



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월19일
(11) 등록번호 10-2637861
(24) 등록일자 2024년02월14일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7001622</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년07월18일
심사청구일자 2021년07월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년01월17일</p> <p>(65) 공개번호 10-2020-0029474</p> <p>(43) 공개일자 2020년03월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/069535</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/016281
국제공개일자 2019년01월24일</p> <p>(30) 우선권주장
17182249.7 2017년07월20일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2016054143 A
KR1020140051836 A</p> | <p>(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트라쎈 38</p> <p>(72) 발명자
한 전지
일본 아마가사키켄 도이초 7-1-13
후쿠주미 다케오
일본 아마가사키켄 도이초 7-1-13
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 고태욱

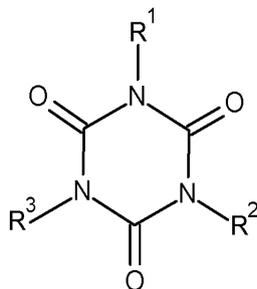
(54) 발명의 명칭 리튬 배터리를 전해질 조성물을 위한 헤테로환형 설폰일 플루오라이드 첨가제

(57) 요약

본 발명은 리튬 배터리를 전해질 조성물을 위한 헤테로환형 설폰일 플루오라이드 첨가제에 관한 것이다. 전해질 조성물은 하기를 함유한다:

- (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;
- (ii) 하나 이상의 전도성 염;
- (iii) 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물; 및
- (vi) 임의적으로 하나 이상의 첨가제:

[화학식 I]



상기 식에서,

R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H; 또는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있

(뒷면에 계속)

는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이되,

R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.

(52) CPC특허분류

H01M 2300/0025 (2013.01)

김 진범

일본 아мага사키켄 도이초 7-1-13

(72) 발명자

사와다 에리

일본 아мага사키켄 도이초 7-1-13

슐츠-도브릭 마르틴

독일 69123 하이델베르크 쿠르팔츠링 104

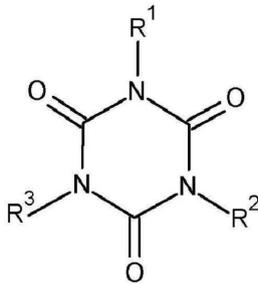
명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 하나 이상의 비양성자성(aprotic) 유기 용매;
- (ii) 하나 이상의 전도성 염;
- (iii) 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물; 및
- (iv) 임의적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는, 전해질 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 H 또는 C_1 - C_{20} 탄화수소 기이되, 상기 탄화수소기는 치환되지 않거나 F, CN, $OS(O)_2F$ 및 $S(O)_2F$ 로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 상기 탄화수소기는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$ 및 $-OS(O)_2-$ 로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있고,

R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 하나 이상의 $S(O)_2F$ 기로 치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 , R^2 및 R^3 중 2개 이상이 하나 이상의 $S(O)_2F$ 기로 치환되는, 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

각각의 R^1 , R^2 및 R^3 이 하나 이상의 $S(O)_2F$ 기로 치환되는, 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

C_1 - C_{20} 탄화수소 기가 독립적으로 각각의 경우 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_6 사이클로알킬, C_2 - C_{20} 알켄일, C_2 - C_{20} 알킨일, C_5 - C_7 아릴 및 C_6 - C_{20} 아르알킬로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

C₁-C₂₀ 탄화수소 기가 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상이 (CH₂)_nS(O)₂F이되,

n이 독립적으로 각각의 경우 1 내지 12의 정수이고,

(CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 수소가 F, CN, OS(O)₂F 및/또는 S(O)₂F로 대체될 수 있고,

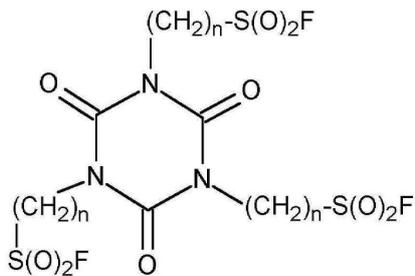
N 원자 또는 S(O)₂F 기에 직접 연결되지 않은 (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 CH₂ 기가 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- 및/또는 -OS(O)₂-로 대체될 수 있는, 전해질 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 하기 화학식 II의 화합물인, 전해질 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

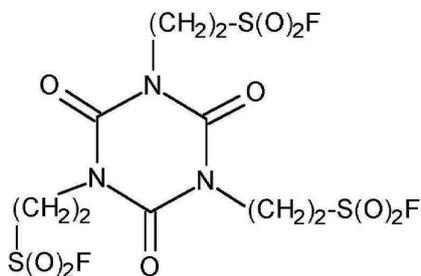
n은 독립적으로 각각의 경우 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 하기 화학식 II.1의 화합물인, 전해질 조성물:

[화학식 II.1]



청구항 9

제1항에 있어서,

전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 화학식 I의 화합물을 함유하는, 전해질 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
비-수성인, 전해질 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,
비양성자성 유기 용매 (i)가 불화 및 비불화 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 불화 및 비불화 에터 및 폴리에터, 불화 및 비불화 환형 에터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 아세탈 및 케탈, 불화 및 비불화 오쏘카복시산 에스터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 카복시산의 에스터 및 다이에스터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 설펜, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 포스페이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,
하나 이상의 비양성자성 유기 용매 (i)가 불화 및 비불화 에터 및 폴리에터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 전해질 조성물.

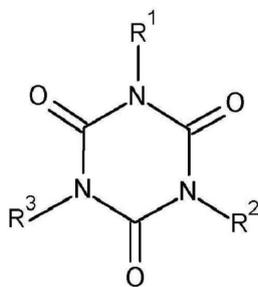
청구항 13

제1항에 있어서,
하나 이상의 전도성 염 (ii)이 리튬 염으로부터 선택되는, 전해질 조성물.

청구항 14

하기 화학식 I의 화합물을 포함하는, 전기화학 전지에 사용되는 전해질 조성물용 첨가제:

[화학식 I]



상기 식에서,
R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이되, 상기 탄화수소 기는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 상기 탄화수소 기는 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있고,

R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지.

발명의 설명

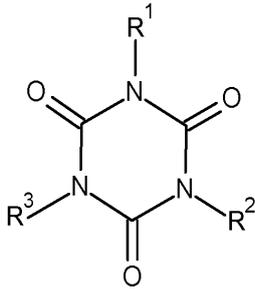
기술 분야

본 발명은 전해질 조성물에서 하기 화학식 I의 화합물의 용도, 전기화학 전지를 위한 하나 이상의 하기 화학식

[0001]

I의 화합물을 포함하는 전해질 조성물, 및 이러한 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다:

[0002] [화학식 I]



[0004] 상기 식에서,

[0005] R¹, R² 및 R³은 하기에 기재되는 바와 같이 정의된다.

배경 기술

[0006] 전기 에너지를 저장하는 일은 여전히 증가하고 있는 관심의 대상이다. 전기 에너지의 효율적인 저장은 전기 에너지가 유리할 때 생성되고 필요할 때 사용되도록 한다. 이차 전기화학 전지는 화학 에너지를 전기 에너지로, 또한 반대로 전기 에너지를 화학 에너지로 가역적으로 변환(재충전 가능성)하기 때문에 이러한 목적에 매우 적합하다. 이차 리튬 배터리는, 그들이 리튬 이온의 작은 원자량으로 인하여 높은 에너지 밀도 및 비에너지(specific energy)를 제공하고, 다른 배터리 시스템과 비교하였을 때 높은 전지 전압(전형적으로는 3 내지 5 V)을 얻을 수 있기 때문에 에너지 저장용으로 특히 중요하다. 이러한 이유로, 이러한 시스템은 많은 휴대용 전자 기기, 예컨대 휴대폰, 랩탑 컴퓨터, 미니 카메라 등의 전력원으로서 널리 사용되어 왔다. 또한, 이는 자동차의 전력 공급 장치로서 점점 더 많이 사용되고 있다.

[0007] 이차 리튬 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서는, 유기 카보네이트, 에터, 에스터 및 이온성 액체가 전도성 염을 용매화시키기에 충분히 극성인 용매로서 사용된다. 대부분의 최첨단 리튬 이온 배터리는 일반적으로는 단일 용매가 아니라 상이한 유기 비양성자성 용매의 용매 혼합물을 포함한다.

[0008] 용매 및 전도성 염 이외에도, 전해질 조성물은 일반적으로는 전해질 조성물 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지의 특정 특성을 개선하기 위해 추가의 첨가제를 함유한다. 통상적인 첨가제는, 예를 들면, 난연제, 과충전 방지용 첨가제 및 필름 형성 첨가제(이는 전극 표면 상에서 제1 충전/방전 순환 동안 반응하여 전극 상에 필름을 형성한다)이다. 상기 필름은 전극이 전해질 조성물에 직접 접촉하는 것을 방지하여 전기화학 전지의 순환 거동 및 수명을 개선한다.

[0009] JP 2014-127354 A1은 높은 과충전 방지 특성 및 배터리 성능의 저하 억제 모두를 달성하기 위한 리튬 배터리용 전해질 조성물을 위한 다양한 첨가제를 개시한다. 상기 첨가제 중 일부는 2,4,6-트라이옥소[1,3,5]트리아진을 기반으로 하되, 여기서 트리아진 환의 질소 원자는 상이한 유기 기, 예컨대 탄산 에스터 및 설폰일 알킬기로 치환된다.

[0010] JP 2014-127354 A1은 수명을 증가시키고 내부 저항을 개선하기 위한 첨가제를 함유하는 전해질 용액을 기재한다. 상기 첨가제는 상이한 유기 치환기, 특히 비닐 설폰일 기로 치환되는 2,4,6-트라이옥소[1,3,5]트리아진을 기반으로 한다. 상기 첨가제는 용량, 저항성 및 전력량 특성에 대한 성능의 양호한 균형 및 내구성을 갖는 리튬 이차 배터리를 제공하기 위해 사용된다.

발명의 내용

[0011] 전기화학 전지, 예컨대 이차 리튬 배터리의 성능을 개선시키는 것으로 공지된 상이한 첨가제에도 불구하고, 전기화학 전지의 성능을 보다 개선하는 것을 보조하는 첨가제 및 전해질 조성물에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명의 목적은 전해질 조성물용 첨가제, 및 양호한 전기화학 특성, 예컨대 긴 수명, 높은 용량 보유율, 순환 동안 낮은 저항 증가 및 양호한 저장 안정성을 갖는 전해질 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가적 목적은 양호한 전기화학 특성, 예컨대 긴 수명, 높은 용량 보유율 및 양호한 저장 안정성을 갖는 전기화학 전지를 제공하는 것이다.

[0012] 이러한 목적은 하기를 함유하는 전해질 조성물에 의해 달성된다:

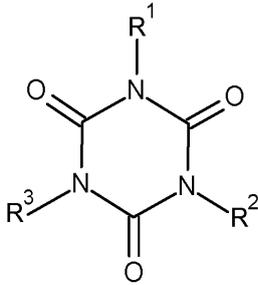
[0013] (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;

[0014] (ii) 하나 이상의 전도성 염;

[0015] (iii) 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물; 및

[0016] (iv) 임의적으로 하나 이상의 첨가제:

[0017] [화학식 I]



[0018]

[0019] 상기 식에서,

[0020] R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H, 또는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이되,

[0021] R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.

[0022] 상기 문제점은 전해질 조성물에서 화학식 I의 화합물의 사용에 의해, 및 상기 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지에 의해 추가로 해결된다.

[0023] 화학식 I의 화합물을 함유하는 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 전지는 개선된 용량 보유율 및 양호한 순환 능력을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 하기에, 본 발명이 상세히 기재된다.

[0025] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 하기를 함유한다:

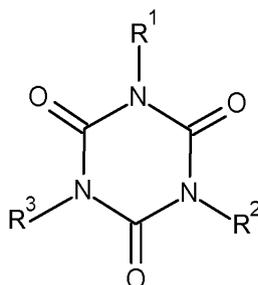
[0026] (i) 하나 이상의 비양성자성 유기 용매;

[0027] (ii) 하나 이상의 전도성 염;

[0028] (iii) 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물; 및

[0029] (iv) 임의적으로 하나 이상의 첨가제:

[0030] [화학식 I]



[0031]

- [0032] 상기 식에서,
- [0033] R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 H; 또는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이되,
- [0034] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.
- [0035] 전해질 조성물은 바람직하게는 성분(i)으로서 하나 이상의 비양성자성 유기 용매, 보다 바람직하게 2개 이상의 비양성자성 유기 용매(i)를 함유한다. 한 실시양태에 따라, 전해질 조성물은 10개 이하의 비양성자성 유기 용매를 함유할 수 있다.
- [0036] 하나 이상의 비양성자성 유기 용매(i)는 바람직하게는 불화 및 비불화 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 불화 및 비불화 에터 및 폴리에터, 불화 및 비불화 환형 에터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 아세탈 및 케탈, 불화 및 비불화 오쏘카복시산 에스터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 카복시산의 에스터 및 다이에스터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 설폰, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 포스페이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0037] 비양성자성 유기 용매(i)는 불화되지 않거나 불화될 수 있다. "불화된"은 비양성자성 유기 용매가 부분적으로 불화되거나 완전히 불화될 수 있음을 의미한다. "부분적으로 불화된"은 각각의 분자의 하나 이상의 H가 F 원자로 치환됨을 의미한다. "완전히 불화된"은 각각의 분자의 모든 H가 F 원자로 치환됨을 의미한다. 하나 이상의 비양성자성 유기 용매는 불화 및 비불화 비양성자성 유기 용매로부터 선택될 수 있다, 즉, 전해질 조성물은 불화 및 비불화 비양성자성 유기 용매의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0038] 불화 및 비불화 환형 카보네이트의 예는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)이되, 4-메틸 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 시스- 및 트랜스-다이플루오로에틸렌 카보네이트와 같이 하나 이상의 H는 F 및/또는 C₁ 내지 C₄ 알킬 기로 치환될 수 있다. 바람직한 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 모노플루오로에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트, 특히 에틸렌 카보네이트이다.
- [0039] 불화 및 비불화 비환형 카보네이트의 예는 다이-C₁-C₁₀-알킬카보네이트이되, 여기서 각각의 알킬 기는 서로 독립적으로 선택되고, 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 불화 및 비불화 다이-C₁-C₄-알킬카보네이트가 바람직하다. 예는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 2,2,2-트라이플루오로에틸 메틸 카보네이트(TFEMC), 다이메틸 카보네이트(DMC), 트라이플루오로메틸 메틸 카보네이트(TFMMC) 및 메틸프로필 카보네이트이다. 바람직한 비환형 카보네이트는 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 다이메틸 카보네이트(DMC)이다.
- [0040] 본 발명의 한 실시양태에서, 전해질 조성물은 임의적으로 불화된 비환형 유기 카보네이트 및 환형 유기 카보네이트의 혼합물을 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 중량비로 함유한다.
- [0041] 불화 및 비불화 비환형 에터 및 폴리에터의 예는 불화 및 비불화 다이-C₁-C₁₀-알킬에터, 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터, 및 폴리에터, 및 식 R'¹-(O-CF_pH_{2-p})_q-R'²의 불화 에터(여기서, R'¹은 C₁-C₁₀ 알킬 기 또는 C₃-C₁₀ 사이클로알킬 기이되, 알킬 및/또는 사이클로알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환되고; R'²은 H, F, C₁-C₁₀ 알킬 기 또는 C₃-C₁₀ 사이클로알킬 기이되, 알킬 및/또는 사이클로알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환되고; p는 1 또는 2이고; q는 1, 2 또는 3이다)이다.
- [0042] 본 발명에 따라, 불화 및 비불화 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 각각의 알킬 기는 서로 독립적으로 선택되되, 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 불화 및 비불화 다이-C₁-C₁₀-알킬에터의 예는 다이메틸에터, 에틸메틸에터, 다이에틸에터, 메틸프로필에터, 다이이소프로필에터, 다이-n-부틸에터, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에터(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H) 및 1H, 1H, 5H-퍼플루오로펜틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)이다.

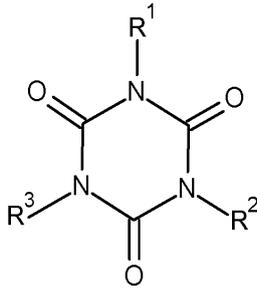
- [0043] 불화 및 비불화 다이-C₁-C₄-알킬-C₂-C₆-알킬렌 에터의 예는 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 다이글림(diglyme)(다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터), 트라이글림(트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터), 테트라글림(테트라에틸렌글리콜 다이메틸 에터) 및 다이에틸렌글리콜다이에틸에터이되, 여기서 알킬 또는 알킬렌 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0044] 적합한 불화 및 비불화 폴리에터의 예는 폴리알킬렌 글리콜(여기서, 알킬 또는 알킬렌 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다), 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은 공중합된 형태의 20 몰% 이하의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글리콜을 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 다이메틸- 또는 다이에틸- 단부-캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 400 g/mol 이상일 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [0045] 식 R'-(O-CF_pH_{2-p})_q-R''의 불화 에터의 예는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에터(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H) 및 1H,1H,5H-퍼플루오로펜틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에터(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)이다.
- [0046] 불화 및 비불화 환형 에터의 예는 1,4-다이옥산, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 유도체, 예컨대 2-메틸 테트라하이드로퓨란이되, 여기서 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0047] 불화 및 비불화 비환형 아세탈의 예는 1,1-다이메톡시메탄 및 1,1-다이에톡시메탄이다. 환형 아세탈의 예는 1,3-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 이들의 유도체, 예컨대 메틸 다이옥솔란이되, 여기서 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0048] 불화 및 비불화 비환형 오쏘카복시산 에스터의 예는 트라이-C₁-C₄ 알콕시 메탄, 특히 트라이메톡시메탄 및 트라이에톡시메탄이되, 여기서 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 적합한 환형 오쏘카복시산 에스터의 예는 1,4-다이메틸-3,5,8-트라이옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄 및 4-에틸-1-메틸-3,5,8-트라이옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄이되, 여기서 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0049] 불화 및 비불화 비환형 카복시산의 에스터의 예는 에틸 및 메틸 포메이트, 에틸 및 메틸 아세테이트, 에틸 및 메틸 프로피오네이트, 및 에틸 및 메틸 부타노에이트, 및 다이카복시산의 에스터, 예컨대 1,3-다이메틸 프로판 다이오에이트이되, 여기서 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다. 환형 카복시산의 에스터(락톤)의 예는 γ-부티로락톤이다. 불화 및 비불화 카복시산의 다이에스터의 예는 말론산 다이알킬 에스터, 예컨대 말론산 다이메틸 에스터, 석신산 다이알킬 에스터, 예컨대 석신산 다이메틸 에스터, 글루타르산 다이알킬 에스터, 예컨대 글루타르산 다이메틸 에스터, 및 아디프산 다이알킬 에스터, 예컨대 아디프산 다이메틸 에스터이되, 여기서 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0050] 불화 및 비불화 환형 및 비환형 설폰의 예는 에틸 메틸 설폰, 다이메틸 설폰 및 테트라하이드로티오펜-S,S-다이옥사이드(설폰란)이되, 여기서 알킬 기의 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0051] 불화 및 비불화 환형 및 비환형 니트릴 및 다이니트릴의 예는 아디포다이니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴이되, 여기서 하나 이상의 H는 F로 치환될 수 있다.
- [0052] 불화 및 비불화 환형 및 비환형 포스페이트의 예는, 알킬 기의 하나 이상의 H가 F로 치환될 수 있는 트라이알킬 포스페이트, 예컨대 트라이메틸 포스페이트, 트라이에틸 포스페이트 및 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스페이트이다.
- [0053] 보다 바람직하게 비양성자성 유기 용매는 불화 및 비불화 에터 및 폴리에터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 카복시산의 에스터 및 다이에스터, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게 비양성자성 유기 용매는 불화 및 비불화 에터 및 폴리에터, 불화 및 비불화 환형 및 비환형 유기 카보네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0054] 또 다른 실시양태에 따라, 전해질 조성물은 불화 환형 카보네이트, 예컨대 1-플루오로 에틸 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 용매를 함유한다.
- [0055] 또 다른 실시양태에 따라, 전해질 조성물은 하나 이상의 불화 환형 카보네이트, 예를 들어 1-플루오로 에틸 카보네이트, 및 하나 이상의 비불화 비환형 유기 카보네이트, 예를 들어 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트

트 또는 에틸 메틸 카보네이트를 함유한다.

- [0056] 본 발명의 전해질 조성물은 하나 이상의 전도성 염(ii)을 함유한다. 전해질 조성물은 전기화학 전지에서 발생하는 전기화학 반응에 참여하는 이온을 이동시키는 매질로서 작용한다. 전해질에 존재하는 전도성 염(ii)은 일반적으로 비양성자성 유기 용매(i)에 용매화된다. 바람직하게는 전도성 염은 리튬 염이다.
- [0057] 전도성 염(ii)은 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0058] - $\text{Li}[\text{F}_{6-x}\text{P}(\text{C}_y\text{F}_{2y+1})_x]$ (여기서, x는 0 내지 6 범위의 정수이고, y는 1 내지 20 범위의 정수이다);
- [0059] - $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_2(\text{OR}^{II}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{II}\text{O})_2]$ (여기서, 각각의 R^I 은 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알켄일, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알킨일, $\text{OC}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{OC}_2\text{-C}_4$ 알켄일 및 $\text{OC}_2\text{-C}_4$ 알킨일로부터 선택되며, 상기 알킬, 알켄일 및 알킨일은 하나 이상의 OR^{III} 으로 치환될 수 있고, R^{III} 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알켄일 및 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킨일로부터 선택되고; (OR^{II}O) 는 1,2- 또는 1,3-다이올, 1,2- 또는 1,3-다이카복시산 또는 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복시산으로부터 유도된 2가 기이되, 상기 2가 기는 산소 원자 및 중심 B-원자를 통해 5- 또는 6-원 환을 형성한다);
- [0060] - LiClO_4 ; LiAsF_6 ; LiCF_3SO_3 ; Li_2SiF_6 ; LiSbF_6 ; LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$, 리튬 테트라플루오로 (옥살레이트) 포스페이트; 리튬 옥살레이트; 및
- [0061] - 식 $\text{Li}[\text{Z}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m]$ 의 염(여기서, Z가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우 $m = 1$ 이고; Z가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우 $m = 2$ 이고; Z가 탄소 및 규소로부터 선택되는 경우 $m = 3$ 이고; n은 1 내지 20 범위의 정수이다).
- [0062] 2가 기 (OR^{II}O) 를 유도하는 적합한 1,2- 및 1,3-다이올은 지방족 또는 방향족일 수 있고, 예를 들어 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선형 또는 분지형 비불화, 부분적 불화 또는 완전 불화 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 임의적으로 치환될 수 있는 1,2-다이하이드록시벤젠, 프로판-1,2-다이올, 부탄-1,2-다이올, 프로판-1,3-다이올, 부탄-1,3-다이올, 사이클로헥실-트랜스-1,2-다이올 및 나프탈렌-2,3-다이올로부터 선택될 수 있다. 이러한 1,2- 또는 1,3-다이올의 예는 1,1,2,2-테트라(트라이플루오로메틸)-1,2-에탄 다이올이다.
- [0063] "완전 불화 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기"는 알킬 기의 모든 H 원자가 F로 치환됨을 의미한다.
- [0064] 2가 기 (OR^{II}O) 를 유도하는 적합한 1,2- 또는 1,3-다이카복시산은 지방족 또는 방향족, 예를 들어 옥살산, 말론산(프로판-1,3-다이카복시산), 프탈산 또는 이소프탈산일 수 있고, 옥살산이 바람직하다. 1,2- 또는 1,3-다이카복시산은 임의적으로 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선형 또는 분지형 비불화, 부분적 불화 또는 완전 불화 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 치환된다.
- [0065] 2가 기 (OR^{II}O) 를 유도하는 적합한 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복시산은, 지방족 또는 방향족, 예를 들어 하나 이상의 F 및/또는 하나 이상의 선형 또는 분지형 비불화, 부분적 불화 또는 완전 불화 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 기로 임의적으로 치환되는 살리실산, 테트라하이드로 살리실산, 말산 및 2-하이드록시 아세트산일 수 있다. 이러한 1,2- 또는 1,3-하이드록시카복시산의 예는 2,2-비스(트라이플루오로메틸)-2-하이드록시-아세트산이다.
- [0066] $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_4]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^I)_2(\text{OR}^{II}\text{O})]$ 및 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{II}\text{O})_2]$ 의 예는 LiBF_4 , 리튬 다이플루오로 옥살레이트 보레이트 및 리튬 다이옥살레이트 보레이트이다.
- [0067] 바람직하게는 하나 이상의 전도성 염(ii)은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, 리튬 다이플루오로(옥살레이트) 보레이트, LiClO_4 , $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2)$, $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$, $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 로부터, 보다 바람직하게는 LiPF_6 , LiBF_4 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 로부터 선택되고, 보다 바람직한 전도성 염은 LiPF_6 및 LiBF_4 로부터 선택되고, 가장 바람직한 전도성 염은 LiPF_6 이다.
- [0068] 하나 이상의 전도성 염은 일반적으로 0.1 m/l 이상의 최소 농도로 존재하고, 바람직하게는 하나 이상의 전도성 염의 농도는 전체 전해질 조성물을 기준으로 0.5 내지 2 mol/l이다.

[0069] 본 발명의 전해질 조성물은 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물을 성분(iii)으로서 함유한다:

[0070] [화학식 I]



[0071]

[0072] 상기 식에서,

[0073] R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H; 또는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이되,

[0074] R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.

[0075] R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기이고, 바람직하게는 R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₂ 탄화수소 기이고; 보다 바람직하게는 R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₆ 탄화수소 기이고; 가장 바람직하게는 R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₄ 탄화수소 기이다. 각각의 경우, 탄화수소 기는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있다.

[0076] C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 특히 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₂₀ 알켄일, C₂-C₂₀ 알킨일, C₅-C₇ 아릴 및 C₆-C₂₀ 아르알킬로부터 선택될 수 있다.

[0077] 본원에 사용된 용어 "C₁-C₂₀ 알킬"은 하나의 자유 원자가를 갖는 1 내지 20개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 탄화수소 기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 2,2-다이메틸프로필, n-헥실, 2-에틸 헥실, n-헵틸, 이소-헵틸, n-옥틸, 이소-옥틸, n- 및 이소-노닐, n- 및 이소-데실, n- 및 이소-도데실, n- 및 이소-테트라데실, n- 및 이소-헥사데실, n- 및 이소-헵타데실, n- 및 이소-옥타데실 등을 의미한다. C₁-C₁₂ 알킬이 바람직하고, C₁-C₆ 알킬이 보다 바람직하고, C₁-C₄ 알킬, 예컨대 메틸, 에틸 및 n- 및 이소-프로필이 보다 더 바람직하고, 메틸 및 에틸이 가장 바람직하다.

[0078] 본원에 사용된 용어 "C₃-C₆ (헤테로)사이클로알킬"은 하나의 자유 원자가를 갖는 포화 3- 내지 6-원 탄화수소 환을 의미하되, 여기서 포화 환의 C 원자 중 하나 이상은 N, S, O 및 P로부터 선택된 헤테로 원자로 서로 독립적으로 대체될 수 있다. C₃ 내지 C₆ 사이클로알킬의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함하고, 사이클로헥실이 바람직하다. C₃ 내지 C₆ 헤테로 사이클로알킬의 예는 옥시란일, 테트라하이드로퓨릴, 피롤리딜, 피페리딜 및 모폴린일이다.

[0079] 본원에 사용된 용어 "C₂-C₂₀ 알켄일"은 하나의 자유 원자가를 갖는 2 내지 20개의 탄소 원자의 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 지칭한다. 불포화는 알켄일 기가 하나 이상의 C-C 이중 결합을 함유함을 의미한다. C₂-C₂₀ 알켄일은 예를 들어 에텐일, 프로펜일, 1-n-부텐일, 2-n-부텐일, 이소-부텐일, 1-펜텐일, 1-헥센일, 1-헵텐일, 1-옥텐일, 1-노닐일, 1-데켄일, 1-도데켄일, 1-테트라데켄일, 1-헥사데켄일, 1-헵타데켄일, 1-옥타데켄일 등을 포함한다. C₂ 내지 C₁₂ 알켄일 기가 바람직하고, C₂-C₆ 알켄일 기가 보다 바람직하고, C₂-C₄ 알켄일 기, 예컨대 에텐일, 프로펜일 및 부텐일이 보다 더 바람직하고, 1-프로펜-3-일(알릴로도 지칭됨)이 가장 바람직하다.

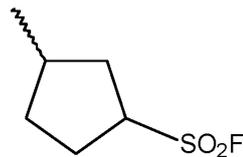
[0080] 본원에 사용된 용어 "C₂ 내지 C₂₀ 알킬일"은 하나의 자유 원자가를 갖는 2 내지 20개의 탄소 원자의 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 지칭하되, 여기서 상기 탄화수소 기는 하나 이상의 C-C 삼중 결합을 함유한다. C₂-C₂₀ 알킬일은 예를 들어 에틸일, 프로핀일, 1-n-부틸일, 2-n-부틸일, 이소-부틸일, 1-펜틸일, 1-헥신일, 1-헵틸일, 1-옥틸일, 1-노닐일, 1-데킬일, 1-도데킬일, 1-테트라데킬일, 1-헥사데킬일, 1-헵타데킬일, 1-옥타데킬일 등을 포함한다. C₂ 내지 C₁₂ 알킬일이 바람직하고, C₂ 내지 C₆ 알킬일이 보다 바람직하고, C₂-C₄ 알킬일이 보다 더 바람직하고, 에틸일 및 1-프로핀-3-일(프로파길)이 가장 바람직하다.

[0081] 본원에 사용된 용어 "C₅ 내지 C₇ 아릴"은 하나의 자유 원자가를 갖는 방향족 5- 내지 7-원 탄화수소 환을 나타낸다. C₅-C₇ 아릴의 예는 페닐이다.

[0082] 본원에 사용된 용어 "C₆-C₂₀ 아르알킬"은 하나 이상의 C₁-C₆ 알킬로 치환된 방향족 5- 내지 7-원 탄화수소 환을 나타낸다. C₆-C₂₀ 아르알킬 기는 총 6 내지 20개의 C 원자를 함유하고 하나의 자유 원자가를 갖는다. 자유 원자가는 방향족 환 또는 C₁-C₆ 알킬 기에 위치할 수 있다, 즉, C₆-C₂₀ 아르알킬 기는 기의 방향족 부분 또는 알킬 부분을 통해 결합할 수 있다. C₆-C₂₀ 아르알킬의 예는 메틸페닐, 1,2-다이메틸페닐, 1,3-다이메틸페닐, 1,4-다이메틸페닐, 에틸페닐, 2-프로필페닐 등이다.

[0083] 바람직하게는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 독립적으로 각각의 경우 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬, C₂-C₁₂ 알켄일 및 C₂-C₁₂ 알킨일로부터; 보다 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₆ 사이클로알킬 및 C₂-C₁₂ 알켄일로부터; 보다 더 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬로부터, 특히 C₁-C₆ 알킬로부터 선택된다.

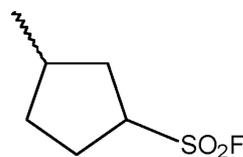
[0084] C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있거나 -O-, -S-, -C(O)O-, -OC(O)- 및 -OS(O)₂-로부터 선택된 하나 이상의 기를 함유할 수 있다. 바람직하게는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 치환되지 않거나 F, CN, OS(O)₂F 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되고, 보다 바람직하게는 C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 치환되지 않거나 F, CN 및 S(O)₂F로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된다. 치환되지 않거나 치환된 C₁-C₂₀ 탄화수소 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, CF₃, CH₂CF₃, CF₂CF₃, CH₂CN, CH₂CH₂CN, (CH₂)₃CN, CH₂S(O)₂F, (CH₂)₂S(O)₂F, (CH₂)₃S(O)₂F, (CH₂)₄S(O)₂F, (CH₂)₅S(O)₂F, (CH₂)₆S(O)₂F, (CH)₂S(O)₂F, CH₂(CH)₂S(O)₂F, CH₂(CH)₂CH₂S(O)₂F, (CH₂)₂(CH)₂S(O)₂F, C₂S(O)₂F,



CH₂C₂S(O)₂F, CH₂C₂CH₂S(O)₂F 및 이다.

[0085] R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환되고, 바람직하게는 R¹, R² 및 R³ 중 2개 이상은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환되고, 보다 바람직하게는 각각의 R¹, R² 및 R³은 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된다.

[0086] 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된 C₁-C₂₀ 탄화수소 기의 예는 CH₂S(O)₂F, (CH₂)₂S(O)₂F, (CH₂)₃S(O)₂F, (CH₂)₄S(O)₂F, (CH₂)₅S(O)₂F, (CH₂)₆S(O)₂F, CH(S(O)₂F)CH₃, CH₂CH(S(O)₂F)CH₃, CH₂CH₂CH(S(O)₂F)CH₃, CH₂CH₂CH₂CH(S(O)₂F)CH₃, CH₂CH(S(O)₂F)CH₂CH₂(S(O)₂F), (CH)₂S(O)₂F, CH₂(CH)₂S(O)₂F, CH₂(CH)₂CH₂S(O)₂F,



(CH₂)₂(CH)₂S(O)₂F, C₂S(O)₂F, CH₂C₂S(O)₂F, CH₂C₂CH₂S(O)₂F 및 이다.

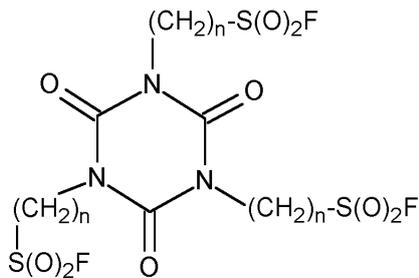
[0087] 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된 바람직한 C₁-C₂₀ 탄화수소 기는 (CH₂)_nS(O)₂F이고, 여기서 n은 독립적으로 각각의 경우 1 내지 12의 정수이고, (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 수소는 F, CN, OS(O)₂F 및/또는 S(O)₂F로 대체될 수 있고, N 원자 또는 S(O)₂F 기에 직접 연결되지 않은 (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 CH₂ 기는 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- 및/또는 -OS(O)₂-로 대체될 수 있다. 바람직하게는 n은 1 내지 6의 정수, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

[0088] 바람직하게는 R¹, R² 및 R³은 H, 및 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환될 수 있는 C₁-C₁₂ 알킬로부터 독립적으로 선택되고; R¹, R² 및 R³이 H, 및 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환될 수 있는 C₁-C₆ 알킬로부터 독립적으로 선택되는 화학식 I의 화합물이 보다 바람직하고; R¹, R² 및 R³이 하나 이상의 S(O)₂F 기로 치환된 C₁-C₆ 알킬로부터 각각 독립적으로 선택되는 화학식 I의 화합물이 보다 더 바람직하다.

[0089] 한 실시양태에 따라, R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 (CH₂)_nS(O)₂F이고, 여기서 n은 독립적으로 각각의 경우 1 내지 12의 정수이고, (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 수소는 F, CN, OS(O)₂F 및/또는 S(O)₂F로 대체될 수 있고, N 원자 또는 S(O)₂F 기에 직접 연결되지 않은 (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 CH₂ 기는 -O-, -C(O)O-, -OC(O)-, 및/또는 -OS(O)₂-로 대체될 수 있고; 보다 바람직하게는 R¹, R² 및 R³ 중 2개 이상은 (CH₂)_nS(O)₂F이고, 여기서 n은 독립적으로 각각의 경우 1 내지 12의 정수이고, (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 수소는 F, CN, OS(O)₂F 및/또는 S(O)₂F로 대체될 수 있고, N 원자 또는 S(O)₂F 기에 직접 연결되지 않은 (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 CH₂ 기는 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- 및/또는 -OS(O)₂-로 대체될 수 있고; 가장 바람직하게는 각각의 R¹, R² 및 R³은 (CH₂)_nS(O)₂F이고, 여기서 n은 독립적으로 각각의 경우 1 내지 12의 정수이고, (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 수소는 F, CN, OS(O)₂F 및/또는 S(O)₂F로 대체될 수 있고, N 원자 또는 S(O)₂F 기에 직접 연결되지 않은 (CH₂)_n 쇠의 하나 이상의 CH₂ 기는 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- 및/또는 -OS(O)₂-로 대체될 수 있다.

[0090] 바람직한 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 II의 화합물이다:

[0091] [화학식 II]

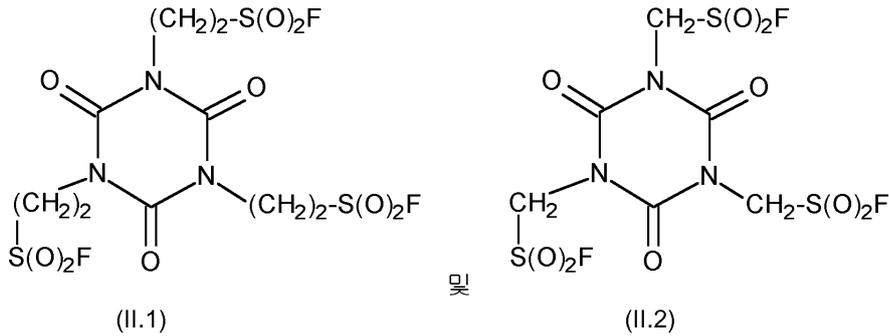


[0092]

[0093] 상기 식에서,

[0094] n은 독립적으로 각각의 경우 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

[0095] 화학식 I 및 II의 화합물의 예는 하기와 같다:



[0096]

[0097] 화학식 I의 화합물의 제조는 당업자에게 공지되어 있다. 화학식 I의 화합물은 문헌[Krutak, J.J. et al., J. Org. Chem., Vol. 44, 1979, pages 3847 - 3858]에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0098] 일반적으로, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 총 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상의 화학식 I의 화합물을 함유한다. 전해질 조성물에서 화학식 I의 화합물의 총 농도의 상한은 일반적으로 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량%, 바람직하게는 5 중량%이고, 보다 바람직하게는 화학식 I의 화합물의 총 농도의 상한은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 3 중량%이다. 일반적으로, 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 총 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%의 화학식 I의 화합물을 함유한다.

[0099] 본 발명의 추가적 목적은 전기화학 전지에서, 예를 들어 전기화학 전지에 사용된 전해질 조성물에서 화학식 I의 화합물의 용도이다. 전해질 조성물에서, 화학식 I의 화합물은 일반적으로 첨가제, 바람직하게는 필름 형성 첨가제 및/또는 기체 생성 방지 첨가제로서 사용된다. 바람직하게는 화학식 I의 화합물은 리튬 배터리에서, 예를 들어 전해질 조성물용 첨가제로서, 보다 바람직하게 리튬 이온 배터리에서, 보다 더 바람직하게 리튬 이온 배터리 전해질 조성물에서 사용된다.

[0100] 화학식 I의 화합물이 첨가제로서 전해질 조성물에서 사용되는 경우, 이는 일반적으로 바람직한 양으로 전해질 조성물에 첨가된다. 이는 일반적으로 상기에 기재되고 바람직한 것으로 기재된 농도로 전해질 조성물에 사용된다.

[0101] 본 발명에 따른 전해질 조성물은 임의적으로 하나 이상의 추가적 첨가제(iv)를 함유한다. 첨가제(iv)는 SEI 형성 첨가제, 난연제, 과충전 방지용 첨가제, 습윤제, HF 및/또는 H₂O 소거제, LiPF₆ 염 안정화제, 이온성 용매화 촉진제, 부식 억제제, 젤화제 등으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 첨가제(iv)는 화학식 I의 화합물과 상이하다. 전해질 조성물은 하나 이상의 첨가제(iv) 또는 2 또는 3개 이상을 함유할 수 있다.

[0102] 난연제의 예는 유기 인 화합물, 예컨대 사이클로포스파젠, 유기 포스포라미드, 유기 포스파이트, 유기 포스페이트, 유기 포스포네이트, 유기 포스핀, 유기 포스피네이트 및 이들의 불화 유도체이다.

[0103] 사이클로포스파젠의 예는 에톡시펜타플루오로사이클로트라이포스파젠(상표 포스라이트(Phoslyte, 상표) E(Nippon Chemical Industrial) 하에 입수가 가능함), 헥사메틸사이클로트라이포스파젠 및 헥사메톡시사이클로트라이포스파젠이고, 에톡시펜타플루오로사이클로트라이포스파젠이 바람직하다. 유기 포스포라미드의 예는 헥사메틸 포스포라미드이다. 유기 포스파이트의 예는 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸) 포스파이트이다. 유기 포스페이트의 예는 트라이메틸 포스페이트, 트라이메틸 포스페이트, 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스페이트, 비스(2,2,2-트라이플루오로에틸)메틸 포스페이트 및 트라이페닐 포스페이트이다. 유기 포스포네이트의 예는 다이메틸 포스포네이트, 에틸 메틸 포스포네이트, 메틸 n-프로필 포스포네이트, n-부틸 메틸 포스포네이트, 다이에틸 포스포네이트, 에틸 n-프로필 포스포네이트, 에틸 n-부틸 포스포네이트, 다이-n-프로필 포스포네이트, n-부틸 n-프로필 포스포네이트, 다이-n-부틸 포스포네이트 및 비스(2,2,2-트라이플루오로에틸) 메틸 포스포네이트이다. 유기 포스핀의 예는 트라이페닐 포스핀이다. 유기 포스피네이트의 예는 다이메틸 포스포네이트, 다이에틸 포스포네이트, 다이-n-프로필 포스포네이트, 트라이메틸 포스포네이트, 트라이메틸 포스포네이트 및 트라이-n-프로필 포스포네이트이다.

[0104] HF 및/또는 H₂O 소거제의 예는 임의적으로 할로젠화된 환형 및 비환형 실릴아민이다.

- [0105] 과충전 방지용 첨가제의 예는 사이클로헥실벤젠, o-터페닐, p-터페닐 및 바이페닐 등이고, 사이클로헥실벤젠 및 바이페닐이 바람직하다.
- [0106] 겔화제의 예는 중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 나피온(Nafion), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리부타다이엔, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아닐린, 폴리피롤 및/또는 폴리티오펜이다. 이들 중합체는, 액체 전해질을 반고체 또는 고체 전해질로 전환시켜 용매 잔류율을 특히 에이징 동안 개선시키기 위해 전해질에 첨가된다.
- [0107] SEI 형성 첨가제는 필름 형성 첨가제이다. 본 발명에 따른 SEI 형성 첨가제는 전극 상에서 분해되어 전극 상에 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해질 및/또는 전극의 분해를 방지하는 화합물이다. 이러한 방식으로, 배터리의 수명은 상당히 연장된다. 바람직하게는 SEI 형성 첨가제는 애노드 상에 패시베이션 층을 형성한다. 본 발명에 있어서 애노드는 배터리의 음극으로서 이해된다. 바람직하게는, 애노드는 리튬 삽입 그래파이트 애노드와 같이 리튬에 대해 1 V 이하의 환원 전위를 갖는다. 화합물이 애노드 필름 형성 첨가제로서 자격이 있는지를 결정하기 위해, 전기화학 전지를 그래파이트 전극 및 금속 상대 전극, 및 소량의 상기 화합물, 전형적으로 0.1 내지 10 중량%의 전해질 조성물, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%의 전해질 조성물을 함유하는 전해질을 포함시켜 제조할 수 있다. 애노드와 리튬 금속 사이에 전압을 인가할 때, 전기화학 전지의 미분 용량은 0.5 내지 2 V로 기록된다. 유의미한 미분 용량, 예를 들어 1 V에서 -150 mAh/V가 제1 주기 동안 관찰되거나 상기 전압 범위에서 임의의 후속 주기 동안 관찰되지 않거나 본질적으로 관찰되지 않는 경우, 상기 화합물은 SEI 형성 첨가제로서 간주될 수 있다. SEI 형성 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0108] 한 실시양태에 따라, 전해질 조성물은 하나 이상의 SEI 형성 첨가제를 함유한다. 보다 바람직하게 전해질 조성물은 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 환형 카보네이트; 불화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체; 황-함유 산의 환형 에스터; 옥살레이트-함유 화합물; 및 WO 2013/026854 A1에 상세히 기재된 황-함유 첨가제, 특히 12면 22행 내지 15면 10행에 나타낸 황-함유 첨가제로부터 선택된 하나 이상의 SEI 형성 첨가제를 함유한다.
- [0109] 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 환형 카보네이트는 이중 결합이 환의 일부인 환형 카보네이트, 예컨대 비닐렌 카보네이트 및 이의 유도체, 예를 들어 메틸 비닐렌 카보네이트 및 4,5-다이메틸 비닐렌 카보네이트; 및 이중 결합이 환의 일부가 아닌 환형 카보네이트, 예를 들어 메틸렌 에틸렌 카보네이트, 4,5-다이메틸렌 에틸렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트 및 4,5-다이비닐 에틸렌 카보네이트를 포함한다. 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 바람직한 환형 카보네이트는 비닐렌 카보네이트, 메틸렌 에틸렌 카보네이트, 4,5-다이메틸렌 에틸렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트 및 4,5-다이비닐 에틸렌 카보네이트이고, 비닐렌 카보네이트가 가장 바람직하다.
- [0110] 황-함유 산의 환형 에스터의 예는 설포산의 환형 에스터, 예컨대 프로판 설통 및 이의 유도체, 메틸렌 메탄 다이설포네이트 및 이의 유도체, 및 프로펜 설통 및 이의 유도체; 및 아황산으로부터 유도된 환형 에스터, 예컨대 에틸렌 설파이트 및 이의 유도체를 포함한다. 바람직한 황-함유 산의 환형 에스터는 프로판 설통, 프로펜 설통, 메틸렌 메탄 다이설포네이트 및 에틸렌 설파이트이다.
- [0111] 옥살레이트-포함 화합물은 옥살레이트, 예컨대 리튬 옥살레이트; 옥살레이트 보레이트, 예컨대 리튬 다이메틸 옥살레이트 보레이트, 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온 또는 다이플루오로 옥살레이트 보레이트 음이온을 포함하는 염, 예컨대 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, 리튬 다이플루오로 (옥살레이트) 보레이트, 암모늄 비스(옥살레이트) 보레이트 및 암모늄 다이플루오로 (옥살레이트) 보레이트; 및 옥살레이트 포스페이트, 예컨대 리튬 테트라플루오로 (옥살레이트) 포스페이트 및 리튬 다이플루오로 비스(옥살레이트) 포스페이트를 포함한다. 필름 형성 첨가제로서 사용하기에 바람직한 옥살레이트-포함 화합물은 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트 및 리튬 다이플루오로 (옥살레이트) 보레이트이다.
- [0112] 바람직한 SEI 형성 첨가제는 옥살레이트 보레이트, 불화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 환형 카보네이트, 황-함유 산의 환형 에스터 및 WO 2013/026854 A1에 상세히 기재된 황-함유 첨가제이다. 보다 바람직하게는 전해질 조성물은 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 환형 카보네이트, 불화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 황-함유 산의 환형 에스터 및 옥살레이트 보레이트로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 함유하고, 옥살레이트 보레이트, 불화된 에틸렌 카보네이트 및 이의 유도체, 및 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 환형 카보네이트가 보다 더 바람직하다. 특히 바람직한 SEI 형성 첨가제는 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트, 리튬 다이플루오로 옥살레이트 보레이트, 비닐렌 카보네이트, 메틸렌 에틸렌 카보네이트,

비닐에틸렌 카보네이트 및 모노플루오로에틸렌 카보네이트이다.

- [0113] 전해질 조성물이 SEI 형성 첨가제(iv)를 함유하는 경우, 이는 일반적으로 전해질 조성물의 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량% 농도로 존재한다.
- [0114] 첨가제로서 첨가된 화합물(iv)은 전해질 조성물 및 전해질 조성물을 포함하는 장치에서 하나 초과와 효과를 가질 수 있다. 예를 들어, 리튬 옥살레이토 보레이트가 첨가제로서 첨가되어 SEI 형성을 향상시킬 수 있고, 이는 또한 전도성 염으로서 첨가될 수 있다.
- [0115] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 전해질 조성물은 하나 이상의 첨가제(iv)를 함유한다. 추가적 첨가제(iv)의 최소 총 농도는 일반적으로 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005 중량%이고, 바람직하게는 상기 최소 농도는 0.01 중량%이고, 보다 바람직하게는 상기 최소 농도는 0.1 중량%이다. 상기 첨가제(iv)의 최대 총 농도는 일반적으로 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 25 중량%이다.
- [0116] 바람직한 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 하기를 포함한다:
- [0117] (i) 74.99 중량% 이상의 하나 이상의 유기 비양성자성 용매;
- [0118] (ii) 0.1 내지 25 중량%의 하나 이상의 전도성 염;
- [0119] (iii) 0.01 내지 10 중량%의 하나 이상의 화학식 I의 화합물; 및
- [0120] (iv) 0 내지 25 중량%의 하나 이상의 첨가제.
- [0121] 전해질 조성물은 바람직하게는 비-수성이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 전해질 조성물의 함수량은 대표적인 본 발명의 제형의 중량을 기준으로 바람직하게는 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만이다. 함수량은 예를 들어 DIN 51777 또는 ISO760: 1978에 상세히 기재된 칼 피셔(Karl Fischer)에 따른 적정에 의해 결정될 수 있다.
- [0122] 본 발명의 한 실시양태에서, 전해질 조성물의 HF 함량은 대표적인 본 발명의 제형의 중량을 기준으로 바람직하게는 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 50 ppm 미만, 가장 바람직하게는 30 ppm 미만이다. HF 함량은 적정에 의해 결정될 수 있다.
- [0123] 전해질 조성물은 바람직하게는 작업 조건에서 액체이고; 보다 바람직하게는 이는 1 bar 및 25°C에서 액체이고, 보다 더 바람직하게는 전해질 조성물은 1 bar 및 -15°C에서 액체이고, 특히 전해질 조성물은 1 bar 및 -30°C에서 액체이고, 보다 더 바람직하게는 전해질 조성물은 1 bar 및 -50°C에서 액체이다. 이러한 액체 전해질 조성물은 아웃도어 적용례, 예를 들어 자동차 배터리에서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0124] 본 발명의 전해질 조성물은 전해질 제조 분야의 숙련자에게 공지된 방법에 의해, 일반적으로 전도성 염(ii)을 상용하는 용매의 혼합물(i)에 용해시키고 하나 이상의 화학식 I의 화합물(iii) 및 임의적으로 상기에 기재된 바와 같은 하나 이상의 첨가제(iv)를 첨가함으로써 제조된다.
- [0125] 전해질 조성물은 전기화학 전지에서 사용될 수 있고, 바람직하게는 이는 리튬 배터리, 이중 층 커패시터 또는 리튬 이온 커패시터에서 사용되고, 보다 바람직하게는 이는 리튬 배터리에서 사용되고, 보다 더 바람직하게는 이차 리튬 전지에서 사용되며, 가장 바람직하게는 이차 리튬 이온 배터리에서 사용된다.
- [0126] 본 발명의 또 다른 양태는 상기에 기재되거나 바람직하다고 기재된 전해질을 포함하는 전기화학 전지이다.
- [0127] 전기화학 전지는 일반적으로 하기를 포함한다:
- [0128] (A) 하나 이상의 애노드 활성 물질을 포함하는 애노드,
- [0129] (B) 하나 이상의 캐소드 활성 물질을 포함하는 캐소드; 및
- [0130] (C) 상기에 기재된 바와 같은 전해질 조성물.
- [0131] 전기화학 전지는 리튬 배터리, 이중 층 커패시터 또는 리튬 이온 커패시터일 수 있다. 이러한 전기화학 전지의 일반적 구성은 공지되어 있고 배터리 분야의 숙련자에게 친숙하며 예를 들어 문헌[Linden's Handbook of Batteries (ISBN 978-0-07-162421-3)]을 참조한다.
- [0132] 바람직하게는 전기화학 전지는 리튬 배터리이다. 본원에 사용된 용어 "리튬 배터리"는 전기화학 전지를 의미하며, 여기서 애노드는 리튬 금속, 또는 때때로 전지의 충전/방전 동안 리튬 이온을 포함한다. 애노드는 리튬 금

속 또는 리튬 금속 합금, 리튬 이온 차단 및 방출 물질, 또는 기타 리튬-함유 화합물을 포함할 수 있고; 예를 들어, 리튬 배터리는 리튬 이온 배터리, 리튬/황 배터리 또는 리튬/셀레늄 황 배터리일 수 있다. 리튬 배터리는 바람직하게는 이차 리튬 배터리, 즉 충전식 리튬 배터리이다.

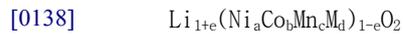
[0133] 특히 바람직하게는, 전기화학 장치는 리튬 이온 배터리, 즉, 가역적으로 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 캐소드 활성 물질을 포함하는 캐소드, 및 가역적으로 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 애노드 활성 물질을 포함하는 애노드를 포함하는 이차 리튬 이온 전기화학 전지이다.

[0134] 전기화학 전지는 하나 이상의 캐소드 활성 물질을 포함하는 캐소드(B)를 포함한다. 하나 이상의 캐소드 활성 물질은 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 물질을 포함하고, 올리빈(olivine) 구조의 리튬 전이 금속 산화물 및 리튬 전이 금속 인산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 화합물 또는 물질은 또한 리튬 이온 삽입 화합물로 지칭된다.

[0135] 리튬 전이 금속 인산화물은 LiFePO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 및 LiCoPO_4 이다; 리튬 이온 삽입 리튬 전이 금속 산화물의 예는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , 층 구조를 갖는 혼합된 리튬 전이 금속 산화물, 망간-함유 스피넬, 및 Ni, Al 및 하나 이상의 제2 전이 금속의 리튬 삽입 혼합 산화물이다.

[0136] Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 산화물의 예는 하기 화학식 2의 층 구조를 갖는 리튬 전이 금속 산화물이다:

[0137] [화학식 2]



[0139] 상기 식에서,

[0140] a는 0.05 내지 0.9 범위, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 범위이고,

[0141] b는 0 내지 0.35 범위이고,

[0142] c는 0.1 내지 0.9 범위, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 범위이고,

[0143] d는 0 내지 0.2 범위이고,

[0144] e는 0 내지 0.3 범위, 바람직하게는 0 초과 내지 0.3 범위, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.3 범위이되,

[0145] $a + b + c + d$ 는 1이고,

[0146] M은 Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다.

[0147] 또한, 화학식 2의 코발트-함유 화합물은 NCM으로 명명된다.

[0148] e가 0 초과인, 층 구조를 갖는 화학식 2의 혼합된 리튬 전이 금속 산화물은 과리튬화된 것으로 지칭된다.

[0149] 층 구조를 갖는 화학식 2의 바람직한 혼합된 리튬 전이 금속 산화물은 고용체를 형성하는 화합물로서, 여기서 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 상(여기서, M'은 Ni, 및 임의적으로 Co 및 Mn으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속이다) 및 Li_2MnO_3 상이 혼합되고, 상기에 정의된 하나 이상의 금속 M이 존재할 수 있다. 하나 이상의 금속 M은 또한 "도판트" 또는 "도핑 금속"으로 지칭되는데, 이는 이것이 부수적인 양, 예를 들어 전이 금속 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 금속의 총량을 기준으로 10 몰% 이하의 M, 5 몰% 이하의 M 또는 1 몰% 이하의 M으로 존재하기 때문이다. 하나 이상의 금속 M이 존재하는 경우, 이는 일반적으로 전이 금속 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 금속의 총량을 기준으로 0.01 몰% 이상 또는 0.1 몰% 이상으로 존재한다. 이들 화합물은 하기 화학식 2a로도 표현된다:

[0150] [화학식 2a]



[0152] 상기 식에서,

[0153] M'은 Ni, 및 Mn 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 금속이고,

[0154] z는 0.1 내지 0.8이고,

[0155] Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr, 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상의 금속이 존재할 수

있다.

- [0156] 전기화학적으로, $\text{LiM}'\text{O}_2$ 상의 Ni, 및 존재하는 경우 Co 원자는 가역적 산화 및 환원 반응에 참여하여 Li^+/Li 에 대해 4.5 V 미만의 전압에서 각각 Li 이온 삽입제거 및 삽입을 야기하는 반면에, Li_2MnO_3 상은, Li_2MnO_3 상의 Mn 이 이의 +4 산화 상태로 존재한다는 것을 고려하면 Li^+/Li 에 대한 4.5 V 이상의 전압에서 단지 산화 및 환원 반응에만 참여한다. 따라서, 전자는 이러한 상에서 Mn 원자로부터 제거되지 않으나 산소 이온의 2p 오비탈로부터 제거되어 적어도 제1 충전 주기에서 O_2 기체 형태의 격자에서 산소의 제거를 야기한다.
- [0157] 또한, 이들 화합물은 통상적 NCM과 비교하여 이들의 높은 에너지 밀도 때문에 HE-NCM으로 지칭된다. HE-NCM 및 NCM 모두는 Li/Li^+ 에 대하여 약 3.0 내지 3.8 V의 작동 전압을 가지나, 높은 컷-오프(cut-off) 전압이 실제로 완전한 충전을 달성하고 이의 높은 에너지 밀도로부터 이익을 얻기 위해 HE-NCM의 활성화 및 순환 모두에 사용되어야 한다. 일반적으로 Li/Li^+ 에 대한 충전 동안 캐소드에 대한 높은 컷-오프 전압은 HE-NCM을 활성화시키기 위해서 4.5 V 이상, 바람직하게는 4.6 V 이상, 보다 바람직하게는 4.7 V 이상, 보다 더 바람직하게는 4.8 V 이상이다. 용어 전기화학 전지의 "충전 동안 Li/Li^+ 에 대한 높은 컷-오프 전압"은, 전기화학 전지가 충전되는 전압의 상한을 구성하는 Li/Li^+ 기준 애노드에 대한 전기화학 전지의 캐소드의 전압을 의미한다. HE-NCM의 예는 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 및 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 이다.
- [0158] d가 0인, 층 구조를 갖는 화학식 2의 망간-함유 전이 금속 산화물의 예는 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.71}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 이다. d가 0인 화학식 2의 전이 금속 산화물이 추가적 양이온 또는 음이온을 유의미한 양으로 추가로 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0159] d가 0 초과인, 층 구조를 갖는 화학식 2의 망간-함유 전이 금속 산화물은 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$, $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 및 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 이되, Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상의 금속 M이 존재할 수 있다. 하나 이상의 도핑 금속은 바람직하게는 전이 금속 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 금속의 총량을 기준으로 1 몰% 이하로 존재한다.
- [0160] 다른 바람직한 화학식 2의 화합물은 Ni-풍부 화합물이되, 여기서 Ni의 함량은 존재하는 전이 금속의 총량을 기준으로 50 몰% 이상이다. 이는 하기 화학식 2b의 화합물을 포함한다:
- [0161] [화학식 2b]
- [0162] $\text{Li}_{1+e}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-e}\text{O}_2$
- [0163] 상기 식에서,
- [0164] a는 0.5 내지 0.9 범위, 바람직하게는 0.5 내지 0.8 범위이고,
- [0165] b는 0 내지 0.35 범위이고,
- [0166] c는 0.1 내지 0.5 범위, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 범위이고,
- [0167] d는 0 내지 0.2 범위이고,
- [0168] e는 0 내지 0.3 범위이되,
- [0169] $a + b + c + d$ 는 1이고,
- [0170] M은 Na, K, Al, Mg, Ca, Cr, V, Mo, Ti, Fe, W, Nb, Zr 및 Zn으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다.
- [0171] 화학식 2b의 Ni-풍부 화합물의 예는 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM 811), $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ (NCM 622) 및 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM 523)이다.

- [0172] Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 산화물의 추가적 예는 하기 화학식 3의 망간-함유 스피넬이다:
- [0173] [화학식 3]
- [0174] $Li_{1+t}M_{2-t}O_{4-s}$
- [0175] 상기 식에서,
- [0176] s는 0 내지 0.4이고,
- [0177] t는 0 내지 0.4이고,
- [0178] M은 Mn, 및 Co 및 Ni로부터 선택된 하나 이상의 추가적 금속이고, 바람직하게는 M은 Mn, Ni 및 임의적으로 Co이다, 즉, M의 일부는 Mn이고 또 다른 일부는 Ni이고, 임의적으로 M의 추가적 일부는 Co로부터 선택된다.
- [0179] 또한, 캐소드 활성 물질은 Ni, Al 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 리튬 삽입 혼합된 산화물, 예를 들어 Ni, Co 및 Al의 리튬 삽입 혼합된 산화물로부터 선택될 수 있다. Ni, Co 및 Al의 혼합된 산화물의 예는 하기 화학식 4의 화합물이다:
- [0180] [화학식 4]
- [0181] $Li[Ni_nCo_iAl_j]O_2$
- [0182] 상기 식에서,
- [0183] h는 0.7 내지 0.9, 바람직하게는 0.8 내지 0.87, 보다 바람직하게는 0.8 내지 0.85이고;
- [0184] i는 0.15 내지 0.20이고;
- [0185] j는 0.02 내지 10, 바람직하게는 0.02 내지 1, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.1이고, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.03이다.
- [0186] 또한, 캐소드 활성 물질은 $LiMnPO_4$, $LiNiPO_4$ 및 $LiCoPO_4$ 로부터 선택될 수 있다. 이들 포스페이트는 일반적으로 올리빈 구조를 나타낸다. 일반적으로 4.5 V 이상의 높은 컷-오프 전압이 이들 포스페이트의 충전에 사용되어야 한다.
- [0187] 바람직하게는 하나 이상의 캐소드 활성 물질은 Mn 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 혼합된 리튬 전이 금속 산화물; Ni, Al 및 하나 이상의 제2 전이 금속을 함유하는 리튬 삽입 혼합된 산화물; $LiMnPO_4$; $LiNiPO_4$; 및 $LiCoPO_4$ 로부터 선택된다.
- [0188] 캐소드는 전기 전도성 물질, 예컨대 전기 전도성 탄소 및 통상적 성분, 예컨대 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 전기 전도성 물질 및 바인더로서 적합한 화합물은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 캐소드는 예를 들어 그래파이트, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 또는 전술된 물질 중 2개 이상의 것의 혼합물로부터 선택된 전도성 다형체인 탄소를 포함할 수 있다. 또한, 캐소드는 하나 이상의 바인더, 예를 들어 하나 이상의 유기 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타다이엔, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리이소프렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타다이엔으로부터 선택된 2개 이상의 공단량체의 공중합체, 특히 스티렌-부타다이엔 공중합체, 및 할로겐화된 (공)중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체, 및 폴리아크릴로니트릴을 포함할 수 있다.
- [0189] 본 발명의 리튬 배터리 내에 포함되는 애노드는 가역적으로 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있거나 리튬을 갖는 합금을 형성할 수 있는 애노드 활성 물질을 포함한다. 예를 들어, 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 탄소질 물질이 애노드 활성 물질로 사용될 수 있다. 적합한 탄소질 물질은 결정질 탄소 물질, 예컨대 그래파이트 물질, 예컨대 천연 그래파이트, 그래파이트화된 코크스, 그래파이트화된 MCMB 및 그래파이트화된 MPCF; 비정질 탄소, 예컨대 코크스, 1500°C 미만에서 점화하는 메조탄소 마이크로비드(MCMB) 및 메조상 피치-기반 탄소 섬유(MPCF); 경질 탄소 및 카보닉 애노드 활성 물질(열 분해된 탄소, 코크스, 그래파이트), 예컨대 탄소 복합물, 연소되는 유기 중합체 및 탄소 섬유이다.

- [0190] 또한, 애노드 활성 물질은 리튬 금속, 및 리튬을 갖는 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질이다. 리튬을 갖는 합금을 형성할 수 있는 원소를 함유하는 물질의 비제한적인 예는 금속, 반금속 또는 이들의 합금을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "합금"은 2개 이상의 금속의 합금 및 하나 이상의 금속과 하나 이상의 반금속의 합금 모두를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 합금이 전체적으로 금속 특성을 갖는 경우, 합금은 비금속 원자를 함유할 수 있다. 합금의 조직에는, 고용체, 공용물(공용 혼합물), 금속간 화합물 또는 이들 중 2개 이상이 공존한다. 이러한 금속 또는 반금속 원소의 예는 비제한적으로 주석(Sn), 납(Pb), 알루미늄(Al), 인듐(In), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 비소(As), 은(Ag), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y) 및 규소(Si)를 포함한다. 장주기형 원소 주기율표의 4족 또는 14족 금속 및 반금속 원소가 바람직하며, 티타늄, 규소 및 주석, 특히 규소가 특히 바람직하다. 주석 합금의 예는 주석 이외에 제2 구성 원소로서 규소, 마그네슘(Mg), 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄(Ti), 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다. 규소 합금의 예는 규소 이외에 제2 원소로서 주석, 마그네슘, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 아연, 인듐, 은, 티타늄, 게르마늄, 비스무트, 안티몬 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 갖는 것을 포함한다.
- [0191] 추가로 가능한 애노드 활성 물질은 규소 기반 물질이다. 규소 기반 물질은 규소 자체, 예를 들어 비정질 및 결정질 규소, 규소-함유 화합물, 예를 들어 SiO_x (여기서, $0 < x < 1.5$) 및 Si 합금, 및 규소-함유 조성물 및/또는 규소-함유 화합물, 예를 들어 규소/그래파이트 복합물 및 탄소 코팅된 규소-함유 물질을 포함한다. 규소 자체는 상이한 형태, 예를 들어 나노와이어, 나노튜브, 나노입자, 필름, 비다공성 규소 또는 규소 나노튜브의 형태로 사용될 수 있다. 규소는 집전 장치 상에 증착될 수 있다. 집전 장치는 코팅된 금속 와이어, 코팅된 금속 그리드, 코팅된 금속 웹, 코팅된 금속 시트, 코팅된 금속 호일 또는 코팅된 금속 플레이트로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 집전 장치는 코팅된 금속 호일, 예를 들어 코팅된 구리 호일이다. 규소의 얇은 필름은 금속 호일 상에 당업자에게 공지된 임의의 기술에 의해, 예를 들어 스퍼터링 기술에 의해 증착될 수 있다. 얇은 규소 필름 전극을 제조하는 하나의 방법은 문헌[R. Elazari et al.; Electrochem. Comm. 2012, 14, 21-24]에 기재되어 있다.
- [0192] 다른 가능한 애노드 활성 물질은 Ti의 리튬 이온 삽입 산화물, 예를 들어 $Li_4Ti_5O_{12}$ 이다.
- [0193] 바람직하게는 애노드 활성 물질은 가역적으로 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 탄소질 물질로부터 선택되고, 그래파이트 물질이 특히 바람직하다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 가역적으로 리튬 이온을 차단하고 방출할 수 있는 규소 기반 물질로부터 선택되고, 바람직하게는 애노드는 SiO_x 물질 또는 규소/탄소 복합물을 포함한다. 추가적 바람직한 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 Ti의 리튬 이온 삽입 산화물로부터 선택된다.
- [0194] 애노드 및 캐소드는, 전극 활성 물질, 바인더, 임의적으로 전도성 물질 및 증점제를 필요에 따라 용매에 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고 상기 슬러리 조성물을 집전 장치 상에 코팅시켜 제조될 수 있다. 집전 장치는 금속 와이어, 금속 그리드, 금속 웹, 금속 시트, 금속 호일 또는 금속 플레이트일 수 있다. 바람직하게는 집전 장치는 금속 호일, 예를 들어 구리 호일 또는 알루미늄 호일이다.
- [0195] 본 발명의 리튬 배터리는 자체로 관례적인 추가적 구성요소, 예를 들어 세퍼레이터, 하우징, 케이블 접속부 등을 함유할 수 있다. 하우징은 예를 들어 임의의 모양, 예를 들어 입방형, 실린더형 또는 프리즘 모양일 수 있거나, 사용된 하우징은 파우치로 처리된 금속-플라스틱 복합 필름이다. 적합한 세퍼레이터는 예를 들어 유리 섬유 세퍼레이터 및 중합체 기반 세퍼레이터, 예컨대 폴리올레핀 세퍼레이터이다.
- [0196] 여러 본 발명의 리튬 배터리는 서로, 예를 들어 직렬 연결 또는 병렬 연결로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명은 장치, 특히 이동식 장치에서 상기에 기재된 본 발명의 리튬 이온 배터리의 용도를 추가로 제공한다. 이동식 장치의 예는 운송수단, 예를 들어, 자동차, 자전거, 항공기 또는 수상 운송수단, 예컨대 보트 또는 배이다. 이동식 장치의 다른 예는 휴대가능한 것, 예를 들어, 컴퓨터, 특히 랩탑, 전화기, 또는 예를 들어 건축 부분의 전력 공급, 특히 드릴, 배터리-구동 스크류드라이버 또는 배터리-구동 스테이플러이다. 그러나, 본 발명의 리튬 이온 배터리는 또한 고정식 에너지 저장용으로 사용될 수도 있다.
- [0197] 추가적인 언급이 없더라도, 숙련가는 상기 설명을 가장 광범위하게 이용할 수 있을 것으로 추정된다. 결과적으로, 바람직한 실시양태 및 실시예는 단지 어떠한 방식으로든 효과를 전혀 제한하지 않는 서술적인 내용으로서만 해석되어야 한다.

[0198] I. 첨가제의 제조

[0199] C. 1

[0200] 에탄올(EtOH)(800 ml) 중의 에텐설포닐 플루오라이드(22.2 g, 200 mmol, 1.0 eq) 및 석신이미드(20.2 g, 200 mmol, 1.0 eq)의 용액에 나트륨 아세테이트(AcONa)(3.33 g, 40.0 mmol, 0.2 eq)를 빙욕 온도에서 첨가하고, 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 수득된 현탁액을 물로 켄칭하고 에틸 아세테이트(EtOAc)로 추출하고 염수로 세척하고 무수 Na₂SO₄로 건조하였다. 용매를 감압 하에 제거하고, 미가공 생성물을 실리카겔 크로마토그래피(헥산/EtOAc)로 정제하여 생성물을 백색 고체(35.6 g, 84% 수율)로 수득하였다.

[0201] C. 2

[0202] EtOH(400 ml) 중의 에텐설포닐 플루오라이드(11.1 g, 100 mmol, 1.0 eq) 및 1-메틸피피돈(11.5 g, 100 mmol, 1.0 eq)의 용액에 AcONa(1.67 g, 20.0 mmol, 0.2 eq)를 빙욕 온도에서 첨가하고, 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반하였다. 수득된 현탁액을 물로 켄칭하고 EtOAc로 추출하고 염수로 세척하고 무수 Na₂SO₄로 건조하였다. 용매를 감압 하에 제거하고, 미가공 생성물을 실리카겔 크로마토그래피(헥산/EtOAc)로 정제하여 생성물을 백색 고체(19.6 g, 86% 수율)로 수득하였다.

[0203] II. 1

[0204] EtOH(950 ml) 중의 에텐설포닐 플루오라이드(70.8 g, 569 mmol, 3.0 eq) 및 시아누르산(25.0 g, 189 mmol, 1.0 eq)의 용액에 AcONa(15.8 g, 190 mmol, 1.0 eq)를 빙욕 온도에서 첨가하고, 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반하였다. 수득된 현탁액을 여과하고 물, EtOH 및 다이에틸 에터(Et₂O)로 세척하였다. 생성물을 감압 하에 건조하여 백색 고체(81.6 g, 93% 수율)를 수득하였다.

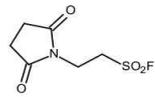
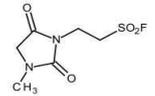
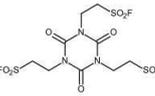
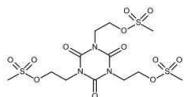
[0205] C. 3

[0206] CH₂Cl₂(400 ml) 중의 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트(25.0 g, 93 mmol, 1.0 eq) 및 트라이에틸아민(29.5 g, 288 mmol, 3.1 eq)의 용액에 메탄설포닐 클로라이드(33.4 g, 288 mmol, 3.1 eq)를 빙욕 온도에서 첨가하고, 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반하였다. 수득된 현탁액을 여과하고 CH₂Cl₂로 세척하였다. 고체를 실리카겔 크로마토그래피(헥산/EtOAc)로 정제하여 생성물을 백색 고체(2.7 g, 6% 수율)로 수득하였다.

[0207] 첨가제를 하기 표 1에 간략히 나타냈다.

[0208] [표 1]

첨가제

화합물		
비교용 화합물 1 (C. 1)	2- 석신이미도-에탄설포닐 플루오라이드	
비교용 화합물 2 (C. 2)	2-(1'- 메틸피피돈)-에탄설포닐 플루오라이드	
(II. 1)	3,3',3''-(2,4,6-트라이옥소- [1,3,5]트리아지난-1,3,5-트라이일)- 트리스-에탄설포닐 플루오라이드	
비교용 화합물 3 (C. 3)	1,3,5-트리스(2-메탄설포닐에틸)-1,3,5- 트리아진-2,4,6-트라이온	

[0209]

[0210] II. 전해질 조성물

[0211] 베이스 전해질 조성물을 EL 베이스 1의 총 중량을 기준으로 12.7 중량%의 LiPF₆, 26.2 중량%의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 61.1 중량%의 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 함유하도록 제조하였다(EL 베이스 1). 상기 EL 베이스 1

제형에, 10 중량%의 FEC를 첨가하였다(EL 베이스 2). 상기 EL 베이스 2 제형에, 상이한 양의 첨가제를 첨가하였다. 첨가제의 양을 계산하여 1 mol/L SO₂F 기(화합물 C. 1, C. 2 및 II. 1의 경우) 또는 OSO₂CH₃(화합물 C. 3의 경우)를 함유하는 전해질 샘플을 야기하였다. 정확한 조성은 하기 표 2에 간략히 나타냈다. 하기 표 2에서, 농도는 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 중량%로 제시된다.

[0212] III. 전기화학 전지

[0213] III.1 규소 아산화물/그래파이트 애노드

[0214] 규소 아산화물, 그래파이트 및 카본 블랙을 완전히 혼합하였다. CMC(카복시메틸 셀룰로스) 수용액 및 SBR(스티렌 부타다이엔 고무) 수용액을 바인더로 사용하였다. 규소 산화물, 그래파이트 및 카본 블랙의 혼합물을 상기 바인더 용액과 혼합하고, 적절한 양의 물을 첨가하여 전극 제조에 적합한 슬러리를 제조하였다. 이렇게 수득된 슬러리를 롤 코터를 사용하여 구리 호일(두께 = 18 μm) 상에 코팅하고 주위 온도 하에 건조하였다. Cu 호일 상에 전극을 위한 샘플 적재량을 5 mg/cm²로 고정하였다.

[0215] III.2 시험 전지의 제작

[0216] 상기에 기재된 바와 같이 제조된 규소 아산화물/그래파이트 복합 애노드를 포함하는 코인형 반쪽 전지(직경: 20 mm, 두께: 3.2 mm), 및 작업 및 상대 전극으로서 리튬 금속을 각각 조립하고 Ar-충진된 글러브 박스에 밀폐하였다. 또한, 상기에 기재된 캐소드 및 애노드, 및 세퍼레이터를 애노드//세퍼레이터//Li 호일의 순서로 겹쳐 놓아 반쪽 코인 전지를 제조하였다. 이후, 상이한 비수성 전해질 조성물(0.15 mL)을 상기 코인 전지 내로 도입하였다.

[0217] IV. 전지의 시험

[0218] 규소 아산화물/그래파이트 복합 애노드를 포함하는 코인 반쪽 전지의 순환 안정성

[0219] III에 따라 제조된 코인 반쪽 전지를 실온에서 1 내지 0.03 V 전압 범위에서 시험하였다. 초기 2회의 주기 동안, 초기 리튬화를 CC-CV 모드로 수행하였다, 즉, 0.05 C의 정전류(CC)를 0.01 C에 도달할 때까지 인가하였다. 5분의 휴지 시간 후에, 산화성 탈리튬화를 0.05 C의 정전류에서 1 V까지 수행하였다. 순환을 위해, 전류 밀도를 0.5 C로 증가시켰다. 결과를 하기 표 2에 간략히 나타냈다. 230 주기 후 용량 보유율[%]은 제2 주기 후 용량 보유율을 기반으로 기준으로 한다.

[0220] [표 2]

[0221] 실온에서 규소 아산화물/그래파이트 애노드를 포함하는 코인 반쪽 전지의 순환 안정성

전해질 샘플	첨가제	EL 베이스 2 [중량%]	첨가제 농도 [중량%]	25℃에서 20 주기 후 용량 보유율 [%]	25℃에서 230 주기 후 순환 보유율[%]
1 (비교용 화합물)	C.1	98.0	2.0	99.7	85
2 (비교용 화합물)	C.2	97.9	2.1	99.5	56
3 (본 발명의 화합물)	II.1	98.5	1.5	99.3	91
4 (비교용 화합물)	C.3	98.4	1.6	99.3	73
5 (비교용 화합물)	없음	100.0	0	99.6	80

[0222]