



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0047910
(43) 공개일자 2012년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0566 (2010.01) *H01G 9/022* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7001592
(22) 출원일자(국제) 2010년06월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년01월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/039022
(87) 국제공개번호 WO 2010/148218
국제공개일자 2010년12월23일
(30) 우선권주장
61/218,717 2009년06월19일 미국(US)

(71) 출원인
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라
이브 7500
(72) 발명자
램프라사드 도라이
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이시 플레이
스 10635 137
(74) 대리인
제일특허법인

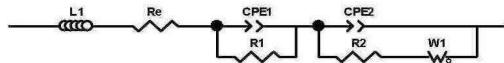
전체 청구항 수 : 총 64 항

(54) 발명의 명칭 전해질 조성물 및 이의 제조 및 사용 방법

(57) 요 약

리튬 이온 배터리와 같은 배터리에 사용하는 데 적합한 전해질 조성물이 개시된다. 또한, 전해질 조성물의 제조 및 사용 방법이 개시된다. 또한, 전해질 조성물을 함유하는 제품이 개시된다.

대 표 도 - 도7



특허청구의 범위

청구항 1

작용화된 금속 산화물 입자;

하나 이상의 이온 쌍; 및

하나 이상의 용매

를 포함하며, 이때 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 상기 하나 이상의 이온 쌍이 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 분포된, 전해질 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가, 상기 작용화된 금속 산화물 입자의 외부 표면의 적어도 일부에 공유결합되고 이로부터 연장되는 하나 이상의 작용기를 포함하고, 상기 하나 이상의 작용기가 하기 화학식을 포함하는, 전해질 조성물:

[화학식]

$-M(R)_x(R')_y$

상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속(metalloid) 원자이고;

각각의 R은 독립적으로 (i) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (ii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iii) 치환된 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고;

각각의 R'은 독립적으로 (i) 수소, (ii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (iii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iv) 치환된 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고;

x는 0, 1, 2 또는 3이고;

y는 0, 1, 2 또는 3이고;

(x+y)는 1, 2 또는 3이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

각각의 R이 (i) 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (ii) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iii) 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (iv) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (v) 폐닐 기, 또는 (vi) 하나 이상의 플루오로 치환체로 치환된 폐닐 기를 포함하고;

각각의 R'이 (i) 수소, (ii) 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iii) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iv) 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (v) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (vi) 폐닐 기, 또는 (vii) 하나 이상의 플루오로 치환체로 치환된 폐닐 기를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 50 중량% 범위의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 3.0 내지 약 20.0 중량% 범위의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 전해질 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질 조성물이 액체를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 이온 쌍이 리튬 이온을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 리튬 이온이, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 이미드, 리튬 퍼플루오로설휠이미드(LiTFSI), 리튬 트라이플레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 요오다이드, 리튬 트라이플루오로카보네이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 티오시아네이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 메타이드 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 염으로부터 해리된 것인, 전해질 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 이온이 상기 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 1.0 중량% 범위의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 상기 하나 이상의 이온이 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 균일하게 분포된, 전해질 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 용매가 에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 용매가 에틸렌 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해질 조성물이 100 ppm 미만의 물을 함유하는, 전해질 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 16

하우징(housing); 및
상기 하우징 내의 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 전해질 조성물
을 포함하는 제품(article of manufacture).

청구항 17

제 16 항에 있어서,
상기 제품이 배터리를 포함하는, 제품.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,
상기 제품이 재충전가능한 배터리를 포함하는, 제품.

청구항 19

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제품이 양극; 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치한 하나 이상의 분리막을 포함하는, 제품.

청구항 20

제 16 항에 있어서,
상기 제품이 커패시터를 포함하는, 제품.

청구항 21

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 전해질 조성물의 제조 방법으로서,
작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온을 하나 이상의 용매 전체에 분산시키는 단계를 포함하며,
상기 전해질 조성물을 제조하기 위해 상기 분산 단계 후에 임의의 추가의 단계 또는 단계들을 필요로 하지
않는, 제조 방법.

청구항 22

작용화된 금속 산화물 입자; 및
하나 이상의 용매
를 포함하는 전해질 조성물로서,
상기 전해질 조성물이, 상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량%
이상의 양으로 존재하는 경우에 비탄성(non-elastic)인, 전해질 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 12 중량% 이상의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 14 중량% 이상의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이상의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 16 중량% 이상의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 전해질 조성물.

청구항 28

제 22 항에 있어서,

상기 용매가 비-수성 용매를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 29

제 22 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 30

작용화된 금속 산화물 입자; 및

하나 이상의 용매

를 포함하는, 분산물 형태의 전해질 조성물.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 분산물이 약 3 내지 5년 동안 안정한, 전해질 조성물.

청구항 32

제 30 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 전해질 조성물.

청구항 33

제 30 항에 있어서,

상기 용매가 비-수성 용매를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 34

제 30 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 35

작용화된 금속 산화물 입자; 및

하나 이상의 용매

를 포함하는 전해질 조성물로서,

상기 금속 산화물 입자가 상기 전해질 내의 불순물을 포획하는, 전해질 조성물.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 불순물이 물, HF 또는 다른 불순물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 37

제 35 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 전해질 조성물.

청구항 38

제 35 항에 있어서,

상기 용매가 비-수성 용매를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 39

제 35 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 40

작용화된 금속 산화물 입자; 및

하나 이상의 용매

를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리로서,

상기 전해질 내의 상기 금속 산화물 입자가 상기 배터리의 비가역적 용량을 감소시키는, 배터리.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 비가역적 용량이 약 90% 이상으로 감소하는, 배터리.

청구항 42

제 40 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 배터리.

청구항 43

제 40 항에 있어서,

상기 용매가 비-수성 용매를 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 44

제 40 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 배터리.

청구항 45

하나 이상의 제 1 용매 중에 작용화된 금속 산화물 입자를 갖는 분산물을 형성하는 단계;

상기 분산물에 하나 이상의 제 2 용매를 첨가하는 단계; 및

상기 분산물로부터 상기 제 1 용매를 제거하는 단계

를 포함하는, 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 46

제 45 항에 있어서,

상기 제 1 용매가 수성이고, 상기 제 2 용매가 비-수성인, 제조 방법.

청구항 47

제 45 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는, 제조 방법.

청구항 48

제 45 항에 있어서,

상기 제거 단계 후에, 상기 제 1 용매의 100 ppm 미만이 상기 분산물에 잔류하는, 제조 방법.

청구항 49

제 45 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 50

작용화된 금속 산화물 입자; 및

하나 이상의 용매

를 포함하는 전해질 조성물로서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 2 중량% 이하의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 51

제 50 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 1 중량% 이하의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 52

제 50 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 이하의 양으로 존재하

는, 전해질 조성물.

청구항 53

제 50 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 0.2 중량% 이하의 양으로 존재하는, 전해질 조성물.

청구항 54

작용화된 금속 산화물 입자;

하나 이상의 용매; 및

하나 이상의 스캐빈저(scavenger)

를 포함하는 전해질 조성물.

청구항 55

제 54 항에 있어서,

상기 스캐빈저가 물, 산, 할로겐화 수소 또는 이들의 조합을 상기 전해질 조성물로부터 제거하는, 전해질 조성물.

청구항 56

제 54 항에 있어서,

상기 스캐빈저가 하나 이상의 약 염기성 화합물을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 57

제 54 항에 있어서,

상기 스캐빈저가 하나 이상의 실라잔, 아마이드, 아민, 포스파이트, 포스파이드, 또는 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하는, 전해질 조성물.

청구항 58

작용화된 금속 산화물 입자; 및

하나 이상의 용매

를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리로서,

상기 배터리를 60°C에서 사이클링(cycling)시키는 경우, 상기 전해질 내의 상기 금속 산화물 입자가 상기 배터리의 방전 용량을 개선하는, 배터리.

청구항 59

제 57 항에 있어서,

4 사이클 후에, 상기 방전 용량이 약 10% 이상 증가하는, 배터리.

청구항 60

제 57 항에 있어서,

8 사이클 후에, 상기 방전 용량이 약 20% 이상 증가하는, 배터리.

청구항 61

제 57 항에 있어서,

상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 0.2 중량% 이하의 양으로 존재하는, 배터리.

청구항 62

작용화된 금속 산화물 입자;

하나 이상의 용매; 및

하나 이상의 스캐빈저

를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리로서,

상기 배터리를 60°C에서 사이클링시키는 경우, 상기 전해질 내의 상기 하나 이상의 스캐빈저가 상기 스캐빈저를 함유하지 않는 전해질 조성물에 비해 상기 배터리의 전도도 안정성을 증가시키는, 배터리.

청구항 63

제 62 항에 있어서,

4시간 후에, 상기 배터리의 전도도가 약 10% 이상 증가하는, 배터리.

청구항 64

제 62 항에 있어서,

8시간 후에, 상기 배터리의 전도도가 약 20% 이상 증가하는, 배터리.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서 사용하기에 적합한 전해질 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 배터리에서 사용하기에 적합한 전해질의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본원에 기재된 전해질 조성물을 포함하는 제품(예컨대, 배터리)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미국 특허 제 5,965,299 호(이하, "'299 특허"라고 함)는 "복합 전해질"에서의 성분으로서 표면 개질된 훈증 실리카의 사용을 개시한다. '299 특허의 개시된 복합 전해질은 (i) 표면으로부터 연장된 중합성 기를 갖는 훈증 실리카 입자, (ii) 해리가능한 리튬 염, 및 (iii) 상기 훈증 실리카 입자 및 상기 해리가능한 리튬 염을 함유하는 벌크 매질을 포함한다. 상기 훈증 실리카 입자의 중합성 기는 중합되어 상기 벌크 매질 내에서 가교결합된 3차원 네트워크를 형성한다. 예컨대 '299 특허의 컬럼 3, 라인 28-42 참조한다.

[0003] 중합체 전해질 또는 젤화된 전해질, 예컨대 '299 특허의 복합 전해질은 전형적으로 증가된 전해질 점도를 보이며, 이는 전해질의 이온 확산 계수에서의 감소를 초래한다. 소정의 전해질의 증가된 점도는 Li 이온 배터리에서의 Li 덴드리아이트 성장 크기를 제한하며, 이는 전해질과 Li 전극 사이의 보다 낮은 표면적 상호작용뿐만 아니라 Li/전해질 계면에서의 감소된 임피던스를 초래하는 것으로 여겨진다.

[0004] 하기의 이점들 중 하나 이상을 제공하는 신규의 전해질 조성물을 개발하는 노력이 계속되고 있다: (1) 전해질 조성물을 통한 이온 확산/전도도의 증가, 및 충/방전 사이클 간의 비가역성과 사이클에 대한 용량 손실의 감소, (2) 전해질 조성물 내에서의 성분들의 안정한 분산 및 균등한 분포, 및 (3) 제형화 용이성(예컨대, '299 특허의 복합 전해질의 형성에 필요한 중합 단계와 같은 가공 단계를 요구하지 않는 전해질 조성물의 제조 방법).

발명의 내용

[0005] 본 발명은, (1) 탁월한 이온 확산/전도도, 및 충/방전 사이클 간의 비가역성과 사이클에 대한 용량 손실 감소, (2) 전해질 조성물 내에서의 성분들의 안정한 분산 및 균등한 분포, 및 (3) 단순한 분산 단계를 통한 제조의 용

이성을 제공하는 전해질 조성물의 발견에 관한 것이다. 상기 전해질 조성물은 다양한 제품에 사용될 수 있지만, 특히 전기화학 셀, 배터리 및 커파시터에 유용하다.

[0006] 따라서, 본 발명은 전해질 조성물에 관한 것이다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은, 작용화된 금속 산화물 입자; 하나 이상의 이온 쌍; 및 하나 이상의 용매를 포함하며, 이때 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온 쌍이 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 분포한다. 전형적으로, 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온 쌍은 각각 독립적으로 하나 이상의 용매 전체에 분포한다.

[0007] 다른 예시적 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은, 작용화된 금속 산화물 입자; 하나 이상의 이온 쌍; 및 하나 이상의 용매를 포함하며, 이때 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온 쌍은 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 분포하고, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는, 작용화된 금속 산화물 입자의 외부 표면의 적어도 일부에 공유결합되고 이로부터 연장되는 하나 이상의 작용기를 포함하고, 상기 하나 이상의 작용기는 하기 화학식을 포함한다:

[0008] $-M(R)_x(R')_y$

[0009] 상기 식에서,

[0010] M은 금속 또는 반금속을 포함하고;

[0011] 각각의 R은 독립적으로 (i) 분자되거나 비분자된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (ii) 분자되거나 비분자된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iii) 치환 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고;

[0012] 각각의 R'는 독립적으로 (i) 수소, (ii) 분자되거나 비분자된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (iii) 분자되거나 비분자된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iv) 치환 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고;

[0013] x는 0, 1, 2 또는 3이고;

[0014] y는 0, 1, 2 또는 3이고;

[0015] ($x + y$)는 1, 2 또는 3이다.

[0016] 하나의 실시양태에서, 유기 치환체가 M-O 결합을 통해 금속 산화물 입자에 연결된다.

[0017] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 상기 전해질 조성물은, 상기 작용화된 금속 산화물 입자가 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상의 양으로 존재하는 경우에 비-탄성(non-elastic)이다.

[0018] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 상기 전해질 조성물은 분산물의 형태로 존재한다.

[0019] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 상기 금속 산화물 입자는 상기 전해질 내의 불순물을 포집한다. 이는 특정 디바이스, 예컨대 배터리 내의 전해질의 성능을 개선한다.

[0020] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 상기 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 2 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0021] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자, 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 스캐빈저를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은 전해질 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 전해질 조성물의 제조 방법은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온 쌍을 하나 이상의 용매 전체에 분산시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 전해질 조성물의 제조 방법은 소정의 전해질 조성물을 제조하기 위해 상기 분산 단계 후에 임의의 추가의 단계 또는 단계들, 예컨대 중합 단계 및/또는 가열 또는 냉각 단계를 필요로 하지 않는다.

[0023] 또한, 본 발명은 본 발명의 전해질 조성물의 사용 방법에 관한 것이다. 하나의 예시적 실시양태에서, 본 발명의 전해질 조성물의 사용 방법은 하우징 내에 상기 전해질 조성물을 캡슐화하는 것을 포함한다. 상기 하우징은 배터리의 외부 셀일 수 있으며, 양극, 음극, 및 상기 하우징 내에 위치하고 상기 전해질 조성물과 접촉하는 하

나 이상의 분리막을 추가로 포함한다.

- [0024] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은, 하나 이상의 제 1 용매에 작용화된 금속 산화물 입자를 갖는 분산물을 형성하는 단계; 상기 분산물에 하나 이상의 제 2 용매를 첨가하는 단계; 및 상기 분산물로부터 상기 제 1 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 전해질 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명은 본 발명의 전해질 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다. 하나의 예시적 실시양태에서, 상기 제품은 배터리(예컨대, 1차 또는 2차)를 포함한다. 다른 예시적 실시양태에서, 제품은 커파시터를 포함한다.
- [0026] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은, 작용화된 금속 산화물 입자; 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리에 관한 것으로서, 상기 전해질 내의 상기 금속 산화물 입자는 충/방전 사이클 간의 비가역성과 사이클에 대한 용량 손실을 감소시킨다.
- [0027] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은, 작용화된 금속 산화물 입자; 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리에 관한 것으로서, 상기 배터리를 60°C에서 사이클링(cycling)시키는 경우, 상기 전해질 내의 상기 금속 산화물 입자는, 상기 금속 산화물 입자를 함유하지 않는 전해질 조성물에 비해 배터리의 방전 용량을 개선시킨다.
- [0028] 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은, 작용화된 금속 산화물 입자; 하나 이상의 용매; 및 하나 이상의 스캐빈저를 포함하는 전해질 조성물을 갖는 배터리에 관한 것으로서, 상기 배터리를 60°C에서 사이클링시키는 경우, 상기 전해질 내의 상기 하나 이상의 스캐빈저는 상기 스캐빈저를 함유하지 않는 전해질 조성물에 비해 배터리의 전도도 안정성을 증가시킨다.
- [0029] 본 발명의 이러한 특징 및 다른 특징은 하기의 개시된 실시양태의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위의 고찰 후에 명확하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은, 25°C에서 4.2 내지 2.8 V에서 C/2에서 사이클링된, 1M LiPF₆ EC-DMC 용매계 중의 다양한 중량:부피 비의 작용화된 콜로이드성 실리카 입자를 사용한 실시예 3의 예시적 Li-LiCoO₂ 코인 셀의 충전 및 방전 용량 대 사이클 횟수의 그래프를 도시한다.
- 도 2는, 데이터를 입력하여 피팅하기 위한 등가 회로에서, 100 사이클 후, 충전 상태(3.99V) 또는 방전 상태(3.11V)에서, 실시예 2의 샘플 전해질 7을 사용한 예시적 Li-LiCoO₂ 코인 셀의 임피던스 나이퀴스트 그래프(100kHz 내지 0.1Hz)를 도시한다.
- 도 3은, 사이클링 후 완전 충전된 상태에서, 실시예 3의 예시적 코인 셀의 임피던스 나이퀴스트 그래프를 도시한다.
- 도 4는, 도 3에 도시된 나이퀴스트 그래프의 데이터 피팅으로부터 수득된, 사이클링된 예시적 코인 셀의 Re 및 R₁ 값을 도시한 그래프이다.
- 도 5는, 실시예 3에서 제조된 예시적 플라스틱 셀의 라운드 방전 속도 용량 그래프를 도시한다.
- 도 6은, 사이클링 전의, 실시예 3에서 제조된 예시적 플라스틱 셀의 EIS 나이퀴스트 그래프를 도시한다.
- 도 7은, 도 6에 도시된 예시적 플라스틱 셀의 나이퀴스트 그래프를 피팅하는 데에 사용된 등가 회로를 도시한다.
- 도 8은, 실시예 3에서 제조된 예시적 그라파이트-LiCoO₂ 플라스틱 셀에 대한 제 1 충전 비가역성 용량 대 전해질 작용화된 콜로이드성 실리카 함량을 도시한 그래프이다.
- 도 9는, 사이클링 후의, 실시예 3에서 제조된 예시적 플라스틱 셀의 EIS 나이퀴스트 그래프를 도시한다.
- 도 10은, 25°C, 이후 60°C에서 사이클링된, 실시예 4에서 제조된 예시적 그라파이트-LiCoO₂ 플라스틱 셀에 대한 용량 대 사이클 횟수를 도시한 그래프이다.
- 도 11은, 25°C, 이후 60°C에서 사이클링된, 실시예 5에서 제조된 예시적 그라파이트-LiCoO₂ 플라스틱 셀에 대한

용량 대 사이클 횟수를 도시한 그래프이다.

도 12는, 60°C에서 다양한 첨가제와 함께 1M LiPF₆를 갖는 예시적 에틸렌 카보네이트 다이메틸 카보네이트 전해질에 대한 이온 전도도 대 시간을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

본 발명의 원리의 이해를 증진시키기 위해, 이후 본 발명의 구체적 실시양태가 기재되고, 특정 용어가 특정 실시양태를 기재하기 위해 사용된다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 범위에 대한 어떠한 제한도 특정 용어의 사용에 의해 의도되지 않음을 이해할 것이다. 논의되는 본 발명의 원리의 변화, 추가적 변형 및 이런 추가적 적용은 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에게 통상적으로 일어나는 것으로 고려된다.

[0032]

본원 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 단수형 표현, " 및 ", 및 "상기"는 문맥에서 명확하게 다르게 기재되지 않는 한 복수의 대상을 포함함을 주의해야 한다. 따라서, 예컨대 단수형 "산화물"에 관한 것은 복수의 산화물을 포함하고, "산화물"에 관한 것은 하나 이상의 산화물 및 당업계의 숙련자에 공지된 이의 균등물 등에 관한 것을 포함한다.

[0033]

본원의 실시양태를 기재하는 데 사용된, 예컨대 조성물 중의 성분의 양, 농도, 부피, 가공 온도, 가공 시간, 회수율 또는 수율, 유속 및 유사한 값, 및 이들의 범위를 수식하는 "약"은, 예컨대 전형적 측정 및 조작 절차; 이러한 절차에서의 우연적 오차; 방법을 실시하기 위해 사용된 성분에서의 차이; 및 유사한 근사적 고려에 있어서 일어날 수 있는 수량에서의 변이를 의미한다. 용어 "약"은 또한 특정 초기 농도 또는 혼합물을 갖는 제형의 시효에 의해 차이나는 양, 및 특정 초기 농도 또는 혼합물을 갖는 제형의 혼합 또는 가공에 의해 차이나는 양을 포함한다. 용어 "약"에 의해 수식되든지 안 되든지, 본원에 첨부된 특허청구범위는 이들 양에 대한 균등 범위를 포함한다.

[0034]

용어 "입자"는, 예컨대 콜로이드성 입자를 형성하기 위한 용액 중합 공정, 예컨대 융합 입자를 형성하기 위한 연속 화염 가수분해 기법, 및 예컨대 침전 입자를 형성하기 위한 침전 기법을 포함하지만 이로 한정되지 않는 임의의 공정을 통해 형성되는 다공성 또는 비-다공성 입자를 의미한다. 입자는 금속 산화물, 설파이드, 하이드록사이드, 카보네이트, 실리케이트, 포스페이트 등으로 구성될 수 있지만, 바람직하게는 금속 산화물이다. 입자는 사슬, 봉 또는 래쓰(lath) 모양을 포함하는 다양한 상이한 대칭, 비대칭 또는 불규칙 모양일 수 있다. 입자는 무정형 또는 결정형 등을 비롯한 상이한 구조를 가질 수 있다. 입자는 상이한 조성, 크기, 모양 또는 물리적 구조를 포함하는 입자들의 혼합물을 포함할 수 있거나, 이는 상이한 표면 처리를 제외하고는 동일할 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물 입자는 무정형이다.

[0035]

본원에 사용된 "금속 산화물"은, 금속이 양이온이고 산화물이 음이온인 2원 산소 화합물로서 정의된다. 또한 금속은 반금속을 포함할 수 있다. 금속은 주기율표에서 붕소로부터 폴로늄으로 그어지는 사선의 좌측에 있는 원소를 포함한다. 준금속 또는 반금속은 상기 사선 상에 존재하는 원소를 포함한다. 금속 산화물의 예는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0036]

용어 "콜로이드성 금속 산화물 입자"는, 나트륨 실리케이트 용액의 산성화에 의해 Si(OH)₄가 수득되고, 이어서 염기성 조건(예컨대, pH > 7.0) 하에 중합되어, Si 원자 치환 단계(예컨대, 일부 Si 원자가 Al 또는 다른 원자로 치환되어 생성 입자의 전체 표면 전하를 변화시킴) 없이 또는 이에 의해 무정형, 비다공성 실리카 입자를 형성하는 다단계 공정을 통해 형성되는 무정형, 비다공성 금속 입자를 의미한다.

[0037]

용어 "작용화된 금속 산화물 입자"는, 하나 이상의 친수성 반응물이 금속 산화물 입자의 외부 표면을 따라 위치되는 -OH 기에 공유결합되는 표면 개질 처리된 금속 산화물 입자를 의미한다.

[0038]

용어 "치환된 알킬 기"는 하나 이상의 치환체를 갖는 알킬 기를 의미하며, 이때 하나 이상의 치환체는 각각, 단독으로(예컨대, F와 같은 할로겐) 또는 탄소 원자(예컨대, 시아노 기) 및/또는 수소 원자(예컨대, 하이드록실기 또는 카복실산 기)와 조합하여, 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자를 함유하는 1가 잔기를 포함한다.

[0039]

용어 "치환된 알켄일 기"는, (i) 하나 이상의 C-C 이중 결합을 갖고, (ii) 하나 이상의 치환체를 갖는 알켄일기를 의미하며, 이때 상기 하나 이상의 치환체는 각각, 단독으로 또는 탄소 원자 및/또는 수소 원자와 조합하여, 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자를 함유하는 1가 잔기를 포함한다.

[0040]

용어 "치환된 아릴 기"는 고리 구조 내에 5 내지 10개의 탄소 원자들(즉, 고리 구조 내에 오직 탄소 원자들)로 이루어진 방향족 고리 구조를 의미하며, 이때 상기 고리 구조의 탄소 원자는 금속 원자에 직접 결합되고, 상기

고리 구조는 하나 이상의 치환체를 가지며, 이때 상기 하나 이상의 치환체는 각각, 단독으로 또는 탄소 원자 및 /또는 수소 원자와 조합하여, 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자를 함유하는 1가 잔기(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬 기, 시아노 기, 하이드록실 기 또는 카복실산 기)를 포함한다.

- [0041] 용어 "비-탄성"은 점성 모듈러스가 탄성 모듈러스보다 우세한 액체(예컨대, 비-뉴턴(non-Newtonian) 성질을 보임)로서 정의되며, 반면 "겔"은 그 반대이다(문헌[Journal of the Electrochemical Society 154, A1140-1145(2007)] 참조).
- [0042] 용어 "전해질"은 전기 전도성 매질로서 작용하는, 자유 이온을 함유하는 임의의 물질로서 정의된다.
- [0043] 용어 "분산물"은, 한 물질이 다른 물질 전체에 걸쳐 매우 미세하게 혼합되도록 2종(또는 그 이상)의 물질이 균일하게 혼합된 시스템으로 정의된다.
- [0044] 용어 "안정한 분산물"은, 입자들이 응집되거나 뭉쳐서 분산물로부터 분리되지 않는 분산물로 정의된다.
- [0045] 용어 "독립적으로 분포된"은, 2종 이상의 성분이 혼합물 내에서 개별적으로 존재하는(즉, 서로 화학적으로 또는 물질적으로 결합되지 않는) 것으로 정의된다.
- [0046] 용어 "스캐빈저(scavenger)"는, 전해질 조성물 내에서 탈수 및 산 중화를 촉진하는 화합물로 정의된다.
- [0047] 용어 "약 염기성"은, 전해질 성분(예컨대, LiPF₆의 분해로부터 형성된 PF₅)의 반응성을 약화시키거나 감소시킬 수 있는 화합물로 정의된다.
- [0048] 본 발명은, (i) 작용화된 금속 산화물 입자, 및 (iii) 하나 이상의 용매 전체에 분산된 (ii) 하나 이상의 이온 쌍을 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 전해질 조성물을 제조하는 방법뿐만 아니라 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 전해질 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다.
- [0049] 예시적인 전해질 조성물 및 전해질 조성물의 성분들에 대한 설명은 하기 제공된다.
- [0050] I. 전해질 조성물
- [0051] 본 발명의 전해질 조성물은 다수의 개별적인 성분들을 포함할 수 있다. 개별적인 성분들 및 개별적인 성분들의 조합에 대한 설명은 하기 제공된다. 또한, 본 발명의 전해질 조성물은 다양한 형태로 존재할 수 있다. 전해질 조성물의 유형에 대한 설명도 하기 제공된다.
- [0052] 하나의 예시적인 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은, 작용화된 금속 산화물 입자, 하나 이상의 이온 쌍 및 하나 이상의 용매를 포함하며, 이때 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 상기 하나 이상의 이온 쌍은 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 걸쳐 분포된다. 전형적으로, 상기 작용화된 금속 산화물 입자 및 상기 하나 이상의 이온 쌍은 각각 독립적으로 상기 하나 이상의 용매 전체에 걸쳐 균일하게 분포된다. 즉, 상기 하나 이상의 이온 쌍은, 상기 작용화된 금속 산화물 입자에 물리적으로 또는 화학적으로 혼입되지 않는다(즉, 서로 개별적으로 존재함).
- [0053] A. 전해질 조성물 성분
- [0054] 본 발명의 전해질 조성물은 하나 이상의 하기 성분을 포함할 수 있다.
- [0055] 1. 작용화된 금속 산화물 입자
- [0056] 본 발명의 전해질 조성물은 작용화된 금속 산화물 입자를 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 작용화된 금속 산화물 입자는 임의의 표면-개질된 금속 산화물 입자를 포함한다. 전형적으로, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는, 금속 산화물 입자에 공유 결합되어 이러한 금속 산화물 입자의 표면으로부터 연장된 하나 이상의 소수성 작용기를 갖는 금속 산화물 입자를 포함한다.
- [0057] 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는, 금속 산화물 입자에 공유 결합되어 이러한 금속 산화물 입자의 외부 표면으로부터 연장된 하나 이상의 작용기를 포함하되, 상기 하나 이상의 작용기는 하기 화학식을 포함한다:
- [0058] -M(R)_x(R')_y
- [0059] 상기 식에서,
- [0060] M은 금속 또는 반금속이고,

- [0061] R은 각각 독립적으로, (i) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (ii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iii) 치환된 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고,
- [0062] R'은 각각 독립적으로, (i) 수소, (ii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알킬 기, (iii) 분지되거나 비분지된 치환된 또는 비치환된 알켄일 기, 또는 (iv) 치환된 또는 비치환된 아릴 기를 포함하고,
- [0063] x는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0064] y는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0065] (x+y)는 1, 2 또는 3이다.
- [0066] 하나의 실시양태에서, 유기 치환체가 M-O 결합을 통해 금속 산화물 입자에 연결된다.
- [0067] 임의의 전술된 예시적인 작용화된 금속 산화물 입자에서, R 및/또는 R' 중 하나 이상은 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. R 및/또는 R' 기 상의 적합한 치환체는 비-제한적으로 할로겐, 하이드록실 기, 알킬 기, 시아노 기, 아미노 기, 카보닐 기, 알콕시 기, 티오알콕시 기, 나이트로 기, 카복실산 기, 카복실산 에스터 기, 알켄일 기, 알킬일 기, 아릴 기, 헤테로아릴 기 또는 이들의 조합을 포함한다. 알킬 기 및 알켄일 기에 대한 전형적인 치환체는 비-제한적으로 -F, -OH, -CN 및 -COOH를 포함한다. 아릴 기에 대한 전형적인 치환체는 비-제한적으로 알킬 기, -F, -OH, -CN 및 -COOH를 포함한다.
- [0068] 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 예시적인 작용화된 금속 산화물 입자는, 작용화된 금속 산화물 입자에 공유 결합되어 이러한 금속 산화물 입자의 외부 표면으로부터 연장된 하나 이상의 작용기를 포함하되, 상기 하나 이상의 작용기는 하기 화학식을 포함한다:
- [0069] $-M(R)_x(R')_y$
- [0070] 상기 식에서,
- [0071] M은 금속 또는 반금속이고,
- [0072] R은 각각 독립적으로, (i) 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (ii) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iii) 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (iv) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (v) 폐닐 기, 또는 (vi) 하나 이상의 플루오로 치환체로 치환된 폐닐 기를 포함하고,
- [0073] R'은 각각 독립적으로, (i) 수소, (ii) 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iii) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₁ 내지 C₈ 알킬 기, (iv) 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (v) 하나 이상의 플루오로, 아미노 또는 글리시독시 치환체로 치환된 분지되거나 비분지된 C₂ 내지 C₈ 알켄일 기, (vi) 폐닐 기, 또는 (vii) 하나 이상의 플루오로 치환체로 치환된 폐닐 기를 포함하고,
- [0074] x는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0075] y는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0076] (x+y)는 1, 2 또는 3이다.
- [0077] 하나의 실시양태에서, 유기 치환체가 M-O 결합을 통해 금속 산화물 입자에 연결된다.
- [0078] 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 전형적으로 약 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는다. 본원에서 "평균 입자 크기"라는 용어는, 한 세트의 입자를 내에서 각각의 입자의 최대 치수의 평균을 지칭한다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 약 1.0 내지 약 80 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 다른 예시적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 약 5.0 내지 약 50.0 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0079] 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 전형적으로 약 1.0 내지 약 100 nm 범위의 입자 크기를 갖는다. 본원에서 "입자 크기"라는 용어는, 한 세트의 입자를 내에서 각각의 입자의 최대 치수를 지칭한다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 약 5.0 내지 약 80.0 nm 범위의 입자 크기를 갖는다. 다른 예시적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 약 5.0 내지 약 50.0 nm 범위의 입자 크기를 갖는다.

적인 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 약 5.0 내지 약 50.0 nm 범위의 입자 크기를 갖는다.

[0080] 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 전형적으로 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 약 50 중량% 이하의 양으로 본 발명의 전해질 조성물 중에 존재한다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은 약 1.0 중량% 내지 약 42.5 중량% 범위의 양으로 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자를 포함한다. 다른 예시적인 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은 약 3.0 중량% 내지 약 30.0 중량% 범위의 양으로 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자를 포함한다. 다른 예시적인 실시양태에서, 상기 전해질 조성물은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5.0 중량% 내지 약 12.0 중량% 범위의 양으로 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 중량% 이상 약 50 중량% 이하의 양으로 본 발명의 전해질 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0081] 다수의 시판되는 금속 산화물 입자를, 본 발명에 사용되는 작용화된 금속 산화물 입자를 형성하기 위한 출발 물질로서 사용할 수 있다. 본 발명에서 출발 물질로 사용하기 적합한 시판되는 금속 산화물 입자는 비-제한적으로 더블유 알 그레이스 앤드 캄파니-콘(W. R. Grace & Co.-Conn.)에서 상표명 루독스(LUDOX, 등록상표) TMA 콜로이드성 실리카 입자로 시판되는 콜로이드성 실리카 입자를 포함한다. 다른 콜로이드성 입자는 임의의 금속 산화물, 예를 들어 물질의 분산물을 형성하는 능력에 따라 작용화되거나 작용화되지 않을 수 있는 알루미나 입자, 예컨대 미국 특허 제 4,731,264 호 및 제 6,846,435 호 및 유럽 특허 출원 공개 제 1 757 663 호에 기술된 것들을 포함할 수 있으며, 상기 특허 및 출원의 전체 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0082] 또 다른 예시적인 실시양태에서, 본 발명은, 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이며, 이때 상기 금속 산화물 입자는 상기 전해질 내의 불순물을 포획한다. 상기 전해질 내에서 형성되는 특정 불순물(예컨대, HF, H₂O 등)은 다양한 장치(예컨대, 배터리) 내에서 전해질의 궁극적인 전기 성능에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 이러한 실시양태에서, 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 불순물을 흡착하여, 상기 장치에 개선된 성능(예컨대, 방전율) 및 개선된 사이클 수명을 제공할 수 있다. 예를 들어, 비가역적 용량은 99%, 98%, 97%, 96%, 95%, 94%, 93%, 92%, 91%, 90% 또는 그 이하로 낮아질 수 있다.

2. 이온

[0084] 본 발명의 전해질 조성물은 또한 하나 이상의 이온 쌍을 포함한다. 적합한 이온 쌍은 비-제한적으로 리튬 염, 및 유기 아민과 유기 산의 염을 포함한다. 본 발명의 몇몇 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 전해질 조성물은 리튬 이온을 포함한다.

[0085] 본 발명의 전해질 조성물이 리튬 이온을 포함하는 경우, 상기 리튬 이온은 하나 이상의 리튬 염으로부터 해리될 수 있다. 적합한 리튬 염은 비-제한적으로 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 이미드, 리튬 퍼플루오로설폰이미드(LiTFSI), 리튬 트라이플레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 요오다이드, 리튬 트라이플루오로카보네이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 티오시아네이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 메타이드 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0086] 본 발명의 전해질 조성물이 리튬 이온(또는 리튬 염으로부터 해리된 이온) 이외에 하나 이상의 이온을 포함하는 경우, 이러한 이온은 하나 이상의 비-리튬 염으로부터 해리될 수 있다. 적합한 비-리튬 염은 비-제한적으로 유기 염, 예컨대 미국 특허 출원 공개 제 2009/0021893 호에 개시된 바와 같은 유기 아민을 포함하며, 상기 출원의 전체 내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0087] 전형적으로, 각각의 유형의 이온(예컨대, 리튬 이온)은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 이하의 양으로 본 발명의 전해질 조성물 중에 존재한다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, 각각의 유형의 이온(예컨대, 리튬 이온)은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량% 범위의 양으로 본 발명의 전해질 조성물 중에 존재한다. 다른 예시적인 실시양태에서, 각각의 유형의 이온(예컨대, 리튬 이온)은 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.2 중량% 내지 약 0.5 중량% 범위의 양으로 본 발명의 전해질 조성물 중에 존재한다.

[0088] 다수의 시판되는 염이 본 발명에 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 시판되는 염은 비-제한적으로 노볼라이트 테크놀로지스(인디펜던스 오하이오)[Novolyte Technologies (Independence Ohio)]로부터 푸롤라이트(Purolyte, 등록상표)라는 상표명으로 시판되는 리튬 및 비-리튬 염을 포함한다.

3. 용매

[0090]

본 발명의 전해질 조성물은 또한 하나 이상의 용매를 포함한다. 상기 용매는 비-수성, 비양성자성 및 극성 유기 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 용매는 카보네이트, 카복실레이트, 에터, 락톤, 설폰, 포스페이트 및 나이트릴을 포함할 수 있다. 적합한 용매는 비-제한적으로 에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 이온성 액체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에서 유용한 카보네이트 용매는 비-제한적으로 환형 카보네이트, 예컨대 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트; 및 선형 카보네이트, 예컨대 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 다이(2,2,2-트라이플루오로에틸) 카보네이트, 다이프로필 카보네이트, 다이부틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 2,2,2-트라이플루오로에틸 메틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트 및 2,2,2-트라이플루오로에틸 프로필 카보네이트를 포함한다. 유용한 카복실레이트 용매는 비-제한적으로 메틸 포메이트, 에틸 포메이트, 프로필 포메이트, 부틸 포메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 프로필 부티레이트 및 부틸 부티레이트를 포함한다. 유용한 에터는 비-제한적으로 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 1,3-다이옥솔란, 1,4-다이옥산, 1,2-다이에톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 1,2-다이부톡시에탄, 메틸 노나플루오로부틸 에터 및 에틸 노나플루오로부틸 에터를 포함한다. 유용한 락تون은 비-제한적으로 γ-부티로락تون, 2-메틸-γ-부티로락تون, 3-메틸-γ-부티로락تون, 4-메틸-γ-부티로락تون, β-프로피오락تون 및 δ-발레로락تون을 포함한다. 유용한 포스페이트는 비-제한적으로 트라이메틸 포스페이트, 트라이에틸 포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸) 포스페이트, 트라이프로필 포스페이트, 트라이아이소프로필 포스페이트, 트라이부틸 포스페이트, 트라이헥실 포스페이트, 트라이페닐 포스페이트, 트라이톨릴 포스페이트, 메틸 에틸렌 포스페이트 및 에틸 에틸렌 포스페이트를 포함한다. 유용한 설폰은 비-제한적으로 비-불화된 설폰, 예컨대 다이메틸 설폰, 에틸 메틸 설폰; 부분적으로 불화된 설폰, 예컨대 메틸 트라이플루오로메틸 설폰, 에틸 트라이플루오로메틸 설폰, 메틸 펜타플루오로에틸 설폰, 에틸 펜타플루오로에틸 설폰; 및 완전히 불화된 설폰, 예컨대 다이(트라이플루오로메틸) 설폰, 다이(펜타플루오로에틸) 설폰, 트라이플루오로메틸 펜타플루오로에틸 설폰, 트라이플루오로메틸 노나플루오로부틸 설폰 및 펜타플루오로에틸 노나플루오로부틸 설폰을 포함한다. 유용한 나이트릴은 비-제한적으로 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴 및 부티로나이트릴을 포함한다. 이들 용매 중 2종 이상이 혼합물로 사용될 수 있다. 비-수성이고 비양성자성이면서 상기 염을 용해시킬 수 있는 한, 다른 용매, 예를 들어 N,N-다이메틸 폼아마이드, N,N-다이메틸 아세트아마이드, N,N-다이에틸 아세트아마이드 및 N,N-다이메틸 트라이플루오로아세트아마이드가 사용될 수 있다. 본 발명의 몇몇 예시적인 실시양태에서, 본 발명의 전해질 조성물은 용매들의 혼합물, 예컨대 에틸렌 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 혼합물을 포함한다.

[0091]

본 발명의 전해질 조성물이 용매들의 혼합물을 포함하는 경우, 각각의 용매는 용매의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 약 99 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 용매 A 및 B는 각각 0 중량% 초과 내지 약 99 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있으며, 이때 용매 A의 중량%와 용매 B의 중량%의 합이 용매의 100 중량%가 된다. 전형적으로, 용매 A 및 B가 존재하는 경우, 용매 A 및 B는 각각 약 10.0 중량% 내지 약 90.0 중량% 범위의 양으로 존재하며, 이때 용매 A의 중량%와 용매 B의 중량%의 합이 용매의 100 중량%가 된다. 또한, 용매 A, B 및 C가 존재하는 경우, 용매 A, B 및 C 각각은 전형적으로, 약 10.0 중량% 내지 약 80.0 중량% 범위의 양으로 존재하며, 용매 A의 중량%, 용매 B의 중량% 및 용매 C의 중량%의 합이 용매의 100 중량%가 된다.

[0092]

전형적으로, 상기 하나 이상의 용매는 조합되어, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 40.0 중량% 초과의 양으로 본 발명의 전해질 조성을 중에 존재한다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, 상기 하나 이상의 용매는 조합되어, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50.0 중량% 내지 약 97.0 중량% 범위의 양으로 본 발명의 전해질 조성을 중에 존재한다. 다른 예시적인 실시양태에서, 상기 하나 이상의 용매는 조합되어, 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 88.0 중량% 내지 약 95.0 중량% 범위의 양으로 본 발명의 전해질 조성을 중에 존재한다.

[0093]

다수의 시판되는 용매가 본 발명에 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기 적합한 시판되는 용매는 비-제한적으로 노블라이트 테크놀로지스(인디펜던스 오하이오)로부터 시판되는 푸롤라이트(등록상표) 용매를 포함한다.

[0094]

4. 임의적 첨가제

[0095]

본 발명의 전해질 조성물은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 임의적 첨가제는 미국 특허 출원 공개 제 US20090017386 호에 기재된 것들, 예를 들어 설통(예컨대, 1,3-프로판 설통 및 1,4-부탄 설통) 및 /또는 배터리가 주위 온도보다 높은 온도에서 충방전될 때 전해질 용액의 기체 발생을 방지하거나 감소시키기 위한 산성 무수물(예컨대, 석신산 무수물) 및/또는 배터리의 과다충전을 방지하기 위한 방향족 화합물(예컨대,

바이페닐 및 사이클로헥실벤젠)을 포함하나 이들로 한정되지 않는다.

[0096] B. 전해질 조성물 형태

또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 분산물 형태의 전해질 조성물에 관한 것이다.

[0098] 본 발명의 전해질 조성물은 하기 형태들 중 하나 이상의 형태를 가질 수 있다.

[0099] 1. 액체

[0100] 전형적으로, 본 발명의 전해질 조성물은 액체 매트릭스(예컨대, 하나 이상의 용매) 전체에 각각 독립적으로 분포된 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온을 가진 액체 매트릭스를 포함한다. 일부 예시적 실시양태에서, 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온은 액체 매트릭스(예컨대, 하나 이상의 용매) 전체에 각각 독립적으로 균일하게 분포된다.

[0101] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 이때 상기 전해질 조성물은 상기 작용화된 금속 산화물 입자가 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상의 양으로 존재하는 경우 비-탄성이다. 본 발명의 한 가지 이점은 전해질을 겔화시키지 않으면서(예컨대, 전해질은 비-탄성 상태로 남아있음) 상당한 양의 작용화된 금속 산화물 입자를 전해질에 첨가할 수 있는 능력이다. 예를 들어, 작용화된 금속 산화물 입자는 전해질의 겔화를 야기하지 않으면서 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 또는 30 중량% 이상 내지 약 50 중량% 이하의 양으로 전해질에 존재할 수 있다.

[0102] 또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 분산물 형태의 전해질 조성물에 관한 것이다. 예를 들어, 전해질은 작용화된 금속 산화물 입자와 조합된 경우 침전물이 장기간 동안, 예를 들어 최대 수년 이상의 기간 동안 또는 약 3 내지 약 6년 동안 침전물이 형성되지 않도록 분산될 수 있다(즉, 안정한 분산물). 이것은 장기간 동안 안정한 액체 전해질을 제공한다.

[0103] 또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것으로서, 이때 상기 작용화된 금속 산화물 입자는 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 2 중량% 이하의 양으로 존재한다. 예를 들어, 작용화된 금속 산화물 입자는 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 약 2 중량% 이하, 또는 심지어 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 이것은 실리카를 갖지 않는 전해질 조성물에 비해 개선된 60°C에서의 작동 안정성을 갖는 전해질을 제공한다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 실리카의 표면에 결합된 하이드록실 기는 전해질 성분들의 분해, 예를 들어 LiPF₆의 분해에 대한 공급원을 제공하는 것으로 생각된다.

[0104] 또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자, 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 스캐빈저를 포함하는 전해질 조성물에 관한 것이다. 한 예시적 실시양태에서, 상기 스캐빈저는 전해질의 성능에 부정적인 영향을 미치는 성분들(물, 하이드록사이드, 산, 할로겐화 수소 또는 이들의 조합물을 포함함)을 전해질 조성물로부터 제거한다. 한 예시적 실시양태에서, 스캐빈저는 실라잔, 아마이드, 아민, 포스파이트, 포스파이드, 이들의 유도체 또는 이들의 조합물을 포함하나 이들로 한정되지 않는 전해질 성분들(예컨대, PF₅)의 반응성을 감소시킬 수 있는 하나 이상의 약 염기성 화합물을 포함할 수 있다.

[0105] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 갖는 전해질 조성물을 갖는 배터리에 관한 것으로서, 이때 전해질 중 금속 산화물 입자는 60°C에서 배터리를 사이클링시킬 때 금속 산화물 입자를 갖지 않는 전해질 조성물에 비해 배터리의 방전 용량을 개선시킨다. 또 다른 예시적 실시양태에서, 작용화된 금속 산화물 입자는 금속 산화물 입자를 갖지 않는 전해질 조성물에 비해 4 사이클 후 약 10% 이상, 8 사이클 후 약 20% 이상, 12 사이클 후 약 25% 이상 또는 16 사이클 후 약 30% 이상 배터리 방전 용량을 증가시킨다. 한 예시적 실시양태에서, 작용화된 금속 산화물 입자는 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 약 2 중량% 이하, 또는 심지어 전해질 조성물의 중량을 기준으로 약 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0106] 또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자, 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 스캐빈저를 갖는 전해질 조성물을 갖는 배터리에 관한 것으로서, 이때 상기 전해질 중 하나 이상의 스캐빈저는 스캐빈

저를 갖지 않는 전해질 조성물에 비해 배터리의 전도도 안정성을 증가시킨다. 추가의 예시적 실시양태에서, 상기 스캐빈저는 4 시간 후 약 10% 이상, 8 시간 후 약 20% 이상, 12 시간 후 약 25% 이상 또는 16 시간 후 약 30% 이상으로 배터리의 전도도를 증가시킨다.

[0107] 2. 겔

각각의 성분의 양 및 종류에 따라, 본 발명의 전해질 조성물은 또한 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온이 각각 독립적으로 겔 매트릭스(예컨대, 하나 이상의 용매) 전체에 분포된, 바람직하게는 겔 매트릭스(예컨대, 하나 이상의 용매) 전체에 균일하게 분포된 겔 매트릭스를 포함할 수 있다. 일부 예시적 실시양태에서, 본 발명의 전해질 조성물은, 예를 들어 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자의 총 함량이 전해질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 40 내지 약 50 중량%(또는 그 이상)에 도달된 경우 겔 매트릭스를 포함한다.

[0109] II. 전해질 조성물의 제조 방법

또한, 본 발명은 전해질 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 가지 이점은 전해질 조성물의 제조 방법의 단순성이다. 한 예시적 실시양태에서, 전해질 조성물의 제조 방법은 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 이온을 하나 이상의 용매 전체에 분산시키는 단계를 포함한다. 분산 단계는 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 염(예컨대, 리튬 염)을 하나 이상의 용매에 첨가하는 단계, 및 하나 이상의 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 염을 하나 이상의 용매와 블렌딩하여 하나 이상의 용매 중의 작용화된 금속 산화물 입자의 안정한 분산물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0111] 전형적으로, 본 발명의 전해질 조성물의 제조 방법은 전술된 단계들 이외의 임의의 단계를 필요로 하지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 전해질 조성물의 제조 방법은 임의의 중합 단계, 임의의 가열 또는 냉각 단계, 또는 임의의 다른 조성물 처리 단계(예컨대, UV 방사선, 개시제, 가교-결합제 등에의 노출)를 필요로 하지 않는다.

[0112] 일부 실시양태에서, 전해질 조성물의 제조 방법은 최소량의 물, 전형적으로 약 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40 또는 30 ppm 이하(또는 약 20 ppm 이하, 약 10 ppm 이하, 또는 약 5 ppm 이하)의 물을 함유하는 전해질 조성물을 생성한다.

[0113] 추가의 예시적 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 제 1 용매에 작용화된 금속 산화물 입자를 갖는 분산물을 형성하는 단계, 상기 분산물에 하나 이상의 제 2 용매를 첨가하는 단계, 및 상기 분산물로부터 상기 제 1 용매를 제거하는 단계를 포함하는 전해질 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 상기 제 1 용매는 물, 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 상기 제 2 용매는 배터리에 사용되는 비-수성 용매일 수 있다. 상기 제 1 용매는 종류 등에 의해 제거될 수 있다. 전형적으로, 1000 ppm 미만이 분산물에 남고, 500 ppm, 200 ppm, 100 ppm, 90 ppm, 80 ppm, 70 ppm, 60 ppm, 50 ppm, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm 또는 심지어 10 ppm 미만이 분산물에 남는다.

[0114] III. 적용/용도

[0115] 추가로, 본 발명은 전해질 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 전해질 조성물을 사용하는 방법은 주어진 전해질 조성물을 제품 내로 도입하는 단계를 포함할 수 있다. 한 예시적 실시양태에서, 본 발명의 전해질 조성물의 사용 방법은 (i) 하우징 및 (ii) 하우징 내에 위치한 본원에 기재된 임의의 전해질 조성물을 포함하는 제품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0116] 일부 바람직한 실시양태에서, 상기 제품은 (i) 하우징 및 (ii) 하우징 내에 위치한 본원에 기재된 임의의 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 셀 또는 배터리를 포함한다. 일부 예시적 실시양태에서, 상기 제품은 재충전 가능한 배터리를 포함한다. 다른 예시적 실시양태에서, 비-재충전가능한(즉, 일회용) 배터리를 포함한다. 다른 예시적 실시양태에서, 상기 제품은 커패시터를 포함한다.

[0117] 제품이 전기화학 셀 또는 배터리를 포함하는 경우, 상기 제품은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 하나 이상의 분리막을 추가로 포함할 수 있다. 양극, 음극 및 분리막은 양극, 음극 및 분리막으로 사용하기에 적합한 것으로 공지된 임의의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 적합한 양극은 MnO₂, V₂O₅, CuO, TiS₂, V₆O₁₃, FeS₂, LiNO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{0.33}C_{0.33}Mn_{0.33}O₄, 유기 황 화합물 및 이들의 혼합물을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 적합한 음극은 그라파이트, Li, Li₄Ti₅O₁₂, 전체적으로 음 전하를 가진 중합체, 주석계 유리 산화물 및 이들의 혼합물을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 적합한 분리막은 훈증 실리카를 갖는 미세다공성 중합

체성 필름, 예컨대 미세다공성 폴리(비닐리텐 플루오라이드)(PVDF) 필름, 또는 미세다공성 폴리올레핀 분리막을 포함하나 이들로 한정되지 않는다.

[0118] 일부 예시적 실시양태에서, 전기화학 셀 또는 배터리는 그라파이트 및 LiCoO₂ 전극과 조합되는 본원에 기재된 임의의 전해질 조성물을 포함한다. 다른 예시적 실시양태에서, 전기화학 셀 또는 배터리는 Li 및 LiCoO₂ 전극과 조합되는 본원에 기재된 임의의 전해질 조성물을 포함한다.

[0119] 일부 예시적 실시양태에서, 전기화학 셀 또는 배터리는 본원에 기재된 임의의 양극, 음극 및 분리막 중 하나 이상과 함께 본원에 기재된 임의의 전해질 조성물을 포함한다.

[0120] 또 다른 예시적 실시양태에서, 본 발명은 작용화된 금속 산화물 입자 및 하나 이상의 용매를 포함하는 전해질 조성물을 가진 배터리에 관한 것으로서, 전해질 조성물 내의 금속 산화물 입자는 충/방전 사이클 간의 비가역성과 사이클에 대한 용량 손실을 감소시킨다.

[0121] [실시예]

[0122] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명되고, 이 실시예는 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 대조적으로, 본 명세서를 읽은 후 본 발명의 기술적 사상 및/또는 첨부된 특허청 구범위를 벗어나지 않으면서 당업자에게 그 자체로 암시될 수 있는 다양한 다른 실시양태, 변경 및 이들의 등가 물도 고려될 수 있음이 명확히 이해된다.

[0123] 실시예 1 - 작용화된 금속 산화물 입자의 형성

[0124] 109.3 g의 LUDOX(등록상표) TMA 실리카, 22 g의 탈이온(DI)수 및 56.5 g의 2-프로판올을 500 ml 3-구 자켓 플라스크에 첨가하였다. 상기 플라스크를 수조를 통해 65°C로 가열하고 회전식 진탕기에서 165 RPM으로 진탕하였다. 65°C에서, 11.5 g의 헥사메틸다이실라잔을 적가하였다. 탁한 혼합물을 65°C에서 30분 동안 진탕한 후, 수조의 온도를 70°C로 증가시키고, 혼합물을 1시간 동안 진탕하였다. 이어서, 수조의 온도를 80°C로 증가시키고, 혼합물을 3시간 동안 동안 환류시켰다.

[0125] 상기 혼합물을 설운으로 냉각시킨 후, 애드반텍(Advantec)(일본 소재)으로부터 입수한 131 종이를 사용하여 부호너 깔대기를 통해 여과하였다. 생성된 분말을 물로 세정한 후 120°C에서 진공 오븐 내에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 물질을 분쇄한 후, 분쇄된 물질을 150°C에서 3시간 동안 추가로 건조하였다. 생성된 수율은 입자 크기가 100 nm 미만인 작용화된 콜로이드성 실리카 입자 39.7 g이었다.

[0126] 실시예 2 - 전해질 조성물의 형성

[0127] 헬륨 충전된 글로브 박스 내에서, 실시예 1에서 형성된 작용화된 콜로이드성 실리카 입자(FCSiP)를, 수분 함량이 20 ppm 미만인 1 M LiPF₆ 에틸렌 카보네이트-다이메틸 카보네이트 혼합물 내로 하기 표 1에 기재된 비율로 혼합함으로써 전해질을 제조하였다.

표 1

전해질 조성물

샘플	FCSiP(g)	1 M LiPF ₆ (ml)	FCSiP 중량/부피(%)
1	0	3.0	0
2	0.25	3.0	8.3
3	0.50	3.0	16.6
4	0.75	3.0	25.0
5	1.00	3.0	33.0
6	1.00	2.0	50.0
7	1.00	1.0	100(겔)

[0128]

[0129] 실시예 3 - 전기화학 셀의 형성

[0130] 하기의 표 2에 도시된 양을 사용하여 실험용 블렌더에서 (i) PVDF-HFP(KYNAR FLEX®

2801, 아르케마(Arkema)), (ii) SUPER PTM 카본 블랙(Timcal), (iii) MCMB 25-28 그라파이트(오사카 가스

(Osaka Gas)) 또는 LiCoO₂(세이미(SEIMI) CO22)을 (iv) 아세톤 및 (v) 프로필렌 카보네이트와 함께 혼합하여 리튬-이온 배터리 전극을 제조하였다.

표 2

애노드 및 캐쏘드 조성

전극	SEIMI LiCoO ₂ 또는 MCMB 25-28	PVDF-HFP	SP	PC	아세톤	캐스팅 캡 (밀)	테이프 밀도 (g/in ²)
캐쏘드 (SEIMI LiCoO ₂)	83.3 g	7.1 g	2.3 g	18.1 g	100 g	14	0.142
애노드 그라파이트 (MCMB 25-28)	84.0 g	6.6 g	2.4 g	16.8 g	90 g	10	0.109

[0131]

[0132] 우수한 테이프 균질성 및 전극 재현성을 보장하는 자동화된 닉터-블레이드(doctor-blade) 시스템으로 테이프 캐스팅(tape casting)을 수행하였다. 캐쏘드용 아체슨(Acheson) EB815 처리(내쇼날 스타치(National Starch))로 코팅된 Al 천공 호일 집전 장치 상에서 125°C에서 라미네이트된 1×1.5 in² 전극으로부터 플라스틱 배터리를 조립하였다. 애노드는, PVDF-HFP 코팅의 탄화로 처리된 Cu 그리드 상에 애노드를 라미네이트하였다. 엑손-테클론(Exxon-Teklon) 폴리프로필렌 미세다공성 분리막 상에 전극을 100°C에서 라미네이트하여 완전한 바이셀(bicell)을 조립하였다.

[0133]

프로필렌 카보네이트 가소제의 추출을 위하여 라미네이트된 셀을 에터에 30분 동안 담가둔 후에, 다층 나일론/AI/서린(SURLYN®

) 호일에 패키징하였다. 그 후, 조립체를 120°C의 가열된 진공 챔버에 밤새 두었다. 그 후, 스택을 He 충전된 글로브 박스로 이동시켜 각각의 스택을 전해질로 충전하고 밀봉하였다. 조립된 바이셀은 78.7 mAh(4.06 mAh/cm²)의 이론적 용량을 가졌고, 용량 매칭 비율은 1.1(즉, 부동태 층(SEI) 형성까지 10% 초과된 캐쏘드 용량)이었다.

[0134]

코인-셀을 제조하고, 1 cm² 캐쏘드 디스크, Li 호일 애노드 및 왓맨(Whatman) 유리섬유 분리막을 사용하여 글로브-박스에 밀봉하였다.

[0135]

플라스틱 및 코인-셀을 마코어 시리즈(Maccor Series) 4000 배터리 충방전 사이클링 시험하였다. SI 1287 포텐티오스테트(potentiostat)에 연결된 솔라트론(Solartron) SI 1260 임피던스 분석기를 사용하여 진동수 범위 100 kHz 내지 0.1 Hz에서의 20 mV 진폭 AC 신호로 임피던스 측정을 수행하였다. 임피던스 스펙트럼을, ZView 2™ 소프트웨어(스크립너 어소시에이트(Scribner Associate))를 사용하여 등가 회로로 피팅하였다.

[0136]

Li-LiCoO₂ 코인 셀의 시험 결과

[0137]

실시예 2로부터의 샘플 1, 5, 6 및 7 전해질을 사용하여, 상기에 논의된 바와 같이 하여, 용량이 동일한 4개의 코인 셀을 제조하였다. 고체 젤인 샘플 7을 제외하고, 모든 샘플 전해질은 액체였다. 충전 전의 초기 임피던스 측정은 실리카 함량에 따른 전해질 저항의 증가를 나타내었다. 동일한 속도의 C/2에서 사이클링되는 모든 생성 코인-셀 용량은 실리카 함량에 따라 감소되었다. 더욱 중요하게는, 도 1에 도시된 바와 같이, 전해질 내의 작용화된 콜로이드성 실리카의 첨가로 충전 용량과 방전 용량 사이의 효율이 증가하였으며, 용량 저하가 감소하는 것이 관찰되었다.

[0138]

충전 및 방전 곡선이 겹쳐질 때, 비가역적 감소가 관찰된다. 작용화된 콜로이드성 실리카에 의해 급속하게 진행된 후 안정해지는 부동태 층 형성으로 셀의 초기 용량 손실이 유발되었다. 실리카가 없으면, 이는 더 긴 공정이 되고, 이는 심지어는 안정화되지 않고 점진적으로 셀이 저하되게 하였다. 사이클링 후에, 셀의 전기화학적 임피던스 측정은 도 2에 도시된 바와 같이, 나이퀴스트(Nyquist) 플롯 상에 2개의 반원을 나타내었다. 임피

던스 데이터는 도 2에 삽입하여 나타낸 등가회로로 매우 잘 페팅될 수 있었다. 페팅에 의해, Re(전해질 및 전극/집전체 저항), R1(Li/전해질 계면 저항) 및 R2(캐쏘드 충전 전달 저항) 값들을 추출하였다. 방전된 상태(3.1 V) 및 충전된 상태(3.99 V)에서의 코인-셀의 임피던스 스펙트럼들을 비교함으로써, R1 및 R2 저항의 속성을 확인하였다.

[0139] 도 3에 도시된 바와 같이, 충전의 상태 변화에 의해 스펙트럼의 저-주파수 부분이 영향을 가장 많이 받았다. 이는 블로킹(blocking) 전극으로부터 Li 인터칼레이션(intercalation)을 갖는 비-블로킹 전극으로 전환되는 LiCoO_2 의 전도도의 변화와 일치하였다.

[0140] 사이클링 후, 충전된 상태에서의 코인-셀의 임피던스 나이퀴스트(Nyquist) 플롯은, 도 4에 도시된 바와 같이, 작용화된 콜로이드성 실리카 함량에 영향을 받았다. 페팅된 저항값 Re 및 R1 대 작용화된 콜로이드성 실리카 함량을 플로팅한 것으로부터 2가지의 분명한 경향이 관찰될 수 있다. 작용화된 콜로이드성 실리카 함량에 따라 Re 값이 증가되었고, 이는, 다량의 작용화된 콜로이드성 실리카의 침가로 인한 점도 증가에 의해 유발된 보다 낮은 이온 전도도를 나타낸다. R1은 도 4에 도시된 바와 같이, 작용화된 콜로이드성 실리카에 따라 감소하는 반대의 경향을 나타낸다. R1은 Li/전해질 계면으로 인한 것이기 때문에, 작용화된 콜로이드성 실리카는 Li/전해질 계면 저항에 안정화 효과를 가졌다. Li 침착이 Li 텐드라이트(dendrite)를 일으키고, 이는 이어서 Li 전극의 표면 영역을 증가시켜, 전해질과의 반응성을 증가시키는 것은 공지되어 있다. 또한, Li 텐드라이트는 또한 Li 호일과 단절되거나 불량하게 연결될 수 있고, 이는 Li 애노드 임피던스를 증가시키는 원인이 될 수 있다. 증가된 점성을 갖는 전해질은 텐드라이트 성장의 크기를 제한할 수 있고, 이는 Li/전해질 계면의 보다 낮은 임피던스를 초래한다. 또한, HF 트랩으로서 기능하는 작용화된 콜로이드성 실리카의 불순물 포집 효과는 상기 Li/전해질 계면의 보다 낮은 임피던스를 설명할 수 있다.

그라파이트-LiCoO₂ 플라스틱 셀의 시험 결과

[0142] 상술한 바와 같이 하여, 실시예 2로부터의 샘플 전해질 1 내지 6을 사용하여 6개의 라미네이트된 플라스틱 셀을 제조하였다. 하기 표 3에 도시된 바와 같이, 8.3 및 16.6 중량/부피%의 작용화된 콜로이드성 실리카 함량을 함유한 전해질이 순수한 전해질보다 초기 ESR이 더 낮았다.

표 3

플라스틱 셀의 초기 ESR, Re, R1 및 R2 값

샘플	셀의 초기 ESR ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	6.12	8.45	9.98	6.86
2	5.04	6.22	5.35	12.97
3	5.09	5.45	7.41	6.68
4	6.73	8.52	7.41	10.57
5	9.05	14.86	9.10	19.85
6	9.34	15.2	4.93	17.08

[0143]

[0144] 라곤 충방전 용량 시험을 0.5, 1, 2 및 3C 방전 속도에서 수행하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, 8.3 및 16.6 중량/부피%의 작용화된 콜로이드성 실리카 함량을 함유하는, 가장 낮은 초기 ESR을 갖는 셀이, 순수한 전해질을 갖는 셀보다 속도 용량이 더 우수하였다.

[0145]

도 6에 도시된 바와 같이, 라곤 시험 후의 임피던스 스펙트럼을 충전된 상태에서 취하였다. 상기 데이터를 도 7에 도시된 등가 회로로 페팅하였다.

[0146]

제 1 충전에서의 셀의 비가역적 용량 대 샘플 전해질 중의 작용화된 콜로이드성 실리카 함량을 도 8에 도시된 바와 같이 플로팅하였다. 샘플 3(즉, 전해질 중의 16.6 중량/부피%의 작용화된 콜로이드성 실리카)에서 최소값이 발견되었는데, 이는 12.9%에서 7.1%로 감소되었다. H_2O 및 HF 불순물 감소는 Li-이온 배터리의 제 1 충전 사이클 중의 비가역성의 원인이기 때문에, 상기 데이터는, 작용화된 콜로이드성 실리카의 적절한 양이 이러한

불순물을 포집하여 제 1 사이클 중에 관찰되는 더 낮은 비가역적 용량을 유발하는 데 유익함을 제시하였다.

[0147] 사이클링 후 셀의 EIS 나이퀴스트 플롯은, 도 9에 도시된 바와 같이, 샘플 전해질 2(즉, 전해질 중의 8.3 중량/부피%의 작용화된 콜로이드성 실리카)를 함유한 셀이 가장 낮은 임피던스를 갖는다는 것을 확인해 주었다.

종합적 시험 결과

[0149] Li-LiCoO₂ 코인-셀 및 그라파이트-LiCoO₂ 플라스틱 셀 둘 다, EC-DMC, LiPF₆ 1M 액체 전해질에 나노 크기의 작용화된 콜로이드성 실리카의 첨가가 상당이 이로운 영향을 미친다는 것을 입증하였다. Li 금속을 갖는 코인-셀의 경우, 충/방전 사이클 간의 비가역성 및 사이클에 대한 용량 손실이 감소하였다. Li/전해질 계면의 임피던스 또한 감소하였다. Li-이온 셀의 경우, 전해질 중의 16.6 중량/부피%의 작용화된 콜로이드성 실리카에 따라 초기 ESR 및 제 1 충전 비가역적 용량의 감소가 일어났다. 방전 속도 능력이 향상되고, 25°C 및 60°C에서 C/2 속도 사이클링에서 용량 저하를 나타내었다. 이러한 효과는, SEI 화학의 영향뿐 아니라, 작용화된 콜로이드성 실리카 나노입자가 전극의 표면에 접근할 수 있기 때문에, 작용화된 콜로이드성 실리카에 의한 H₂O 및 HF 불순물의 포집 효과 때문이라고 여겨진다.

[0150] 적어도 일부 전해질에 작용화된 콜로이드성 실리카를 첨가하는 것은 제 1 충전에서의 비가역적 용량을 감소시키고, 배터리 안정성(특히, 승온에서)을 향상시킨다. Si-F 결합의 형성이 HF 포집제로서의 그의 역할을 설명할 수 있다. 예상외로, 작용화된 콜로이드성 실리카의 양이 16.6 중량/부피% 이하인 Li-이온 셀의 경우(즉, 샘플 3)에, 이러한 이로운 효과는 속도 능력의 손실을 수반하지 않았다.

실시예 4 - 전해질에 8%의 작용화된 콜로이드성 실리카를 함유하는 그라파이트/LiCoO₂ 플라스틱 셀의 고온 사이클링 결과

[0152] 2개의 그라파이트/LiCoO₂ 셀을 실시예 3에서와 같이 조립하였다. 하나의 셀(샘플 7)은 새 전해질(EC/DMC 중의 1M LiPF₆)을 포함하였고, 다른 셀(샘플 8)은 8 중량%의 콜로이드성 실리카 분산물을 전해질에 첨가한 것이었다. 도 10은 두 셀의 C/2 사이클링을 비교한 것을 나타낸다. 25°C에서 두 셀은 유사한 성능을 보였으나, 일단 온도가 60°C로 올라가면, 8 중량%의 실리카를 함유한 셀이 빠르게 분해된다. 이는 다량의 실리카가 고온에서 LiPF₆ 전해질을 분해하는 것과 일치한다.

실시예 5 - 0.2%의 작용화된 콜로이드성 실리카를 함유하는 그라파이트/LiCoO₂ 플라스틱 셀의 고온 사이클링 결과

[0154] 2개의 그라파이트/LiCoO₂ 셀을 실시예 3에서와 같이 조립하였다. 하나의 셀(샘플 9)은 새 전해질(EC/DMC 중의 1M LiPF₆)을 포함하였고, 다른 셀(샘플 10)은 0.2 중량%의 콜로이드성 실리카 분산물을 전해질에 첨가한 것이었다. 도 11은 두 셀의 C/2 사이클링을 비교한 것을 도시하였다. 25°C에서는 성능이 유사함을 분명히 알 수 있다. 그러나, 60°C에서는, 실리카-함유 셀이 분해가 낮음을 보인다.

실시예 6 - 스캐빈저의 효과

[0156] 3개의 전해질 조성물을 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 제 1 전해질 조성물(샘플 11)에서는, EC/DMC 중의 1M LiPF₆을 단독으로 60°C로 가열하고, 전도도를 시간에 대해 모니터링하였다. 제 2 전해질 조성물(샘플 12)에서는, EC/DMC 중의 1M LiPF₆을 4 중량%의 콜로이드성 실리카와 혼합한 후에, 60°C로 가열하고, 전도도를 시간에 대해 모니터링하였다. 제 3 전해질 조성물(샘플 13)에서는, EC/DMC 중의 1M LiPF₆, 5% HMDS(헥사메틸다이실라잔)로 처리한 4 중량%의 콜로이드성 실리카와 혼합한 후에, 60°C로 가열하고, 전도도를 시간에 대해 모니터링하였다. 도 12는 그 결과를 도시한다. LiPF₆의 분해, 특히 실리카의 첨가(샘플 12)로 인한 LiPF₆의 분해를 보여주는 시간에 따른 전도도의 감소를 관찰할 수 있다. 그러나, 5%의 HMDS(헥사메틸다이실라잔)를 실리카 분산물(샘플 13)에 첨가하는 경우, 새 전해질(샘플 11)과 유사하게 전도도가 안정화된다. 이는, 스캐빈저를 실리카와 조합하여 배터리 전해질에 첨가하여 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다.

[0157] 제한된 수의 실시양태를 사용하여 본 발명을 기술하였지만, 이러한 특정 실시양태가, 본원에서 다르게 기술되고 청구되는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 의도되지는 않는다. 당해 분야의 숙련자가 본원의 예시적 실시양태 및 설명을 검토할 때 추가의 변형, 균등물 및 변화가 가능함은 명백할 것이다. 달리 명시되지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서 모든 부 및 %는 중량에 대한 것이다. 또한, 명세서 또는 특허청구범위에 기

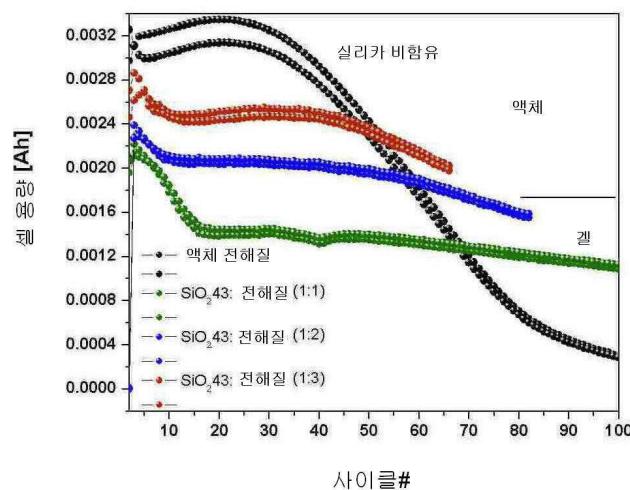
재된, 특성, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 %의 특정 세트를 나타내는 임의의 수치 범위는, 상기 기재된 임의의 범위에 들어가는 임의의 하위세트 수치들을 비롯한 상기 범위 내에 속하는 모든 수치를 본원에 문언적으로 참고로 명시하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 하한값(R_L) 및 상한값(R_U)을 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 상기 범위 내의 모든 수치 R 이 구체적으로 개시된다. 특히, 상기 범위 내의 수치 R 은 구체적으로 다음과 같이 개시된다:

[0158] $R = R_L + k(R_U - R_L)$

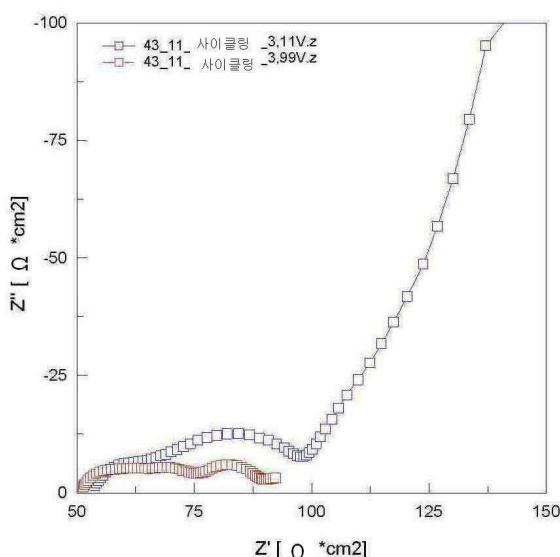
[0159] 상기 식에서, k 는 1% 내지 100%의 범위의 1%씩 증분되는 변수이며, 예를 들어 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 또한, 임의의 2개의 R (상기 계산되는 바와 같음) 값으로 제시되는 임의의 수치 범위 또한 구체적으로 개시된다. 전술된 명세서 내용 및 첨부 도면으로부터, 본원에 제시되고 기술된 것 이외의 본 발명의 임의의 변형이 당 분야의 숙련가에게 명백해질 것이다. 이러한 변형도 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 드는 것으로 의도된다. 본원에 인용된 모든 문현은 전체가 참고로서 인용된다.

도면

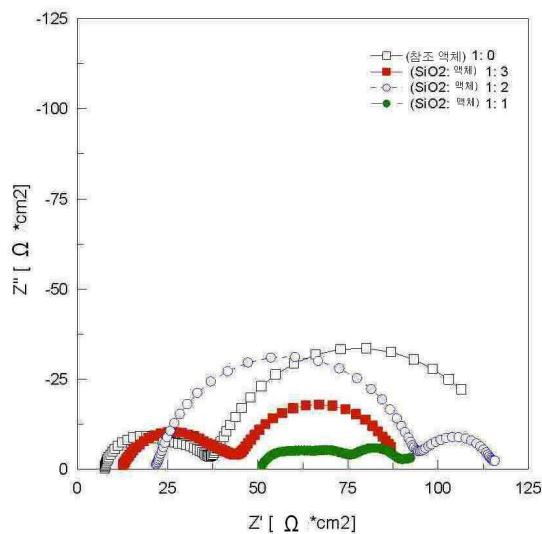
도면1



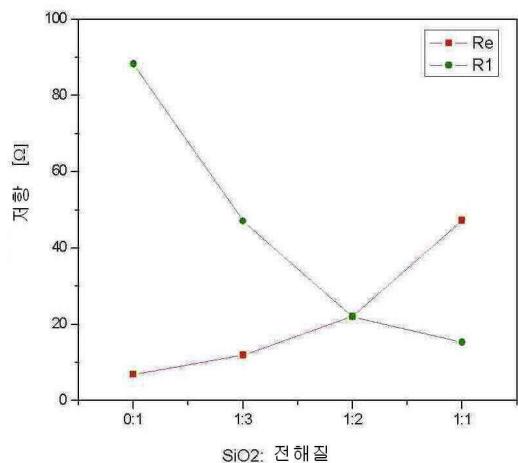
도면2



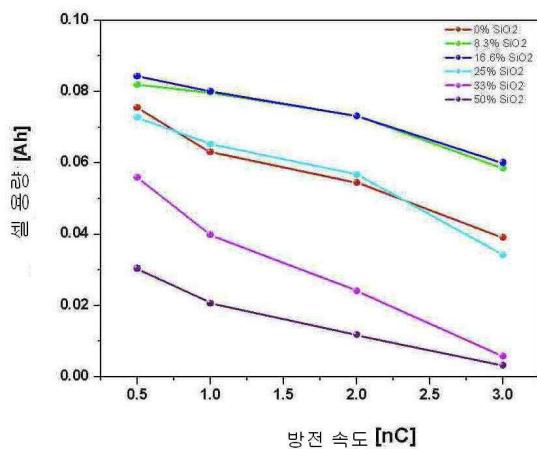
도면3



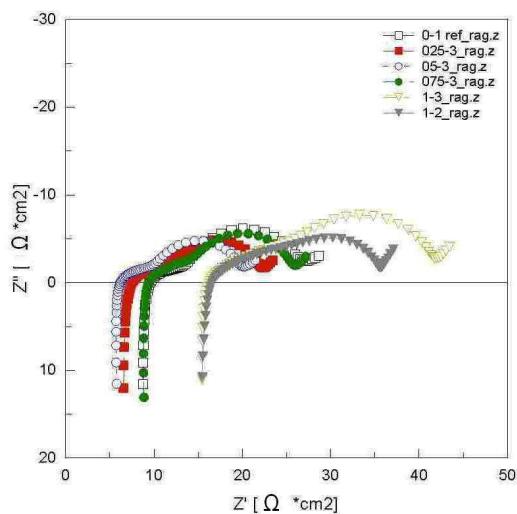
도면4



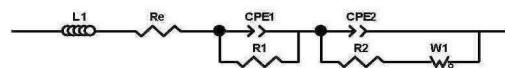
도면5



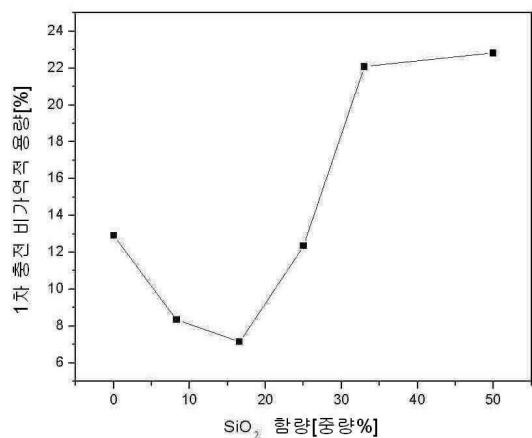
도면6



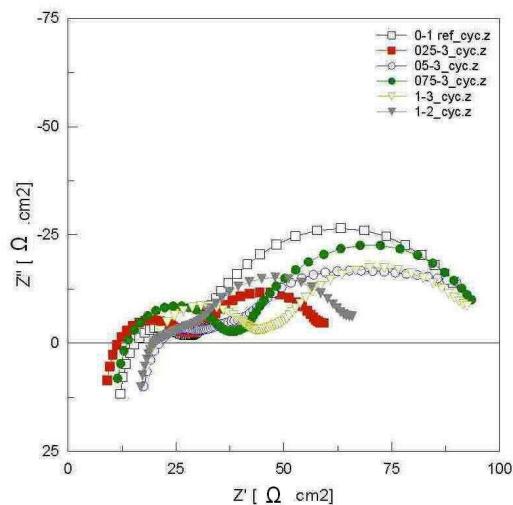
도면7



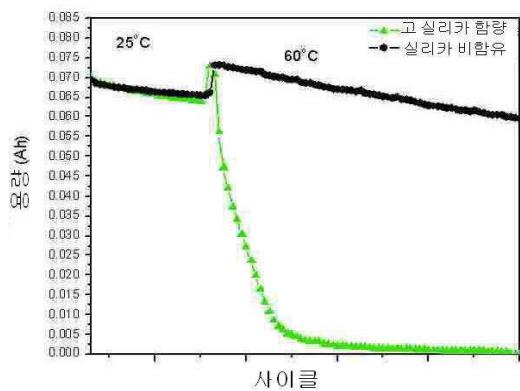
도면8



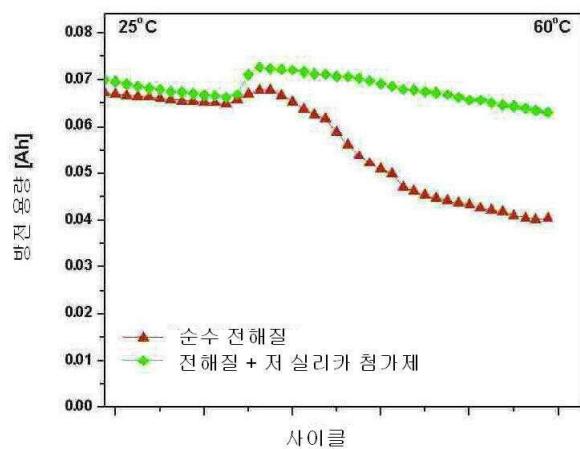
도면9



도면10



도면11



도면12

