하고, 분자체 상에서 건조시키고, LiPF₆ 염을 첨가한 후, 건조시키고, 정제된 첨가제 (하기 표 3에서의 "+" 부호 다음에 제시됨)를 첨가하였다. 비교예 L 및 M 및 실시예 21-22의 경우, PS를 포함한 제시된 중량%의 제시된 성분을 우선 조합한 후, 1 M를 만들기 충분한 LiPF₆을 첨가하였다. 플루오로에틸렌 카르보네이트 (4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, FEC), 에틸 메틸 카르보네이트 (EMC) 및 디에틸 카르보네이트 (DEC)는 바스프로부터 배터리-등급으로서 얻었다. 에틸 프로피오네이트 (EP)는 시그마-알드리치로부터 얻었으며, 스피닝 밴드 컬럼을 사용하여 증류시켰다. 에틸렌 술페이트 (ES) (시그마-알

드리치)는 아세토니트릴 (AN) 중에 용해시키고, 분자체로 건조시키고, AN을 증발시킨 후, 진공 하에서 55℃에서 승화시켜 정제하였다.

[0332] 본원의 상기 기재된 단계 1-8에 따라 25℃에서 과우치 전지를 형성하였다. 6차 사이클 후, 이를 45℃에서의 챔버로 전달하고, 상기 단계 8에서와 같이 사이클링시켰다. 전지를 1C에서 6차 사이클로 45℃에서 충전시키면서 충전의 45% 및 55% 상태 사이에 측정된 평균 전지 전압을 구하고, 전지를 1C에서 방전시키면서 충전의 55% 및 45% 상태 사이의 평균 전지 전압을 빼고, 그 차이를 1C에 해당하는 전류 밀도 (단위 A/cm²)의 2배로 나누어 분극 저항 Rp를 계산하며; 그 값을 하기 표 3에 제공한다. Rp는 전지 저항의 측정치이며, 더 낮은 Rp 값이 요구되었다. 더 낮은 Rp 값은 전지의 증가된 왕복(round-trip) 에너지 효율 (방전 에너지/충전 에너지)과 관련되어 있다. 사이클 수명은 방전 용량을 처음 30회 사이클에서 얻은 최대 용량의 80%로 감소시키는데 필요한 사이클의 횟수이다.

[0333] <표 3> 비교예 L, M, N 및 O 및 실시예 21 - 32에 대한 결과

실시예	전해질 조성물		사이클 6에 대한 Rp (ohmcm ²)	45℃에서의 사이클 수명
	베이스 용매 및 중량비	첨가제 (wt %)		
비교예 L	EC/EP/EMC/FEC 30:40:20:8	2% PS	41	80
비교예 M	EC/EP/EMC/FEC 30:40:20:8	2% PS	43	107
비교예 N	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 2% ES	37	105
비교예 O	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 2% ES	41	65
21	EC:DFEA:EMC:FEC 30:40:20:8	2% PS	38	175
22	EC:DFEA:EMC:FEC 30:40:20:8	2% PS	37	180
23	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 1% PS + 1% ES	31	138
24	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 1% PS + 1% ES	31	133
25	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 1% PS + 1% ES	32	142
26	EC/DFEA 30/70	1% LiBOB + 1% PS + 1% ES	34	147
27	FEC/DFEA 25/75	1% PS	28	242
28	FEC/DFEA 25/75	1% PS	31	172
29	FEC/DFEA 25/75	1% LiBOB + 1% PS	32	212
30	FEC/DFEA 25/75	1% LiBOB + 1% PS	33	239
31	FEC/DFEA 25/75	1% ES + 1% PS	33	250
32	FEC/DFEA 25/75	1% ES + 1% PS	32	207

[0334]

[0335] 일반적으로, 실시예 21-32의 전해질 조성물은 동일한 베이스 용매를 갖는 비교예 L, M, N 및 O보다 더 낮은 Rp를 갖는다. 구체적으로, 비교예 L 및 M에서의 비-플루오린화된 에스테르 EP가 플루오린화된 에스테르 DFEA에 의하여 대체될 경우, Rp는 41-43으로부터 37-38 ohmcm²의 범위로 감소되었으며, 사이클 수명은 90% 증가되었다. 1% LiBOB + 2% ES의 첨가제 혼합물 (비교예 N 및 O)이 PS에 의하여 대체된 ES의 절반을 가져서 1% LiBOB + 1% ES + 1% PS의 첨가제 혼합물 (실시예 26)을 제조할 경우, Rp는 37-41로부터 31-34 범위로 감소되며, 사이클 수명은 (평균) 65% 증가되었다. 유기 카르보네이트 EC가 실시예 27-32에서의 유기 카르보네이트 FEC에 의하여 대체될 경우, 사이클 수명에서의 추가의 증가를 얻었다.

[0336] 비교예 P

[0337] 실시예 33

[0338] 캐소드 제조

- [0339] LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O₄ (Fe-LNMO) 캐소드 활성 물질의 제조
- [0340] 하기는 비교예 P 및 실시예 33에 사용된 캐소드 활성 물질의 제조에 사용된 통상적인 절차이다.
- [0341] LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O₄의 제조의 경우, 401 g 망가니즈 (II) 아세테이트 사수화물 (알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재, 제품 번호 63537), 125 g 아세트산니켈 (II) 사수화물 (알드리치, 제품 번호 72225) 및 10 g 무수 아세트산철 (II) (알파 에이사(Alfa Aesar), 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재, 제품 번호 31140)을 저울 위의 병으로 계량한 후, 5.0 l의 탈이온수 중에 용해시켰다. KOH 펠릿을 10 l의 탈이온수 중에 용해시켜 30 l 반응기 내부에 3.0 M 용액을 제조하였다. 금속 아세테이트를 함유하는 용액을 첨가 깔때기로 옮기고, 금속 교반된 반응기에 적하시켜 혼합된 히드록시드 물질을 침전시켰다. 모든 5.0 l의 금속 아세테이트 용액을 반응기에 첨가하면, 교반을 1 시간 동안 지속하였다. 그 후, 교반을 중지하고, 침전물이 밤새 침강되도록 하였다. 침강 후, 액체를 반응기로부터 제거하고, 15 l의 새로운 탈이온수를 첨가하였다. 반응기의 내용물을 교반하고, 다시 침강되도록 하고, 액체를 제거하였다. 이러한 행균 과정을 반복하였다. 그 후, 침전물을 다크론(Dacron)® 종이와 피복된 2개의 (고르게 분할된) 거친 유리 프릿 여과 깔때기로 옮겼다. 여과액 pH가 6.0 (탈이온화 행균수의 pH)이 될 때까지 고체를 탈이온수로 행구하고, 추가의 20 l의 탈이온수를 각각의 필터 케이크에 첨가하였다. 마지막으로, 케이크를 진공 오븐 내에서 120°C에서 밤새 건조시켰다. 이 시점에서의 수율은 통상적으로 80-90%이었다.
- [0342] 히드록시드 침전물을 분쇄하고, 탄산리튬과 혼합하였다. 그러한 단계를 50 g 배치로 풀베리세트(Pulverisette) 자동 막자 사발 (프리치(FRITSCH), 독일 소재)을 사용하여 수행하였다. 각각의 배치에 대하여 히드록시드 침전물을 계량한 후, 단독으로 5 분 동안 풀베리세트에서 분쇄하였다. 그 후, 작은 과잉의 탄산리튬과의 화학량론적 양을 시스템에 첨가하였다. 50 g의 히드록시드 침전물의 경우, 10.5 g의 탄산리튬을 첨가하였다. 총 60 분 동안 10-15 분마다 중지하여 분쇄를 지속하여 예리한 금속 스크래퍼로 막자 사발의 표면으로부터 물질을 긁어내었다. 습기로 인하여 물질이 덩어리를 형성할 경우, 분쇄 중에 40 메쉬 스크린을 통하여 1회 체질한 후 분쇄를 수행하였다.
- [0343] 분쇄된 물질을 얇은 직사각형 알루미늄 트레이 내부에서 에어 박스 피니스 내에서 소성시켰다. 트레이는 크기가 158 mm×69 mm이었으며, 각각은 약 60 g의 물질을 수용하였다. 소성 절차는 실온으로부터 900°C로 15 시간 이내에 상승시키고, 900°C에서 12 시간 동안 유지시킨 후, 실온으로 15 시간 이내에 냉각시키는 것으로 이루어졌다.
- [0344] 소성 후, 분말을 볼-밀링시켜 입자 크기를 감소시켰다. 그 후, 54 g의 분말을 폴리에틸렌 병 내부에서 54 g의 이소프로필 알콜 및 160 g의 5 mm 직경 지르코니아 비드와 혼합하였다. 그 후, 병을 한 쌍의 롤러 상에서 6 시간 동안 회전시켜 밀링시켰다. 슬러리를 원심분리에 의하여 분리하고, 분말을 120°C에서 건조시켜 습기를 제거하였다.
- [0345] 알루미늄 호일 전류 수집기 상에서 폴리이미드/탄소 복합체를 사용한 프라이머의 제조는 실시예 19 및 20에 대하여 본원의 상기에 기재된 바와 같이 수행하였다.
- [0346] 페이스트의 제조
- [0347] 하기는 캐소드를 제조하는데 사용된 통상적인 절차이다. 결합제는 N-메틸피롤리돈 중의 폴리비닐리덴 플루오라이드 (솔레프® 5130 (솔베이, 미국 텍사스주 휴스턴 소재))의 5.5% 용액으로서 얻었다. 하기 물질을 사용하여 전극 페이스트를 제조하였다: 상기 제조된 바와 같은 4.16 g LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O₄ 캐소드 활성 분말; 0.52 g 카본 블랙 (덴카 비압축, 덴카 코포레이션, 일본 소재); 4.32 g PVDF (폴리비닐리덴 디플루오라이드) 용액; 및 7.76 g + 1.40 g NMP (시그마 알드리치). 상기 물질을 하기 기재된 바와 같이 80:10:10 비의 캐소드 활성 분말:PVDF:카본 블랙 중에서 조합하였다. 최종 페이스트는 28.6% 고체를 함유하였다.
- [0348] 카본 블랙, 제1의 포션의 NMP 및 PVDF 용액을 우선 플라스틱 바이알 내에서 조합하고, 60 초 동안 매번 2,000 rpm에서 2회 원심력에 의하여 혼합하였다 (ARE-310, 텅키 유에스에이, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 라구나 힐즈 소재). 캐소드 활성 분말 및 제2의 포션의 NMP를 첨가하고, 페이스트를 2회 원심력에 의하여 혼합하였다 (2×1 분, 2,000 rpm). 바이알을 얼음조에 넣고, 균질화기 (모델 PT 10-35 GT, 7.5 mm 직경 고정자, 키네마티시아, 미국 뉴욕주 보헤미아 소재)의 회전자-고정자 샤프트를 바이알에 삽입하였다. 바이알 상부 및 고정자 사이의 간극을 알루미늄 호일로 감싸서 바이알로의 수분 침투를 최소로 하였다. 생성된 페이스트를 2회 각각 15 분 동안 6,500 rpm에서 균질화시킨 후, 15 분 동안 9,500 rpm에서 2회 더 균질화시켰다. 4회 균질화 기

간 각각의 사이에서 균질화기를 페이스트 바이알에서의 또 다른 위치로 이동시켰다.

[0349] 0.41-0.51 mm 게이트 높이를 갖는 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 호일 (25 μm 두께, 1145-0, 울포일즈, 미국 오하이오주 브루클린 하이츠 소재) 상에 자동 코팅기 (AFA-II, 엠티아이 코포레이션, 미국 캘리포니아주 리치몬드 소재)를 사용하여 페이스트를 캐스팅시켰다. 전극을 30 분 동안 95°C에서 기계적 대류 오븐 (모델 FDL-115, 바인더 인코포레이티드, 미국 뉴욕주 그레이트 리버 소재) 내에서 건조시켰다. 생성된 51 mm 폭의 캐소드를 125 mm 두께의 황동 시트 사이에 배치하고, 100 mm 직경 스틸 롤을 사용하여 상온에서 각각의 통과에서 증가되는 넓 힘으로 260 kg에서 출발하여 770 kg에서 최종 통과로 캘린더를 통하여 3회 통과시켰다. 캐소드 활성 물질의 로딩은 7 내지 8 mg/cm²이었다.

[0350] 대표적인 애노드 제조

[0351] 하기는 애노드를 제조하는데 사용되는 통상의 절차이다. 애노드 페이스트는 하기 물질로부터 제조하였다: 5.00 g 흑연 (씨프렘® G5, 코노코-필립스, 미국 텍사스주 휴스턴 소재); 0.2743 g 카본 블랙 (슈퍼 C65, 팀칼, 미국 오하이오주 웨스트레이크 소재); 3.06 g PVDF (NMP 중의 13%, KFL #9130, 쿠레하 아메리카 코포레이션); 11.00 g 1-메틸-2-피롤리디논 (NMP); 및 0.0097 g 옥살산. 상기 물질을 하기 기재된 바와 같이 88:0.17:7:4.83 비의 흑연:옥살산:PVDF:카본 블랙으로 조합하였다. 최종 페이스트는 29.4% 고체를 함유하였다.

[0352] 옥살산, 카본 블랙, NMP 및 PVDF 용액을 플라스틱 바이알 내에서 조합하였다. 상기 물질을 60 초 동안 2,000 rpm에서 플래네티리 원심력 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 혼합을 다시 반복하였다. 그 후, 흑연을 첨가하였다. 생성된 페이스트를 2회 원심력으로 혼합하였다. 바이알을 얼음 조 내에 장착하고, 회전자-고정자를 사용하여 매회 15 분 동안 6,500 rpm에서 2회 균질화시킨 후, 15 분 동안 9,500 rpm에서 2회 더 균질화시켰다. 고정자 샤프트가 바이알에 들어가는 지점을 알루미늄 호일로 감싸서 바이알로의 수증기 침투를 최소로 하였다. 각각의 4회의 균질화 기간 사이에 균질화기를 페이스트 바이알 내에서의 또 다른 위치로 이동시켰다. 그 후, 페이스트를 3회 원심력으로 혼합하였다.

[0353] 페이스트를 230 μm 게이트 높이의 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일 (CF-LBX-10, 후쿠다, 일본 교토 소재) 상에서 자동 코팅기를 사용하여 캐스팅시켰다. 전극을 30 분 동안 95°C에서 기계적 대류 오븐 내에서 건조시켰다. 생성된 51 mm 폭의 애노드를 125 μm 두께의 황동 시트 사이에 배치하고, 100 mm 직경 스틸 롤을 사용하여 상온에서 각각의 통과에서 증가되는 넓 힘으로 260 kg에서 출발하여 770 kg에서 최종 통과로 캘린더를 통하여 3 회 통과시켰다. 애노드 활성 물질의 로딩은 3 내지 4 mg/cm²이었다.

[0354] 전해질의 제조

[0355] 2,2-디플루오로에틸 아세테이트는 본원의 상기에 기재된 바와 같이 제조하였다. 리튬 비스(옥살레이트)보레이트는 표 1의 실시예에 기재된 바와 같이 정제하였다.

[0356] 전해질은 70 중량%의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 30 중량% 에틸렌 카르보네이트 (EC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 제조하였다. 분자채 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 미크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, LiPF₆ (리튬 헥사플루오로포스페이트, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하여 배합된 전해질을 1 M 농도로 제조하였다. 상기 전해질 조성물을 비교예 P에 사용하였다.

[0357] 1.88 g의 상기 혼합물을 0.04 g의 정제된 LiBOB, 0.04 g의 플루오로에틸렌 카르보네이트 및 0.04 g의 프로판 술포나이트와 조합하여 실시예 33의 전해질 배합물을 제조하였다.

[0358] 코인 전지 제조

[0359] 원형 애노드 14.3 mm 직경 및 캐소드 12.7 mm 직경을 상기 기재된 전극 시트로부터 펀칭시키고, 글로브 박스 (배큘 애틀모스피어즈(Vacuum Atmospheres), 미국 캘리포니아주 호손 소재, HE-493 정제기를 지님)의 예비실내의 히터에 배치하고, 진공 하에서 밤새 90°C에서 추가로 건조시키고, 아르곤-충전된 글로브 박스에 넣었다. 전기화학 평가를 위하여 비수성 전해질 리튬-이온 CR2032 코인 전지를 제조하였다. 코인 전지 부품 (케이스, 스페이서, 웨이브 스프링, 가스켓 및 뚜껑) 및 코인 전지 크림퍼(crimper)는 호센 코포레이션(Hohsen Corp) (일본 오사카 소재)으로부터 입수하였다. 세퍼레이터는 셸가드 2500 (셸가드/폴리포어 인터내셔널(Polypore International), 미국 노쓰캐롤라이나주 셸롯 소재)이었다.

[0360] 25°C에서 코인 전지 형성

[0361] 통상의 배터리 테스터 (시리즈 4000, 마코르, 미국 오클라호마주 톨사 소재)를 사용하여 상온에서 3.4-4.9 V의 전압 한계치 사이의 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하며, 캐소드 활성 물질 1 g당 12 mA의 일정한 전류 (CC)를 사용한 형성을 위하여 코인 전지를 2회 사이클링시켰다.

[0362] 55°C에서의 코인 전지 평가

[0363] 형성 절차를 수행한 후, 전지를 55°C의 오븐에 넣고, 250회 사이클에 대하여 대략 2C 비율인 캐소드 활성 물질 1 g당 240 mA의 전류에서 3.4-4.9 V의 전압 한계치 사이에서 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하여 사이클링시켰다.

[0364] 비교예 P 및 실시예 33의 전해질 조성물을 함유하는 코인 전지의 경우, 55°C에서 250회 사이클에서의 방전 용량 유지율은 유사-제조된 전지 용량의 비율로서 하기 표 4에 제시한다. 유사-제조된 전지 용량은 캐소드 활성 물질의 질량을 캐소드 활성 물질의 질량-정규화된 용량인 120 mAh/g으로 곱하여 계산하였다.

[0365] <표 4> 비교예 P 및 실시예 33에 대한 코인 전지 사이클링 데이터로부터의 용량 유지율

실시예	첨가제	코인 전지	250 회 사이클에서의 용량 유지율 (%)	250 회 사이클에서의 평균 % 용량 유지율 (mAh/g)
비교예 P	없음	P-1	37.60	37.79
		P-2	37.04	
		P-3	38.71	
33	2 wt% LiBOB, 2 wt% FEC, 2 wt% 프로판 술폰	33-1	57.92	57.50
		33-2	56.08	
		33-3	58.50	

[0366]

[0367] 표 4의 결과는 70/30 2,2-디플루오로에틸 아세테이트/1 M LiPF₆을 함유하는 에틸렌 카르보네이트의 베이스 용매와 함께 2 중량% 각각의 LiBOB, FEC 및 프로판 술폰의 사용이 크게 개선된 용량 유지율을 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0368] 실시예 34a 및 34b

[0369] 70/30 DFEA/FEC + 2 wt% LiBOB + 2 wt% 1,3-프로판술폰

[0370] 물질:

[0371] 하기 실시예 및 비교예에 사용된 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 (DFEA)는 본원의 상기에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[0372] 리튬 비스(옥살레이토)보레이트의 정제에 사용된 대표적인 절차는 하기와 같다. 질소 퍼징된 드라이 박스에서, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 (LiBOB, 시그마 알드리치, 757136-25G)는 하기 절차를 사용하여 정제하였다. 25 그램의 LiBOB를 테플론-코팅된 교반 바야가 장착된 500 ml 삼각 플라스크에 첨가하였다. 이에, 125 ml의 무수 아세트니트릴 (시그마 알드리치, 플루카(Fluka), 분자체)을 첨가하였다. 플라스크를 45°C에서 10 분 동안 오일 조를 사용하여 가열하였다. 혼합물을 미세-공극 유리 프리트 (켄글라스(Chemglass), F, 60 ml)을 통하여 500 ml 필터 플라스크에 진공을 사용하여 여과하였다. 용액을 실온으로 냉각되도록 하여 맑은 용액을 형성하고, 125 ml의 저온 톨루엔 (-25°C에서의 냉각기로부터, 시그마 알드리치 크로마솔브(CHROMASOLV)®)을 첨가하였다. 즉시 침강이 관찰되었으며, 그러한 혼합물을 20 분 동안 방치하여 추가의 고체가 형성되도록 하였다. 용액을 미세-공극 유리 프리트 (켄글라스, F, 60 ml)을 통하여 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 여과하였다. 필터 케이크를 저온 무수 톨루엔 (2×20 ml) 및 유리 깔때기를 사용하여 세정하고, 원통형 긴 목 플라스크에 옮겼다. 이 플라스크를 단단히 마개로 막고, 글로브 박스로부터 꺼내고, 쿠겔로(Kugelrohr)에 연결시킨 후, 고 진공에 연결시켰다. 그러한 플라스크를 고 진공 (60-100 mtorr) 하에서 실온에서 밤새 건조시킨 후, 140°C에서 고 진공 (60-80 mtorr) 하에 추가의 3 일 동안 건조시켰다. 이때, 플라스크를 마개로 덮고, 모든 추가의 취급을 위하여 드라이 박스에 다시 넣었다.

[0373] 1,3-프로판 술폰 (PS)의 정제

[0374] 1,3-프로판 술통 (알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재)을 하기 절차에 의하여 추가로 정제하였다. 5 g의 1,3-프로판 술통 (알드리치, 미국 위스컨신주 밀워키 소재)을 건조된 유리 승화기에 넣었다. 압력을 ~1.8 torr 로 감압시켰다. 드라이 아이스를 저온 핑거에 첨가하였다. 승화기를 75℃ 오일 조 내에서 약 3 시간 동안 가열하였다. 승화기를 질소 드라이 박스로 옮기고, 해체하여 정제된 1,3-프로판 술통을 수거하였다.

[0375] 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (DFEMC)의 합성

[0376] 4,644 ml 디클로로메탄 (DCM) 중의 404 ml 2,2-디플루오로에탄올 (DFE; 525 g; 6.40 mol; mw=82.05; D=1.30; bp=95℃; 신퀘스트(Synquest) 2101-3-02) 및 11.6 g 4-(디메틸아미노)피리딘 (DMAP; 94.9 mmol; 1.5 mol%; mw=122.17; 알드리치 107700)의 용액을 질소 하에서 바닥 강하(1et-down) 밸브, 응축기, 오버헤드 교반기 및 적하 깔때기를 갖는 20 l 자켓 플라스크내에서 교반하면서 순환 중인 냉각기를 경유하여 냉각시켰다. 수성 NaOH (441 ml; 50 wt% NaOH; 8.3 mol; 30% 과잉; 0.75 g NaOH/ml; 18.8 M; D=1.52; 알드리치 415413)을 한번에 첨가하고, 혼합물을 교반하고, 1℃로 냉각시켰다. 584 ml 저온 메틸 클로로포르메이트 (MCF, 712 g; 7.54 mol; 18% 과잉; mw=94.50; D=1.22; bp=70℃, 알드리치 M35304)를 5-10 ml/min으로 첨가하면서 혼합물을 신속하게 교반하였다. 냉각기를 -20℃에서 설정하여 반응 온도를 2-3℃에서 유지하였다. MCF의 대략 절반을 첨가한 후, 수성 상 중의 염이 결정화되었으며, 액체 수성 NaOH의 부재하에서 반응은 본질적으로 중지되었다. 물 (300 ml)을 첨가하여 염을 액화시키고, 반응이 다시 진행되었다. MCF가 모두 첨가되었을 때 (1.5 시간 총 첨가 시간), 디클로로메탄 용액을 샘플링하고, 기체 크로마토그래피 (30-m DB-5; 30℃/5 min에 이어서 10℃/min; He: 13.8 cc/min): 0.97 min (0.006%, DFE); 1.10 min (61.019%, DCM); 1.92 min (0.408%, 디메틸 카르보네이트, DMC); 4.38 min (38.464%, 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, DFEMC)에 의하여 분석하였다. DFEMC:DFE=6410; DFEMC:DMC=94. 디클로로메탄 생성물 용액을 바닥 밸브를 통하여 인출시키고, 플라스크를 물로 세정한 후, 디클로로메탄 용액을 플라스크로 다시 보내고, 2×750 ml 5% 염산에 이어서 1.5 l 포화 중탄산나트륨과 함께 순차적으로 교반하고, 마지막으로 황산마그네슘을 사용하여 건조시켰다.

[0377] 디클로로메탄을 ~40℃/500 torr에서 단순 증류 헤드 상부에 있는 12" 비어 있는 컬럼을 통하여 5 l 플라스크로부터 증류 제거하였다. 그 후, 잔류 포트 물질을 100℃/250 torr에서 증류시켜 866 g 미정제 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트를 얻고; GC 분석은 DFE 0.011%; DCM 4.733%; DMC 0.646%; DFEMC 94.568%; 비스 (2,2-디플루오로에틸) 카르보네이트 (BDFEC) 0.043%를 나타냈다. 이는 91% 수율의 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트이다. 미정제 DFEMC를 95-113℃ 조로부터 285 torr에서 0.16-in SS316 메쉬 새들이 패키징된 18" 유리 컬럼을 통하여 재증류시켰다. 분획 7-10은 약 90℃/285 torr에서 105-113℃ 조로부터 증류시켰다. 이들 분획의 GC-FID 분석은 하기 표 5에 제공한다. 포트 (25 g)는 대부분 BDFEC이었다.

[0378] <표 5> GC-FID 분석에 의한 증류 분획 조성

분획	DFE %	DMC %	DFEMC %	BDFEC %	수율, 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

[0379] 분획 7-9를 합하고, 부분 진공 (70 torr) 하에서 100℃ 오일 조로부터 0.16-in SS316 메쉬 새들 (에이스 글래스 (Ace Glass) 6624-04)이 패키징된 20-cm×2.2 cm 컬럼을 통하여 4개의 분획: #1 (23 g), #2 (20 g), #3 (16 g) 및 #4 (13 g)로 증류시켜 DFE를 제거하였다. 증류물의 DFE 함량은 GC에 의하여 분석하였다: #1 (0.100%), #2 (0.059%), #3 (0.035%) 및 #4 (0.026%). 포트 물질 (602 g)은 GC-FID에 의하여 분석하였다: DFE 0.0016%; DMC 0.1806%; DFEMC 99.6868%; BDFEC 0.1132%. DMC, DFEMC 및 BDFEC의 합은 16 ppm DFE를 함유하는 99.9808%의 생성물에 해당한다. 또한, 생성물은 칼-피셔 적정에 의하여 18 ppm 물을 함유하였다.

[0381] 캐소드의 제조

[0382] 알루미늄 호일 전류 수집기 상에서 폴리이미드/탄소 복합체를 사용한 프라이머의 제조는 실시예 19 및 20에 대하여 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0383] 프라이밍 처리된 Al 호일 상의 캐소드 전기활성 층의 코팅

[0384] 페이스트의 제조

- [0385] 사용된 결합제는 NMP (N-메틸피롤리돈, 시그마 알드리치, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재) 중의 5.5% 용액으로 희석한 솔레프® 5130 (솔베이, 미국 텍사스주 휴스턴 소재) 결합제이었다. 하기 물질을 사용하여 전극 페이스트를 제조하였다: 6.0410 g 파라시스 1,1,1 NMC (NiCoMg, 파라시스 에너지, 미국 캘리포니아주 헤이워드 소재) 캐소드 활성 분말; 0.3332 g 카본 블랙 (덴카 비압축, 덴카 코포레이션, 일본 소재); 6.1100g PVDF (폴리비닐리덴 디플루오라이드) 용액; 및 2.1501 g (포션 1) + 0.3900 g NMP (포션 2) (시그마 알드리치). 상기 물질을 하기 기재된 바와 같이 90:5:5, 캐소드 활성 분말:PVDF:카본 블랙의 비로 조합하였다. 최종 페이스트는 44.7 wt% 고체를 함유하였다.
- [0386] 카본 블랙, 제1의 포션의 NMP 및 PVDF 용액을 우선 플라스틱 텅키 용기내에서 조합하고, 2 분 동안 2,000 rpm에서 원심력으로 혼합하였다 (ARE-310, 텅키 유에스에이, 인코포레이티드, 미국 캘리포니아주 라구나 힐즈 소재). 캐소드 활성 분말 및 제2의 포션의 NMP를 첨가하고, 페이스트를 다시 한번 2,000 rpm에서 2 분 동안 원심력에 의하여 혼합하였다. 그 후, 페이스트를 음파 혼에 3 초 동안 침지시켰다.
- [0387] 알루미늄 호일 (25 μ m 두께, 1145-0, 올포일즈, 미국 오하이오주 브루클린 하이츠 소재)을 폴리이미드/탄소 프 라이머로 전처리하였다.
- [0388] 캐소드 전극의 코팅 및 캘린더링
- [0389] 5 밀 게이트 높이 + 1/2 밀의 캡톤® 테이프를 갖는 닥터 블레이드를 사용하여 페이스트를 수동으로 캐스팅하였다. 전극을 60 분 동안 90°C에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 생성된 51 mm 폭의 캐소드를 125 mm 두께의 황동 시트 사이에 배치하고, 100 mm 직경 스틸 롤을 사용하여 125°C에서 각각의 통과에서 증가하는 압력으로 18 psi, 24 psi 및 30 psi의 압력에서 캘린더를 통하여 3회 통과시켰다. 닥터 힘 (단위 lb)=37.8×조절기 압력 (psi)을 갖도록 캘린더를 설정하였다. 캐소드 활성 물질의 로딩은 약 6.2-6.59 mg/cm²이었다.
- [0390] 애노드의 제조
- [0391] 애노드는 실시예 19 및 20에 기재된 바와 같이 제조하였다. 애노드 활성 성분의 로딩은 약 ~4.06-4.17 mg/cm²이었다.
- [0392] 전해질 제조
- [0393] 전해질은 12.6111 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 5.4012 g의 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 2가지 성분의 70/30 wt%/wt% 블렌드를 만들어 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 칼 피셔 적정에 의하여 측정시 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크로 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 14.8463 g의 상기 혼합물을 1.878 g LiPF₆ (리튬 헥사플루오로포스페이트 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하여 첨가하였다.
- [0394] 2.8804 g의 상기 기재된 혼합물을 0.0605 g의 LiBOB 및 0.0600 g의 1,3-프로판 술포나 조합하여 배합된 전해질 조성물 70/30 DFEA/FEC/1M LiPF₆ + 2 wt% LiBOB + 2 wt% PS를 제조하였다.
- [0395] 코인 전지 제조
- [0396] 원형 애노드 14.3 mm 직경 및 캐소드 12.7 mm 직경을 상기 기재된 전극 시트로부터 펀칭시키고, 글로브 박스 (배큘 애트모스피어즈, 미국 캘리포니아주 호손 소재, HE-493 정제기를 지님)의 예비실내의 히터에 배치하고, 진공 하에서 밤새 90°C에서 추가로 건조시키고, 아르곤-충전된 글로브 박스에 넣었다. 전기화학 평가를 위하여 비수성 전해질 리튬-이온 CR2032 코인 전지를 제조하였다. 코인 전지 부품 (케이스, 스페이서, 웨이브 스프링, 가스켓 및 뚜껑) 및 코인 전지 크립퍼는 호센 코포레이션 (일본 오사카 소재)으로부터 입수하였다. 세퍼레이터는 셀가드 2500 (셀가드/폴리포어 인터내셔널, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재)이었다.
- [0397] 25°C에서 코인 전지 형성
- [0398] 통상의 배터리 테스터 (시리즈 4000, 마코르, 미국 오클라호마주 톨사 소재)를 사용하여 상온에서 3.0-4.6 V의 전압 한계치 사이의 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하며, 약 0.1C 비율인 캐소드 활성 물질 1 g당 17.5 mA의 전류에서 형성을 위하여 코인 전지를 2회 사이클링시켰다. 상기 절차 후, 코인 전지를 45°C 챔버에 옮기고, 약 C/2 비율인 캐소드 활성 물질 1 g당 87.5 mA의 전류에서 3.0-4.6 V의 전압 한계치 사이에서 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하여 사이클시켰다. 각각의 충전 단계 중에, 전류가 C/20 (활성 캐소드 물질 1 g당 약 8.75 mA)로 감소될 때까지 전압을 차후에 4.6 V에서 유지하였다.

- [0399] 코인 전지 사이클링 데이터로부터의 용량 유지율은 사이클 수명 80% 및 Cap Disc Cy10 (mAh/g)로서 하기 표 6에 제시하였다. 사이클 수명은 방전 용량을 처음 30회 사이클에서 얻은 최대 용량의 80%로 감소시키는데 필요한 사이클의 횟수이다. Cap Disc C는 사이클 10에서의 방전 용량이다.
- [0400] 실시예 35a 및 35b
- [0401] 1M LiPF₆ + 2 wt% LiBOB + 2 wt% PS와 함께 70/30 DFEA/FEC
- [0402] 실시예 34a 및 34b에 기재된 바와 동일한 절차를 하기 예외와 함께 사용하였다. 12.6111 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 5.4012 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 2가지 성분의 70/30 wt%/wt% 블렌드를 만들어 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하였다.
- [0403] 5.7612 g의 상기 기재된 혼합물을 0.1212 g의 LiBOB 및 0.1207 g의 1,3-프로판 술통과 조합하여 배합된 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0404] 캐소드 활성 로딩은 6.02-6.59 mg/cm²이었으며; 애노드 활성 로딩은 4.06-4.17 mg/cm²이었다.
- [0405] 코인 전지 사이클링 결과는 하기 표 6에 제시한다.
- [0406] 비교예 Q-1 및 Q-2
- [0407] 1M LiPF₆와 함께 70/30 DFEA/FEC
- [0408] 실시예 34a 및 34b에 기재된 바와 동일한 절차를 하기 예외와 함께 사용하였다. 12.6111 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 5.4012 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 2가지 성분의 70/30 wt%/wt% 블렌드를 만들어 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하여 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0409] 캐소드 활성 로딩은 6.24-6.73 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.01-4.17 mg/cm²이었다.
- [0410] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0411] 실시예 36
- [0412] 1M LiPF₆ + 2 wt% LiBOB + 2 wt% PS와 함께 75/25 DFEMC/FEC
- [0413] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 상이점과 함께 사용하였다. 10.1630 g의 디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 및 3.3832 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 75/25 wt%/wt% 블렌드를 만들어 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 12.3854 g의 상기 혼합물을 1.3866 g의 LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하였다.
- [0414] 2.8812 g의 상기 기재된 혼합물을 0.0611 g의 LiBOB 및 0.0604 g의 1,3-프로판 술통과 조합하여 배합된 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0415] 캐소드 활성 로딩은 6.95 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.06 mg/cm²이었다.
- [0416] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0417] 비교예 R-1 및 R-2
- [0418] 1M LiPF₆와 함께 75/25 DFEMC/FEC
- [0419] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 10.1630 g의 디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 및 3.3822 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 12.3854 g의 상기 혼합물을 1.3866 g의

LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하여 전해질 조성물을 제조하였다.

- [0420] 캐소드 활성 로딩은 6.73-6.88 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.28-4.55 mg/cm²이었다.
- [0421] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0422] 실시예 37a 및 37b
- [0423] 1M LiPF₆ + 1 wt% LiBOB + 2 wt% PS와 함께 75/25 DFEA/FEC
- [0424] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 13.3888 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 4.4620 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 16.5675 g의 상기 혼합물을 2.1135 g LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하였다.
- [0425] 1.9417 g의 상기 기재된 혼합물을 0.0211 g의 LiBOB 및 0.0404 g의 1,3-프로판 술통과 조합하여 배합된 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0426] 캐소드 활성 로딩은 6.17 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.01-4.17 mg/cm²이었다.
- [0427] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0428] 실시예 38
- [0429] 1M LiPF₆ + 2 wt% LiBOB + 1 wt% PS와 함께 75/25 DFEA/FEC
- [0430] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 13.3888 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 4.4620 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 16.5675 g의 상기 혼합물을 2.1135 g LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하였다.
- [0431] 1.9407 g의 상기 기재된 혼합물을 0.0410 g의 LiBOB 및 0.0220 g의 1,3-프로판 술통과 조합하여 배합된 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0432] 캐소드 활성 로딩은 6.31 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.06 mg/cm²이었다.
- [0433] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0434] 실시예 39
- [0435] 1M LiPF₆ + 1 wt% LiBOB + 1 wt% PS와 함께 75/25 DFEA/FEC
- [0436] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 13.3888 g의 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 및 4.4620 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 16.5675 g의 상기 혼합물을 2.1135 g LiPF₆ (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하였다.
- [0437] 1.9611 g의 상기 기재된 혼합물을 0.0204 g의 LiBOB 및 0.0214 g의 1,3-프로판 술통과 조합하여 배합된 전해질 조성물을 제조하였다.
- [0438] 캐소드 활성 로딩은 6.31 mg/cm²이며; 애노드 활성 로딩은 4.06 mg/cm²이었다.
- [0439] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0440] 비교예 S-1, S-2 및 S-3
- [0441] 1M LiPF₆와 함께 75/25 DFEA/FEC
- [0442] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 13.3888 g의 2,2-디플루오로에틸

아세테이트 및 4.4620 g 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하여 전해질을 제조하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 혼합물을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터를 사용한 여과 후, 16.5675 g의 상기 혼합물을 2.1135 g LiPF_6 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)과 조합하였다.

- [0443] 캐소드 활성 로딩은 6.3-6.73 mg/cm^2 이며; 애노드 활성 로딩은 4.12-4.39 mg/cm^2 이었다.
- [0444] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0445] 실시예 40a 및 40b
- [0446] 1M LiPF_6 + 2 wt% LiBOB + 2 wt% PS와 함께 37.5/37.5/25 DFEA/DFEMC/FEC
- [0447] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 (7.1220 g), 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (7.1269 g) 및 플루오로에틸렌 카르보네이트 (4.7560 g) (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 질소 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 용액을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 용액을 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터로 여과하였다.
- [0448] 5 그램의 상기 용액에 0.1168 g의 LiBOB 및 0.1165 g의 1,3-프로판 술통을 첨가하였다. 첨가제가 용해된 후, 0.5995 g의 LiPF_6 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하여 전해질 조성물을 형성하였다.
- [0449] 캐소드 활성 로딩은 6.31 mg/cm^2 이며; 애노드 활성 로딩은 4.06-4.28 mg/cm^2 이었다.
- [0450] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0451] 실시예 41a 및 41b
- [0452] 30/30/25/15 DFEA/DFEMC/FEC/DMC + 2 wt% LiBOB + 2 wt% PS
- [0453] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 (5.5161 g), 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (5.5203 g), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (4.5914 g) (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재) 및 디메틸 카르보네이트 (2.7513 g) (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 아르곤 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 용액을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 용액을 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터로 여과하였다.
- [0454] 5 그램의 상기 용액에 0.1170 g의 LiBOB 및 0.1170 g의 1,3-프로판 술통을 첨가하였다. 첨가제가 용해된 후, 0.6197 g의 LiPF_6 (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)을 첨가하여 전해질 조성물을 형성하였다.
- [0455] 캐소드 활성 로딩은 6.02-6.45 mg/cm^2 이며; 애노드 활성 로딩은 4.06-4.22 mg/cm^2 이었다.
- [0456] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.
- [0457] 비교예 T-1 및 T-2
- [0458] 1M LiPF_6 와 함께 28/28/30/14 DFEA/DFEMC/FEC/DMC
- [0459] 실시예 34a 및 34b에 기재된 동일한 절차를 하기 차이점과 함께 사용하였다. 2,2-디플루오로에틸 아세테이트 (5.1857 g), 2,2-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (5.1873 g), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (5.5571 g) (FEC, 바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재) 및 디메틸 카르보네이트 (2.5999 g) (바스프, 미국 오하이오주 인디펜던스 소재)를 아르곤 퍼징된 드라이박스 내에서 조합하였다. 분자체 (3A)를 첨가하고, 용액을 1 ppm 미만의 물로 건조시켰다. 용액을 0.25 마이크론 PTFE 주사기 필터로 여과하고, LiPF_6 을 1 M에 첨가하였다.
- [0460] 캐소드 활성 로딩은 7.28-7.50 mg/cm^2 이며; 애노드 활성 로딩은 4.01-4.17 mg/cm^2 이었다.
- [0461] 코인 전지 사이클링 결과는 표 6에 제시한다.

[0462] <표 6> 실시예 34-41 및 비교예 Q-T에 대한 결과

실시예	전해질 조성물		사이클 수명 80%	Cap Disc Cy10 (mAh/g)
	베이스 용매 및 증량비	첨가제 (wt %)		
34a	70 wt% DFEA, 30 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 2 wt% PS	283	171
34b			365	183
35a	70 wt% DFEA, 30 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 2 wt% PS	388	166
35b			330	167
비교예 Q-1	70 wt% DFEA, 30 wt% FEC	-	115	176
비교예 Q-2			112	171
36	75 wt% DFEMC, 25 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 2 wt% PS	623	188
비교예 R-1	75 wt% DFEMC, 25 wt% FEC	-	269	177
비교예 R-2			225	170
37a	75 wt% DFEA, 25 wt% FEC	1 wt% LiBOB + 2 wt% PS	368	170
37b			371	168
38	75 wt% DFEA, 25 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 1 wt% PS	402	175
39	75 wt% DFEA, 25 wt% FEC	1 wt% LiBOB + 1 wt% PS	308	179
비교예 S-1	75 wt% DFEA, 25 wt% FEC	-	111	189
비교예 S-2			136	180
비교예 S-3			137	181
40a	37.5 wt% DFEA, 37.5 wt% DFEMC, 25 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 2 wt% PS	146	168
40b			404	173
41a	30 wt% DFEMC, 30 wt% DFEA, 15 wt% DMC, 25 wt% FEC	2 wt% LiBOB + 2 wt% PS	355	186
41b			371	172
비교예 T-1	28 wt% DFEA, 28 wt% DFEMC, 14 wt% DMC, 30 wt% FEC	-	296	176
비교예 T-2			296	176

[0463]

[0464] 표 6은 배터리 평가로부터의 결과를 기재한다. "사이클 수명 80%"로 표시한 컬럼은 전지가 그의 초기 용량의 80%에 도달하는데 필요한 방전/충전 사이클의 횟수를 나타내며, 이는 사이클 수명 내구성의 측정치이다. "Cap Disc Cy10"으로 표시한 컬럼은 10차 방전 사이클에서 전지의 방전 용량 (단위 mAh/g)을 나타낸다. 상기 기재된 바와 같이, 전지를 대략 C/2 비율인 캐소드 활성 물질 1 그램당 87.5 mA의 전류에서 3.0-4.6 V의 전압 한계치 사이의 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하여 사이클링하였다. 각각의 충전 단계 중에, 전류가 C/20으로 감소될 때까지 전압을 차후에 4.6 V에서 유지하였다 (활성 캐소드 물질 1 g당 약 8.75 mA).

[0465] 실시예 34-41은 LiBOB 및 1,3 프로판 술폰 첨가제 둘 다를 함유하는 배합물이다.

[0466] 실시예 34a, 34b, 35a 및 35b에 비하여 비교예 Q-1 및 Q-2는 LiBOB 및 PS 첨가제를 사용하지 않은 전해질의 성능을 나타낸다. 사이클 수명은 상기 첨가제를 포함하지 않을 때 50% 초과로 감소되어 프로판 술폰-함유 배합물의 잇점을 나타냈다.

[0467] 유사하게, 실시예 36은 첨가제를 함유하지 않은 비교예 R-1 및 R-2와 비교할 수 있다. 다시 한번, 사이클 수명 내구성은 1,3 프로판 술폰의 첨가시보다 2배 정도 개선되었다.

[0468] 또한, 실시예 37a, 37b, 38 및 39 모두는 동일한 DFEA/FEC 용매 블렌드를 사용하지만 LiBOB 및 1,3-프로판 술폰 첨가제를 포함하지 않는 비교예 S-1, S-2 및 S-3에 비하여 2.7배 내지 3배 개선된 사이클 수명 내구성을 나타낸다.

[0469] 마지막으로, 실시예 41a 및 41b는 플루오린화된 용매 혼합물 블렌드 (비-플루오린화된 DMC와 함께 DFEMC, DFEA 및 FEC)를 사용하며, 1,3 프로판 술포 함유 첨가제의 사용시 약 20-35% 개선된 사이클 수명 내구성을 나타낸다.