(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월30일
(11) 등록번호 10-2247370
(24) 등록일자 2021년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7018053(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년11월27일
심사청구일자 2020년06월22일
(85) 번역문제출일자 2020년06월22일
(65) 공개번호 10-2020-0077619
(43) 공개일자 2020년06월30일
(62) 원출원 특허 10-2015-7018567
원출원일자(국제) 2013년11월27일
심사청구일자 2018년09월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/072174
(87) 국제공개번호 WO 2014/099314
국제공개일자 2014년06월26일
(30) 우선권주장
61/738,275 2012년12월17일 미국(US)
13/797,281 2013년03월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005197175 A*
JP2010067435 A
JP2011204695 A
KR1020110033640 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시온 파워 코퍼레이션
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900 이.
(72) 발명자
리아오 자오후이
미국 아리조나주 85743 투산 웨스트 코스믹 스카이 드라이브 7504
스코르딜리스-켈리 카리클레아
미국 아리조나주 85749 투산 이스트 윌파이어 드라이브 10541
미카일릭 유리
미국 아리조나주 85748 투산 이스트 코빙턴 스트리트 10255
(74) 대리인
제일특허법인(유)

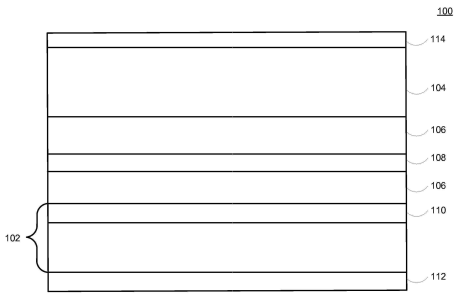
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 **리튬-이온 전기화학 전지, 그의 구성요소, 및 그의 제조 및 사용 방법**

(57) 요 약

하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함하는 전기화학 전지가 개시되어 있다. 하나 이상의 질소-함유 화합물은 상기 전기화학 전지의 애노드 구조체, 캐쏘드 구조체, 전해질 및/또는 분리막 부분을 형성하거나, 이들에 포함될 수 있다. 또한, 상기 전기화학 전지를 포함하는 배터리도 개시되어 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 산화물을 포함하는 캐쏘드;

리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 애노드 활성 물질로서 포함하고, 활성 표면을 갖는 애노드;

상기 캐쏘드 및 애노드와 전기화학적으로 소통하는 전해질; 및

상기 전해질 중에서 1% 미만으로 용해성인 질소-함유 물질

을 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 전기화학 전지는 상기 전기화학 전지의 적어도 충전 및/또는 방전 사이클 동안 압력을 가하도록 구성되고 배열되는,

전기화학 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 $LiCoO_2$, $LiCo_xNi_{(1-x)}O_2$(여기에서, x는 0.05 내지 0.8임), $LiCo_xNi_yMn_{(1-x-y)}O_2$ 및 $LiMn_2O_4$ 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 캐쏘드가 $LiCo_xNi_{(1-x)}O_2$(여기에서, x는 0.05 내지 0.8임)를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 캐쏘드가 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 및 $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐쏘드가 집전체를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 상기 집전체 상에 코팅되는, 전기화학 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 애노드가 기판 상에 진공-침착된 리튬을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 기판에 부착된 집전체를 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 전해질이 리튬 헥사플루오로포스페이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전해질이 액체 용매 및 N-O 화합물을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 전해질이 30% 내지 90%의 용매, 0.1% 내지 10%의 질소-함유 첨가제, 1% 내지 20%의 질소-함유 물질, 및 20% 이하의 염을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 12

리튬을 기판 상에 침착시키는 단계;

상기 리튬 위에 놓이는 분리막을 제공하는 단계;

상기 분리막 위에 놓이는 금속 산화물 캐쏘드를 제공하는 단계;

전해질을 제공하는 단계;

상기 전해질 중에서 1% 미만으로 용해성인 질소-함유 물질을 제공하는 단계; 및

전기화학 전지를 압력 하에서 충전 및 방전 사이클링하는 단계

를 포함하는, 전기화학 전지의 형성 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 전기화학 전지 주위에 파우치를 제공하는 단계 및 상기 파우치를 진공 밀봉하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 침착 단계가 진공 침착을 포함하는, 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

금속 산화물을 집전체 상에 코팅하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 일반적으로 리튬-이온 전기화학 전지 및 리튬-이온 전기화학 전지 구성요소에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 질소-함유 화합물을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지, 이들의 구성요소, 전기화학 전지를 포함하는 배터리, 및 배터리, 전기화학 전지 및 구성요소를 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0003] 본원은 2012년 12월 17일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/738,275 호에 대해 우선권을 주장하는 미국 특허

원 제 13/797,281 호(출원일: 2013년 3월 12일)에 기초한 우선권을 주장하며, 이들 출원은 본원의 개시내용과 충돌하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된다.

배 경 기 술

[0004] 비교적 높은 에너지 밀도 및 사용되지 않을 때 시간에 따른 느린 전하 상실 때문에, 전형적인 재충전 가능한 배터리에 비해, 리튬-이온 배터리는 가전제품에서의 사용, 및 방위, 항공우주 및 자동차(예를 들어, 전기 차 및 하이브리드 차)를 비롯한 다른 용도에 점점 더 일반적으로 되어가고 있다. 리튬-이온 배터리가 다양한 용도에서 비교적 우수하게 작용하기는 하지만, 특히 리튬이 애노드 물질로서 사용되는 경우 배터리가 방전 및 재충전됨에 따라 배터리가 단축된 수명 및 감소된 사이클 효율을 나타낼 수 있다.

[0005] 리튬-이온 배터리는 일반적으로 하나 이상의 전기화학 전지를 포함하고, 이 때 각 전기화학 전지는 애노드, 캐쏘드, 전해질 및 애노드와 캐쏘드 사이의 분리막을 포함한다. 배터리의 방전 동안, 리튬 이온은 전기화학 전지의 애노드로부터 캐쏘드로, 또한 전해질 및 분리막을 통해 전류를 운반한다. 배터리를 재충전하기 위하여, 충분한 바이어스의 외부 전원을 배터리에 인가하여 리튬 이온이 반대 방향으로, 즉 캐쏘드로부터 애노드로 흘러서 애노드 상에 재침착되도록 한다.

[0006] 리튬-이온 전기화학 전지는 애노드로서 탄소 같은 다양한 물질을 사용할 수 있다. 그러나, 리튬 금속은 예컨대 리튬 층간삽입된 탄소 애노드 같은 애노드(여기에서는, 전기 불활성 물질의 존재가 애노드의 중량 및 부피를 증가시킴으로써 전지의 에너지 밀도를 감소시킴)에 비해 극히 경량 및 높은 에너지 밀도 때문에 전기화학 전지의 애노드로서 사용하는데 특히 매력적일 수 있다. 이들 특징은 휴대전화 및 랩탑 컴퓨터 같은 휴대용 전자 장치뿐만 아니라 경량이 중요한 전기 차량, 군수 및 우주항공 용도의 배터리에 매우 바람직하다.

[0007] 불행하게도, 리튬 금속이 리튬-이온 배터리에서 애노드로서 사용되는 경우, 전지의 반복된 충전 및 방전 후 미분된 고표면적 리튬의 점진적인 형성이 애노드 표면에서 발생할 수 있다. 고표면적 리튬은 매우 반응성이고, 전해질 성분과 반응하거나 벌크 애노드 물질로부터 전기적으로 단리되는데, 이는 리튬-이온 전기화학 전지의 사이클 효율 및 수명에 유해하게 영향을 끼칠 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 리튬 애노드를 갖는 개선된 리튬-이온 전지, 전지의 구성요소, 전지를 포함하는 배터리, 및 전지를 제조 및 사용하는 방법이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 일반적으로 리튬-이온 전기화학 전지 및 배터리, 더욱 구체적으로는 리튬 애노드, 캐쏘드, 전해질, 및 가용성, 비교적 또는 실질적으로 부동성, 또는 실질적으로 불용성일 수 있는 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지, 이들의 구성요소, 및 이러한 전지를 포함하는 배터리에 관한 것이다. 놀랍고도 예기치 못하게도, 리튬-이온 전기화학 전지로의 질소-함유 화합물의 첨가는 방전 및 충전 후 애노드 형태를 개선하고, 리튬-이온 전기화학 전지 및 배터리의 사이클 효율 및 수명을 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

[0010] 본 발명의 다양한 실시양태에 따라, 리튬-이온 전기화학 전지는 리튬 함유 애노드, 캐쏘드(예를 들어, 금속 산화물 포함), 분리막, 전해질, 및 초기에 애노드, 캐쏘드, 분리막 및/또는 전해질중 하나 이상의 부분을 형성할 수 있는 하나 이상의 질소-함유 화합물, 예컨대 가용성, 실질적으로 부동성 및/또는 실질적으로 불용성인 질소-함유 화합물을 포함한다. 전기화학 전지의 작동 또는 사이클링 동안, 질소-함유 화합물은 리튬 애노드 상에 균일한 이온-전도성 표면 층을 형성할 수 있다. 이온-전도성 표면의 형성은 애노드 상에서의 덴드라이트 형성 및 고표면적 리튬의 성장을 억제함으로써 전지의 충전 동안 애노드 상에서의 리튬의 균일한 침착을 용이하게 하는 것으로 생각된다.

[0011] 실시양태의 다양한 양태에 따라, 질소-함유 화합물은 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 니트로 화합물, 및 아민, 니트레이트, 니트라이트 또는 니트로 작용기로 작용화된 중합체 같은 다른 N-O 및 아민 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 실시양태의 다른 양태에 따라, 질소-함유 화합물(들)은 주로 전지의 특정 구역(예를 들어, 애노드/전해질 계면)으로 한정 또는 제한된다. 질소-함유 화합물(들)의 이동성을 제한하는 것이 유리할 수 있는데, 왜냐하면 비교적 소량의 질소-함유 화합물을 사용하여

그렇지 않은 경우에 야기될 수 있는 임의의 기체 생성을 완화시키면서 목적하는 결과(예를 들어, 증가된 사이클 효율 및 사이클 수명)를 달성할 수 있기 때문이다.

[0012] 본 발명의 다양한 실시양태의 예시적인 양태에 따른 전기화학 전지는 전해질; 리튬 및 임의적으로는 결합제(들), 코팅(들) 및/또는 층(들)을 함유하는 애노드(이 애노드는 본원에 기재된 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함함); 금속 산화물을 포함하는 캐쏘드 및 분리막을 포함한다. 애노드는 질소-함유 화합물을 포함하는 결합제 및/또는 질소-함유 화합물을 포함하는 중합체 층을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 추가적인 실시양태에 따라, 전기화학 전지는 상기 기재된 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함하는 전해질(예컨대, 액체, 고체 또는 겔), 리튬을 함유하는 애노드, 금속 산화물을 함유하는 캐쏘드 및 분리막을 포함한다.

[0014] 본 발명의 추가적인 실시양태에 따라, 전기화학 전지와 함께 사용하기 위한 캐쏘드는 리튬화된 금속 산화물 및 본원에 기재되는 질소-함유 화합물을 포함한다. 캐쏘드는 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함하는 결합제를 포함할 수 있거나, 또는 캐쏘드는 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함하는 하나 이상의 중합체 층을 포함할 수 있다.

[0015] 또다른 추가적인 실시양태에 따라, 배터리는 하나 이상의 리튬-이온 전기화학 전지를 포함하고, 이 때 하나 이상의 전지는 리튬 애노드, 금속 산화물 캐쏘드, 전해질 및 분리막을 포함하고, 애노드, 캐쏘드, 전해질 및 분리막중 하나 이상은 질소-함유 화합물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 본 발명의 예시적인 실시양태를 첨부된 도면과 연관시켜 기재한다.

도 1은 본 발명의 예시적인 실시양태에 따라 질소-함유 화합물을 포함하는 전기화학 전지를 도시한다.

도 2는 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따른 애노드를 도시한다.

도 3은 본 발명의 다양한 추가적인 예시적인 실시양태에 따른 애노드를 도시한다.

도 4는 전기화학 전지의 사이클 수명의 함수로서의 방전 용량을 도시한다.

도 5는 전기화학 전지의 사이클 수명의 함수로서의 재충전 비를 도시한다.

도 6은 리튬 애노드의 SEM 이미지를 도시한다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시양태에 따른 전지의 사이클의 함수로서의 방전 용량을 도시한다.

도 8은 본 발명의 예시적인 실시양태에 따른 전지의 사이클의 함수로서의 재충전 비를 도시한다.

도 9는 본 발명의 예시적인 실시양태에 따른 전지의 사이클의 함수로서의 방전 용량을 도시한다.

도면이 반드시 축척대로 도시된 것은 아님을 알 것이다. 예를 들면, 도면의 요소중 일부의 치수는 도시된 본 발명의 실시양태를 더 잘 이해하는데 도움을 주기 위하여 다른 요소에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 아래에 제공되는 본 발명의 예시적인 실시양태의 기재는 예시일 뿐이고 예시 목적만 의도되며, 하기 상세한 설명은 본원에 개시된 본 발명의 영역을 한정하고자 하지 않는다.

[0018] 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태는 특히 자동차, 의료용 장치, 휴대용 전자제품, 항공기, 군수 및 우주항공을 비롯한 다양한 용도에 적합한, 개선된 리튬-이온 전기화학 전지 및 이들의 구성요소를 제공한다. 예시적인 실시양태에 따른 예시적인 리튬-이온 전기화학 전지는 전형적인 리튬-애노드, 리튬-이온 전지에 비해 사이클 효율을 증가시키고 사이클 수명을 증가시키기 위하여 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함한다. 증가된 사이클 효율 및 사이클 수명은 개선된 리튬 애노드 형태(이는 그렇지 않은 경우에 전기화학 전지의 방전 및 충전 후 악화될 수 있음)로부터 야기되는 것으로 생각된다.

[0019] 도 1은 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따른 질소-함유 화합물을 포함하는 전기화학 전지(100)를 도시한다. 전지(100)는 캐쏘드(102)[임의적으로 캐쏘드 코팅 또는 층(110)을 포함함], 애노드(104), 전해질(106), 분리막(108)을 포함하고, 임의적으로는 집전체(112, 114)를 포함한다.

[0020] 캐쏘드(102)는 활성 물질을 포함한다. 본원에 기재되는 캐쏘드(102) 및 전기화학 전지에 사용하기에 적합한 캐쏘드 활성 물질은 $LiCoO_2$, $LiCo_xNi_{(1-x)}O_2$[여기에서, x는 약 0.05 내지 0.8임, 예컨대 $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$], $LiCo_xNi_yMn_{(1-x-y)}$(예를 들어, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 또는 $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$), $LiMn_2O_4$ 및 이들의 조합 같은 금속 산화물을 포함한다. 아래에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 캐쏘드(102) 또는 층(110)은 추가로 하나 이상의 질소-함유 물질을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따른 "질소-함유 물질"은 N-O(예컨대, 니트로) 및/또는 아민 작용기를 포함하는 화합물을 포함한다. 이들 실시양태의 다양한 예시적인 양태에 따라, 하나 이상의 질소-함유 화합물은 하나 이상의 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 니트로 화합물, 아민, 및 단량체, 올리고머 및/또는 폴리에틸렌 이민, 폴리포스파젠, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리아닐린; 폴리아크릴아미드, 폴리알릴아미드 및 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드 등과 같은 고분자 전해질(예를 들어, 작용기로서 니트로 지방족 부분 및 아민기를 가짐)로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체를 비롯한 다른 화합물을 포함한다.

[0022] 사용될 수 있는 무기 니트레이트의 예는 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산칼슘, 질산세슘, 질산바륨 및 질산암모늄을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 사용될 수 있는 유기 니트레이트의 예는 피리딘 니트레이트, 구아니딘 니트레이트 및 다이알킬 이미다졸륨 니트레이트를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 구체적인 예로서, 질소-함유 화합물로서 사용하기 위한 니트레이트는 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산칼슘, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 피리딘 니트레이트 및 다이알킬 이미다졸륨 니트레이트, 예를 들어 질산리튬, 피리딘 니트레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0023] 사용될 수 있는 무기 니트라이트의 예는 아질산리튬, 아질산나트륨, 아질산칼륨, 아질산칼슘, 아질산세슘, 아질산바륨 및 아질산암모늄을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 사용될 수 있는 유기 니트라이트의 예는 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트 및 옥틸 니트라이트를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 구체적인 예로서, 질소-함유 화합물로서 사용하기 위한 니트라이트는 아질산리튬, 아질산나트륨, 아질산칼륨, 아질산칼슘, 아질산세슘, 아질산바륨, 아질산암모늄 및 에틸 니트라이트, 예컨대 아질산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0024] 사용될 수 있는 니트로 화합물의 예는 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 다이니트로벤젠, 니트로톨루엔, 다이니트로톨루엔, 니트로피리딘, 다이니트포피리딘을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.

[0025] 사용될 수 있는 다른 유기 N-O 화합물의 예는 피리딘 n-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리딘 N-옥실(TEMPO)을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.

[0026] 다양한 예시적인 실시양태에 따라 사용하기 위한 중합체 및 고분자 전해질은 예를 들어 니트로 작용기가 단량체, 올리고머 및/또는 중합체 내로 혼입되도록 질산 및 방향족 기를 갖는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 사용한 직접적인 질화 반응에 의해 합성될 수 있다. 예시적인 고분자 전해질에 적합한 예시적인 단량체, 올리고머 및/또는 중합체는 폴리스티렌, 폴리설폰 같은 폴리아릴렌, 폴리에터 케톤, 폴리페닐렌 등을 포함한다.

[0027] 질소-함유 물질은 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 니트로 화합물, 아민 및 상기 기재된 다른 화합물 같은 가용성 화합물일 수 있다. 또는, 질소-함유 물질은 전해질에서 실질적으로 불용성인 화합물일 수 있다. 본원에 사용되는 "실질적으로 불용성"은 전해질중 화합물의 1% 미만 또는 0.5% 미만의 용해도를 의미하며, 본원에 기재되는 모든 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 또는 질량 백분율이다.

[0028] 실질적으로 불용성인 화합물은 예를 들어 불용성 양이온, 단량체, 올리고머, 또는 폴리스티렌 또는 셀룰로즈 같은 중합체를 질소-함유 화합물에 부착시켜 폴리니트로스티렌 또는 니트로셀룰로즈를 제조함으로써 형성될 수 있다. 이러한 실질적으로 불용성인 화합물중 하나는 옥틸 니트레이트이다. 추가로 또는 다르게는, K, Mg, Ca, Sr, Al의 염, 방향족 탄화수소, 또는 부틸 에터 같은 에터 등의 화합물을 전해질에 첨가하여, 그렇지 않은 경우에는 가용성 또는 이동성인 질소-함유 물질이 전해질에서 실질적으로 불용성 및/또는 실질적으로 부동성이 되도록, 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 유기 니트로 화합물 등과 같은 질소-함유 화합물의 용해도를 감소시킬 수 있다.

[0029] 질소-함유 물질의 이동성 및/또는 용해도를 감소시켜 실질적으로 불용성인 질소-함유 화합물을 형성시키는 다른 접근법은 N-O(예컨대, 니트로) 및/또는 아민 작용기를 예컨대 약 8 내지 약 25개의 탄소 원자를 갖는 긴 탄소

쇄에 부착시켜 전해질 용액에 대면하는 활성 기(예를 들어, 니트레이트)를 갖는 미셀형 구조체를 형성시킴을 포함한다.

[0030] 다시 도 1을 언급하면, 금속 산화물에 덧붙여, 캐쏘드(102)는 결합제, 전해질 및/또는 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라, 금속 산화물, 결합제, 전해질 및/또는 전도성 첨가제는 작용화되고(예를 들어, 니트로 또는 아민 작용기로), 질소-함유 화합물이다.

[0031] 캐쏘드(102)는 하나 이상의 전도성 충전제를 포함하여 향상된 전기 전도율을 제공할 수 있다. 전도성 충전제는 물질의 전기-전도 특성을 증가시킬 수 있고, 예를 들어 카본 블랙[예컨대, 불칸(Vulcan) XC72R 카본 블랙, 프린텍스(Printex) XE2 또는 아크조 노벨 켓젠(Akzo Nobel Ketjen) EC-600 JD], 흑연 섬유, 흑연 소섬유, 흑연 분말[예컨대, 플루카(Fluka) #50870], 활성탄 섬유, 탄소 직물, 활성화되지 않은 탄소 나노섬유 같은 전도성 탄소를 포함할 수 있다. 전도성 충전제의 다른 비한정적인 예는 금속 코팅된 유리 입자, 금속 입자, 금속 섬유, 나노입자, 나노튜브, 나노와이어, 금속 박편, 금속 분말, 금속 섬유 및 금속 메쉬를 포함한다. 일부 실시양태에서, 전도성 충전제는 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 전기 활성 전도성 중합체의 예는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜 및 폴리아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기 활성 및 전기 전도성 중합체를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 당 업자에게 공지되어 있는 다른 전도성 물질을 또한 전도성 충전제로서 사용할 수 있다. 존재하는 경우 전도성 충전제의 양은 캐쏘드 활성 층의 2 내지 30중량%로 존재할 수 있다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라, 충전제는 N-O 또는 아민기 같은 질소 기로 작용화된다. 캐쏘드(102)는 또한 아민 또는 N-O 기 같은 질소-함유 기로 추가로 또는 달리 작용화될 수 있는 금속 산화물, 알루미나, 실리카 및 전이금속 칼코게나이드를 비롯한(이들로 한정되지는 않음) 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0032] 캐쏘드(102)가 결합제를 포함하는 경우, 결합제 물질은 중합체 물질일 수 있다. 중합체 결합제 물질의 예는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 같은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 중합체, PVF2, 및 헥사플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트라이플루오로에틸렌과 그의 공중합체 및 삼원공중합체, 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리부타다이엔, 사이아노에틸 셀룰로즈, 카복시메틸 셀룰로즈 및 스티렌-부타다이엔 고무와 그의 블렌드, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌-프로필렌-다이엔(EPDM) 고무, 에틸렌 프로필렌 다이엔 삼원공중합체, 스티렌-부타다이엔 고무(SBR), 폴리이미드 또는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일부 경우, 결합제 물질은 수성 유체 담체에 실질적으로 가용성일 수 있고, 셀룰로즈 유도체, 전형적으로는 메틸셀룰로즈(MC), 카복시 메틸셀룰로즈(CMC) 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로즈(HPMC), 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리아크릴산 염, 폴리아크릴 아미드(PA), 폴리비닐 피롤리돈(PVP) 및 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 포함할 수 있으나, 이들로 국한되지는 않는다. 실시양태의 한 세트에서, 결합제 물질은 전지 구성요소에 대해 화학적으로 중성(예컨대, 불활성)일 수 있는 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-5-메틸렌-2-노보르넨)(EPMN)이다. UV 경화성 아크릴레이트, UV 경화성 메타크릴레이트 및 열 경화성 다이비닐 에터도 사용할 수 있다. 존재하는 경우, 결합제의 양은 캐쏘드 활성 층의 2 내지 30중량%로 존재할 수 있다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라, 결합제는 N-O(예컨대, 니트로) 또는 아민기 같은 질소 기로 작용화된다.

[0033] 몇몇 실시양태에서, 캐쏘드(102)는 또한 전도성 다공성 지지체 구조체를 포함할 수 있다. 다공성 지지체 구조체는 임의의 적합한 형태를 포함할 수 있다. 몇몇 경우, 다공성 지지체 구조체는 개별적인 입자의 다공성 응집체(이 안에서 입자는 다공성 또는 비-다공성일 수 있음)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 다공성 지지체 구조체는 다공성 또는 비-다공성 입자를 결합제와 혼합하여 다공성 응집체를 형성함으로써 제조된다. 전극 활성 물질이 입자 사이의 간극 내에 및/또는 입자 내의 공극(다공성 입자가 사용되는 경우)에 위치하여 본원에 기재되는 전극을 형성한다.

[0034] 일부 실시양태에서, 다공성 지지체 구조체는 "다공성 연속" 구조체일 수 있다. 본원에 사용되는 다공성 연속 구조체는 안에 공극을 함유하는 연속 고체 구조체를 가리키며, 공극을 한정하는 고체 영역 사이에 비교적 연속적인 표면을 갖는다. 다공성 연속 구조체의 예는 예를 들어 부피 내에 공극을 포함하는 물질(예를 들어, 다공성 탄소 입자, 금속 발포체 등)을 포함한다. 당 업자는 예컨대 두 구조체의 SEM 이미지를 비교함으로써, 다공성 연속 구조체와 예를 들어 다공성 연속 구조체는 아니지만 개별적인 입자의 다공성 응집체인 구조체(개별적인 입자 사이의 간극 및/또는 다른 빈 공간이 공극으로 생각됨)를 구별할 수 있을 것이다. 본 발명의 다양한 실시양태에 따라, 다공성 지지체는 N-O 및/또는 아민기 같은 작용성 질소 기를 포함하고, 질소-함유 화합물이다.

[0035] 다공성 지지체 구조체는 임의의 적합한 형상 또는 크기일 수 있다. 예를 들어, 지지체 구조체는 임의의 적합한

최대 단면 치수(예를 들어, 약 10㎜ 미만, 약 1㎜ 미만, 약 500㎛ 미만 등)를 갖는 다공성 연속 입자일 수 있다. 몇몇 경우에, 다공성 지지체 구조체(다공성 연속 또는 다른 경우)는 비교적 큰 최대 단면 치수(예를 들어, 약 500㎛ 이상, 약 1㎜ 이상, 약 10㎜ 이상, 약 10㎝ 이상, 약 1㎜ 내지 약 50㎝, 약 10㎜ 내지 약 50㎝, 또는 약 10㎜ 내지 약 10㎝)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 내의 다공성 지지체 구조체의 최대 단면 치수는 다공성 연속 구조체를 사용하여 제조되는 전극의 최대 단면 치수의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.

[0036] 특정 예로서, 캐쏘드(102)는 약 20% 이하, 또는 약 0.5% 내지 약 4%, 또는 약 1% 내지 약 2%의 질소-함유 물질, 예를 들어 작용성 N-O 또는 아민기를 갖는 물질; 약 40% 이하, 또는 약 2% 내지 약 30%, 또는 약 10 내지 약 20%의 충전제; 및 약 40% 이하, 또는 약 2% 내지 약 30%, 또는 약 10% 내지 약 20%의 결합제를 포함할 수 있다.

[0037] 이미 언급한 바와 같이, 질소-함유 물질은 작용화된 중합체, 금속 산화물, 충전제 및/또는 결합제일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 질소-함유 물질은 예컨대 하나 이상의 단량체, 올리고머, 및/또는 폴리에틸렌 이민, 폴리포스파젠, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리아닐린, 고분자 전해질(예를 들어 작용기로서 니트로 지방족 부분 및 아민기를 가짐), 예컨대 폴리아크릴아미드, 폴리알릴아미드 및 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체로 제조되는 층(110)의 형태일 수 있다.

[0038] 애노드(104)는 소정 캐쏘드를 갖는 소정 전기화학 전지에 사용하기 적합한 임의의 구조체일 수 있다. 애노드(104)에 적합한 활성 물질(리튬 포함)은 리튬 호일 및 기판(예컨대, 플라스틱 필름) 상으로 침착된 리튬 같은 리튬 금속, 및 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금 같은 리튬 합금을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0039] 특정 실시양태에서, 애노드의 두께는 예를 들어 약 0보다 크고 수㎛까지 변할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 200㎛ 미만, 100㎛ 미만, 50㎛ 미만, 25㎛ 미만, 10㎛ 미만 또는 5㎛ 미만이고 약 0㎛보다 큰 두께를 가질 수 있다. 예시적인 전지에 따르면, 전지를 초기에 조립했을 때 대부분의 리튬은 캐쏘드에 존재할 수 있다. 이 경우, 전지는 애노드 상에 임의의 리튬 없이 제조될 수 있고; 애노드는 초기에, 예컨대 집전체 상에 하나 이상의 중합체 층 및 하나 이상의 리튬-이온 전도 세라믹 또는 유리 세라믹 층을 포함하는 보호 구조체를 포함함으로써 충전시 리튬이 보호 구조체를 통해 집전체 상으로 도금될 수 있다. 예시적인 적합한 보호된 구조체는 2012년 6월 15일자로 출원된 미국 특허원 제 13/524,662 호(발명의 명칭: 전극용 도금 기법)에 기재되어 있으며, 이 특허원의 내용은 본원의 개시내용과 충돌하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된다. 애노드 두께의 선택은 요구되는 과량의 리튬, 사이클 수명 및 캐쏘드 전극의 두께 같은 전지 디자인 매개변수에 따라 달라질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 애노드 활성 층의 두께는 약 2 내지 100㎛(예컨대, 약 5 내지 50㎛, 약 5 내지 25㎛, 또는 약 10 내지 25㎛)이다.

[0040] 애노드(104)는 다수개의 층을 포함할 수 있다. 물리적 증착 방법 또는 화학적 증착 방법, 압출 또는 전기 도금 같은 당 업계에 통상적으로 공지되어 있는 임의의 다양한 방법에 의해 애노드 층을 침착시킬 수 있다. 적합한 물리적 또는 화학적 증착 방법의 예는 열 증착(저항, 유도, 복사 및 전자 빔 가열을 포함함, 이들로 한정되지는 않음), 스퍼터링(다이오드, DC 마그네트론, RF, RF 마그네트론, 펄스, 듀얼 마그네트론, AC, MF 및 반응성을 포함함, 이들로 국한되지는 않음), 화학적 증착, 플라즈마 향상 화학적 증착, 레이저 향상 화학적 증착, 이온 도금, 캐쏘딕 아크, 제트 증착 및 레이저 삭마를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.

[0041] 진공 또는 불활성 대기 중에서 층을 침착시켜, 불순물을 층 내로 도입할 수 있거나 층의 요구되는 형태에 영향을 끼칠 수 있는 침착된 층에서의 부반응을 최소화할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 애노드 활성 층 및 다층 구조체의 층을 다단계 침착 장치에서 연속적인 방식으로 침착시킨다.

[0042] 다르게는, 애노드가 리튬 호일, 또는 리튬 호일과 기판을 포함하는 경우, 호일과 기판을 당 업계에 공지되어 있는 적층 공정에 의해 함께 적층시킬 수 있다.

[0043] 도 2는 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라 기본 전극 물질 층(202)(예를 들어, 리튬 같은 전기 활성 물질을 포함함) 및 다층 구조체(204)를 포함하는 애노드(104)를 도시한다. 본원의 일부 경우에서는, 애노드를 "애노드계 물질", "애노드 활성 물질" 등으로 일컬으며, 임의의 보호 구조체와 함께 애노드를 "애노드"라고 통칭한다. 도시된 실시양태에서, 다층 구조체(204)는 단일-이온 전도성 물질(206), 기본 전극 물질과 단일-이온 전도성 물질 사이에 위치된 중합체 층(208), 및 전극과 중합체 층 사이에 위치된 분리 층(210)(예컨대, 전극의 플라즈마 처리로부터 생성된 층)을 포함한다. 아래에서 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 애노드(104)의 다

양한 구성요소를 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라 질소 기로 작용화시킬 수 있다.

[0044] 다층 구조체(204)는 리튬 이온의 통과를 허용할 수 있고, 그렇지 않을 경우에 애노드에 손상을 줄 수 있는 다른 성분의 통과를 방지할 수 있다. 다층 구조체(204)는 결함의 수를 감소시킴으로써 기본 전극 물질의 표면중 적어도 일부가 전류 전도에 참여하도록 하고/하거나 고전류 밀도-유도되는 표면 손상을 방지하고/하거나 애노드를 특정 물질(예를 들어, 전해질)로부터 보호하기에 효과적인 장벽으로서 작용할 수 있다.

[0045] 일부 실시양태에서, 단일-이온 전도성 층(206) 물질은 중합체가 아니다. 특정 실시양태에서, 단일-이온 전도성 물질 층은 부분적으로 또는 전체적으로 리튬에 대해 매우 전도성이고 전자에 대해 최소한으로만 전도성인 금속 층에 의해 한정된다. 달리 말해, 단일-이온 전도성 물질은 리튬 이온이 층을 가로질러 통과하도록 허용하지만 전자 또는 다른 이온이 층을 가로질러 통과하지 못하게 방지하도록 선택되는 것일 수 있다. 금속 층은 금속 합금 층, 예를 들어 리튬화된 금속 층을 포함할 수 있다. 금속 합금 층의 리튬 함량은 예를 들어 금속의 구체적인 선택, 목적하는 리튬이온 전도율, 및 금속 합금 층의 목적하는 가요성에 따라 약 0.5중량% 내지 약 20중량%로 변할 수 있다. 단일-이온 전도성 물질에 사용하기 적합한 금속은 Al, Zn, Mg, Ag, Pb, Cd, Bi, Ga, In, Ge, Sb, As 및 Sn을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 때때로는, 상기 나열된 것과 같은 금속의 조합을 단일-이온 전도성 물질에 사용할 수 있다.

[0046] 다른 실시양태에서, 단일-이온 전도성 층(206) 물질은 세라믹 층, 예를 들면 리튬 이온에 전도성인 단일 이온 전도 유리를 포함할 수 있다. 적합한 유리는 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이 "조절제" 부분 및 "망상구조" 부분을 함유함을 특징으로 할 수 있는 것들을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 조절제는 유리에서 전도성인 금속 이온의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 망상구조 부분은 예컨대 금속 산화물 또는 황화물 같은 금속 칼코게나이드를 포함할 수 있다. 단일-이온 전도성 층은 질화리튬, 규산리튬, 붕산리튬, 알루민산리튬, 인산리튬, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 산화리튬(예컨대, Li_2O, LiO, LiO_2, $LiRO_2$, 여기에서 R은 희토류 금속임), 산화란탄리튬, 산화티탄리튬, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미노설파이드 및 리튬 포스포설파이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유리질 물질을 포함하는 유리질 층을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 단일-이온 전도성 층은 전해질 형태의 리튬 포스포러스 옥시니트라이드를 포함한다.

[0047] 단일-이온 전도성 물질 층(206)(예를 들어, 다층 구조체 내의)의 두께는 약 1nm 내지 약 10㎛의 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예컨대, 단일-이온 전도성 물질 층의 두께는 1 내지 10nm, 10 내지 100nm, 100 내지 1000nm, 1 내지 5㎛, 또는 5 내지 10㎛일 수 있다. 단일-이온 전도성 물질 층의 두께는 예를 들어 10㎛ 이하, 5㎛ 이하, 1000nm 이하, 500nm 이하, 250nm 이하, 100nm 이하, 50nm 이하, 25nm 이하 또는 10nm 이하일 수 있다. 몇몇 경우에, 단일-이온 전도성 층은 다층 구조체에서 중합체 층과 동일한 두께를 갖는다.

[0048] 스퍼터링, 전자 빔 증착, 진공 열 증착, 레이저 삭마, 화학적 증착(CVD), 열 증착, 플라즈마 향상 화학적 증착(PECVD), 레이저 향상 화학적 증착 및 제트 증착 같은 임의의 적합한 방법에 의해 단일-이온 전도성 층(206)을 침착시킬 수 있다. 이용되는 기법은 침착되는 물질의 특성 또는 층의 두께 같은 침착되는 층과 관련된 임의의 인자에 따라 달라질 수 있다.

[0049] 일부 실시양태에서, 다층 구조체에 사용하기 적합한 중합체 층[예를 들어, 층(208)]은 리튬에 대해 매우 전도성이고 전자에 대해 최소한으로만 전도성인 중합체를 포함한다. 이러한 중합체의 예는 이온 전도성 중합체, 설폰화된 중합체 및 탄화수소 중합체를 포함한다. 중합체의 선택은 전지에 사용되는 전해질 및 캐쏘드의 특성을 비롯한 다수의 인자에 따라 달라진다. 적합한 이온 전도성 중합체는 예를 들어 리튬 전기화학 전지의 고체 중합체 전해질 및 겔 중합체 전해질에 유용한 것으로 알려져 있는 이온 전도성 중합체(예컨대, 폴리에틸렌 옥사이드)를 포함한다.

[0050] 적합한 설폰화된 중합체는 예를 들어 설폰화된 실록산 중합체, 설폰화된 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌 중합체, 및 설폰화된 폴리스티렌 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 탄화수소 중합체는 예를 들어 에틸렌-프로필렌 중합체, 폴리스티렌 및/또는 중합체를 포함할 수 있다.

[0051] 다층 구조체(204)의 중합체 층(208)은 또한 알킬 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 비닐 에터 및/또는 폴리글리콜 다이비닐 에터 같은 단량체의 중합으로부터 형성되는 가교결합된 중합체 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 하나의 이러한 가교결합된 중합체 물질은 폴리다이비닐 폴리(에틸렌 글리콜)이다. 가교결합된 중합체는 이온 전도율을 향상시키기 위하여 염, 예를 들어 리튬 염을 추가로 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 다층 구조체의 중합체 층은 가교결합된 중합체를 포함한다.

[0052] 중합체 층에 사용하기 적합할 수 있는 중합체의 다른 부류는 폴리아민[예를 들어, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)]; 폴리아미드[예를 들어, 폴리아미드(나일론), 폴리(e-카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(나일론 66)], 폴리이미드[예를 들어, 폴리이미드, 폴리니트릴 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캅톤; Kapton)]; 비닐 중합체[예컨대, 폴리아크릴아미드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸사이아노아크릴레이트), 폴리(에틸사이아노아크릴레이트), 폴리(부틸사이아노아크릴레이트), 폴리(아이소부틸사이아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌 및 폴리(아이소헥실사이아노아크릴레이트)]; 폴리아세탈; 폴리올레핀[예컨대, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌]; 폴리에스터(예를 들어, 폴리카본에이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터[폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)]; 비닐리덴 중합체[예를 들어, 폴리아이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드) 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)]; 폴리아라미드[예를 들어, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노아이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)]; 폴리헤테로방향족 화합물[예를 들어, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)]; 폴리헤테로환상 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀 중합체(예컨대, 페놀-폼알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리다이엔(예를 들어, 1,2-폴리부타다이엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타다이엔); 폴리실록산[예를 들어, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)]; 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라잔)를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 나열되고 본원에 기재되는 중합체는 이온 전도율을 향상시키기 위하여 염, 예를 들어 리튬 염[예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiSO_3CH_3$, $LiBF_4$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiC(SO_2CF_3)_3$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$]을 추가로 포함할 수 있다.

[0054] 중합체 층(208)의 두께는 예를 들어 약 0.1μ 내지 약 100μ의 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 중합체 층의 두께는 예를 들어 이 층이 애노드에 인접하여 위치하는지 또는 캐쏘드에 인접하여 위치하는지의 여부, 분리막이 또한 전지에 존재하는지의 여부, 및/또는 배터리 내의 중합체 층의 수에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 중합체 층의 두께는 0.1 내지 1μ, 1 내지 5μ, 5 내지 10μ, 10 내지 30μ, 또는 30 내지 50μ, 50 내지 70μ, 또는 50 내지 100μ일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 중합체 층의 두께는 예를 들어 50μ 이하, 25μ 이하, 10μ 이하, 5μ 이하, 2.5μ 이하, 1μ 이하, 0.5μ 이하, 또는 0.1μ 이하일 수 있다.

[0055] 전자 빔 증착, 진공 열 증착, 레이저 삭마, 화학적 증착, 열 증착, 플라즈마 보조 화학적 증착, 레이저 향상 화학적 증착, 제트 증착 및 압출 같은 방법에 의해 중합체 층을 침착시킬 수 있다. 또한 회전-코팅 기법에 의해서도 중합체 층을 침착시킬 수 있다. 중합체 층을 침착시키는데 이용되는 기법은 침착되는 물질의 유형 또는 층의 두께 같은 임의의 적합한 변수에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 다양한 실시양태에 따르면, 본원에 기재된 바와 같은 질소 기로 중합체 층을 작용화시킨다.

[0056] 도 2에 도시된 애노드(104)와 관련된 기재에서 나타낸 바와 같이, 하나의 특정 실시양태에서, 기본 전극 물질 층(202)을 전해질(106)로부터 분리하는 보호 구조체(204)는 기본 전극 물질 층(202) 또는 분리 층(210)에 인접한 중합체 층(208)을 포함한다. 다른 배열에서, 중합체 층은 기본 전극 물질 층 또는 분리 층에 인접한 제 1 층일 필요가 없다. 기본 전극 물질 층에 인접한 제 1 층이 중합체 층일 수도 있거나 중합체 층이 아닐 수도 있는 다양한 다층 구조체를 비롯한 층의 다양한 배열이 아래에 기재된다. 층의 임의의 특정 배열을 보여주는 모든 배열에서, 층의 다른 순서는 본 발명의 영역 내에 있는 것으로 생각되어야 한다. 이들 옵션에도 불구하고, 본 발명의 한 양태는 기본 전극 물질 층 또는 분리 층에 바로 인접한 비-취성 중합체에 의해 실현되는 특정한 이점을 포함한다.

[0057] 다층 구조체는 필요한 바대로 다양한 수의 중합체/단일-이온 전도성 쌍을 포함할 수 있다. 일반적으로, 다층 구조체는 n개의 중합체/단일-이온 전도성 쌍을 가질 수 있으며, 이 때 n은 전지의 특정 성능 기준에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, n은 1 이상, 또는 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 20, 40, 60, 100 또는 1000 이상의 정수일 수 있다.

[0058] 다른 실시양태에서, 다층 구조체는 단일-이온 전도성 층보다 더 많은 수의 중합체 층, 또는 중합체 층보다 더 많은 수의 단일-이온 전도성 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다층 구조체는 n개의 중합체 층 및 n+1개의 단일-이온 전도성 층, 또는 n개의 단일-이온 전도성 층 및 n+1개의 중합체 층을 포함할 수 있으며, 이 때 n은 2

이상이다. 예를 들면, n은 2, 3, 4, 5, 6 또는 7 이상일 수 있다. 그러나, 상기 기재된 바와 같이, 이는 하나 이상의 중합체 층에 바로 인접하고, 이온-전도성 층의 50%, 70%, 90% 또는 95% 이상에서 이들 층은 어느 한쪽 면에서 중합체 층에 바로 인접한다.

[0059] 다른 실시양태는 기본 전극 물질의 두 층 사이에 위치하는 함입된 층(예를 들어 단일-이온 전도성 물질 층 같은 보호 층의)을 포함한다. 도 3은 기본 전극 물질 층(202)의 제 1 층(예를 들어, 리튬, Li 저장소라고도 일컬어짐), 함입된 층(302) 및 기본 전극 물질을 포함하는 제 2 층(304)(작동 Li 층)을 포함하는 예시적인 애노드(104)를 도시한다. 도 3에 도시되는 바와 같이, 제 2 층(304)은 기본 전극 물질 층(202)과 전해질(106) 사이에 위치한다. 제 2 층(304)은 전해질과 직접 접촉할 수 있거나, 또는 표면 층의 몇몇 형태(예를 들어, 본원에 기재되는 것과 같은 전극 안정화 구조체 또는 다층 구조체)를 통해 전해질과 간접적으로 접촉할 수 있다. 각각의 기본 전극 물질 층이 함입된 층(302)에 의해 분리된 2층 애노드 구조체의 기능은 아래 기재내용으로부터 더 명확해질 것이다. 이 기재내용에서는 층(302)이 "함입된(embedded)" 것으로 도시되고 "함입된" 것으로 기재되지만, 층이 부분적으로 또는 완전히 함입될 필요는 없음을 알아야 한다. 다수의 또는 대부분의 경우, 층(302)은 각각의 면이 기본 전극 물질로 코팅된(그러나, 가장자리는 기본 전극 물질로 덮이지 않음) 실질적으로 얇은 2면 구조체이다.

[0060] 일반적으로, 도 3에 도시된 배열의 작동시, 애노드의 제 2 층(304)중 일부 또는 전부는 방전시(전해질로 이동해 들어가는 리튬 이온으로 전환될 때) 애노드로부터 "손실"된다. 충전시, 리튬 이온이 리튬 금속으로서 애노드 상으로 도금될 때, 이는 층(302) 위의 부분(304)(또는 제 2 층(304)의 적어도 일부)으로서 도금된다. 당 업자는 본원에 기재된 것과 같은 전기화학 전지에서 전지의 각각의 충전/방전 사이클시 소량의 전체 리튬 손실이 있음을 알고 있다. 도 3에 도시된 배열에서, 층(304)의 두께(또는 층(304)의 질량)는 전지의 완전 방전시(캐쏘드의 완전한 "충족(satisfaction)"; 당 업자가 알고 있는 한계로 인해 캐쏘드가 더 이상 충전 과정에 참여할 수 없는 시점) 층(304)의 대부분 또는 전부가 손실되도록 선택될 수 있다.

[0061] 특정 실시양태에서, 층(302)은 리튬 이온에 대해 전도성인 것이도록 선택된다. 함입된 층은 제 1 사이클의 높은 Li+ 플럭스가 상부 Li 층 표면을 손상시킬 때 바닥 Li 층을 손상으로부터 보호할 수 있다. 따라서, 모든 층(304)이 특정 방전 사이클에서 소비되면, 추가 방전이 층(202)으로부터의 리튬의 산화, 층(302)을 통한 리튬 이온의 통과, 및 전해질 내로의 리튬 이온의 방출을 야기한다. 물론, 층(304)은 최초 방전시 그의 모두 또는 거의 모두가 소비되도록 하는 특정 질량일 필요는 없다. 수회의 방전/충전 사이클이 걸릴 수 있고, 각 사이클을 통한 고유한 소량의 리튬 손실은 리튬을 구역(202)으로부터 층(302)을 통해 전해질로 끌어낼 필요가 있게 한다.

[0062] 일부 실시양태에서, 함입된 층(302)은 0.01 내지 1㎛의 두께를 가질 수 있고, 함입된 층을 제조하는데 사용되는 물질의 유형 및/또는 물질을 침착시키는 방법에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 함입된 층의 두께는 0.01 내지 0.1㎛, 0.1 내지 0.5㎛, 또는 0.5 내지 1㎛일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 더 두꺼운 함입된 층이 포함된다. 예를 들어, 함입된 층은 1 내지 10㎛, 10 내지 50㎛, 또는 50 내지 100㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0063] 몇몇 경우에, 함입된 물질은 리튬 이온 전도성인 상기 나열된 것을 비롯한 중합체로 제조될 수 있다. 진공에 기초한 PML, VMT 또는 PECVD 기법 같은 기법을 이용하여 중합체 필름을 침착시킬 수 있다. 다른 경우, 함입된 층은 금속 또는 반도체 물질을 포함할 수 있다. 금속 및 반도체는 예컨대 스퍼터링에 의해 침착될 수 있다.

[0064] 특정 예로서, 애노드(104)는 리튬 및 질소-함유 물질의 하나 이상의 층을 포함한다. 질소-함유 물질은 예를 들어 아민 또는 니트로기를 갖는 작용화된 표면일 수 있거나 또는 하나 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 폴리에틸렌 이민, 폴리포스파젠, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리아닐린, 고분자 전해질(예를 들어 작용기로서 니트로 지방족 부분 및 아민기를 가짐), 예컨대 폴리아크릴아미드, 폴리알릴아미드 및 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체를 포함할 수 있다. 애노드 부분으로서의 질소-함유 화합물의 백분율은 약 20% 이하, 약 0.5% 내지 약 5%, 또는 약 1 내지 약 2%일 수 있다.

[0065] 전해질(106)은 이온의 저장 및 수송을 위한 매질로서 작용할 수 있고, 고체 전해질 및 겔 전해질의 특수한 경우, 이들 물질은 애노드(104)와 캐쏘드(102) 사이의 분리막(예컨대, 분리막(108))으로서 추가로 기능할 수 있다. 애노드와 캐쏘드 사이에서 이온을 저장 및 수송할 수 있는 임의의 적합한 액체, 고체 또는 겔 물질을 사용할 수 있다. 전해질(106)은 전기 비-전도성이어서 애노드(104)와 캐쏘드(102) 사이에서의 단락을 방지할 수 있다.

[0066] 전해질은 하나 이상의 이온성 전해질 염(이온 전도율을 제공하기 위하여) 및 하나 이상의 액체 전해질 용매, 겔

중합체 물질 또는 중합체 물질들을 포함할 수 있다.

[0067] 적합한 비-수성 전해질은 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 유기 전해질을 포함할 수 있다.

[0068] 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예는 에틸렌 카본에이트, 다이에틸 카본에이트, 다이메틸 카본에이트, 에틸메틸 카본에이트, 프로필렌 카본에이트, 플루오로에틸렌 카본에이트, 1,3-다이옥솔란, 다이메톡시에탄, 다이에틸렌글라이콜 다이메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜 다이메틸 에터, 설폴란 및 이들의 조합 같은 비-수성 유기 용매를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0069] 용매의 구체적인 혼합물은 1,3-다이옥솔란과 다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란과 다이에틸렌글라이콜 다이메틸에터, 1,3-다이옥솔란과 트라이에틸렌글라이콜 다이메틸 에터, 및 1,3-다이옥솔란과 설폴란을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 혼합물중 두 용매의 중량비는 약 5 대 95 내지 약 95 대 5로 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, 용매 혼합물은 다이옥솔란을 포함한다(예를 들어, 40중량%보다 많은 다이옥솔란).

[0070] 액체 전해질 용매는 겔 중합체 전해질용 가소화제로서 또한 유용할 수 있다. 유용한 겔 중합체 전해질의 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설폰화된 폴리이미드, 과플루오르화된 일원[나피온(NAFION) 수지], 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 상기 화합물의 유도체, 상기 화합물의 공중합체, 상기 화합물의 가교결합된 망상조직 구조체, 및 상기 화합물의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체, 및 임의적으로는 하나 이상의 가소화제를 포함하는 것들을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0071] 유용한 고체 중합체 전해질의 예는 폴리에틸렌 글라이콜 모노, 다이 또는 트라이 아크릴레이트 중합체, 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(아크릴로-니트릴)(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 및 폴리(비닐리딘 플루오라이드)(PVDF), 상기 화합물의 유도체, 상기 화합물의 공중합체, 상기 화합물의 가교결합된 망상조직 구조체, 및 상기 화합물의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 것들을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0072] 전해질 용매, 겔화제, 및 전해질을 형성하는 것으로 당 업계에 공지되어 있는 중합체에 덧붙여, 전해질은 이온 전도율을 증가시키는 것으로 당 업계에 또한 공지되어 있는 하나 이상의 이온성 전해질 염을 추가로 포함할 수 있다.

[0073] 본원에 기재되는 전해질에 사용하기 위한 이온성 전해질 염의 예는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 용매로의 이온성 리튬 염의 첨가는 임의적이다. 또한, 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트 또는 고분자 전해질 같은 이온성 N-O 첨가제가 사용되는 경우, 이는 전해질에 이온 전도율을 제공할 수 있고, 이 경우에는 추가적인 이온성 리튬 전해질 염이 필요없을 수 있다.

[0074] 전기화학 전지의 충전/방전 동안 불순물의 형성 및/또는 전극 및 전해질 물질을 비롯한 전기화학적으로 활성인 물질의 결핍을 감소시키거나 방지할 수 있는 첨가제를 본원에 기재되는 전기화학 전지에 혼입시킬 수 있다.

[0075] 몇몇 경우에는, 유기 금속 화합물 같은 첨가제가 전해질에 혼입될 수 있고 전지의 둘 이상의 성분 또는 물질 사이의 상호작용을 감소 또는 방지할 수 있어서, 전지의 효율 및/또는 수명을 증가시킬 수 있다. 전형적으로는, 전기화학 전지는 충전시 애노드(예를 들어, 기본 전극 물질)의 표면 상에서의 금속(예를 들어, 리튬 금속)의 침착 및 방전시 금속 이온을 형성하기 위한 애노드 표면 상에서의 금속의 반응을 포함하는 충전/방전 사이클을 거친다. 금속 이온은 애노드 표면으로부터 캐쏘드를 애노드와 연결하는 전해질 물질 중으로 확산될 수 있다. 이러한 과정의 효율 및 균일성은 전지 성능에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 리튬 금속은 전해질중 하나 이상의 물질과 상호작용하여 실질적으로 비가역적으로 리튬-함유 불순물을 형성시킴으로써 전지의 하나 이상의 활성 성분(예를 들면, 리튬, 전해질 용매)을 바람직하지 못하게 결핍시킬 수 있다. 전지의 전해질 내에서의 특정 첨가제의 혼입은, 본원에 기재된 특정 실시양태에 따라, 이러한 상호작용을 감소시키고 전지의 사이클링 수명 및/또는 성능을 개선하는 것으로 밝혀졌다.

[0076] 일부 실시양태에서, 첨가제는 예컨대 전지 내에서의 리튬-함유 불순물(이는 리튬과 전해질 물질 사이의 반응을 통해 형성될 수 있음)의 형성을 감소시킴으로써 전지 내에서의 활성 물질(예컨대, 전극, 전해질)의 결핍을 감소시키거나 방지할 수 있는 임의의 적합한 물질 또는 이들의 염일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 첨가제는 유기

또는 유기 금속 화합물, 중합체, 이들의 염 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시양태에서, 첨가제는 중성 물질일 수 있다. 일부 실시양태에서, 첨가제는 하전된 물질일 수 있다. 본원에 기재되는 첨가제는 또한 전지의 하나 이상의 성분(예를 들어, 전해질)과 관련하여 가용성일 수 있다. 몇몇 경우에, 첨가제는 전기화학적으로 활성인 물질일 수 있다. 예를 들면, 첨가제는 리튬 및/또는 전해질의 결핍을 감소시키거나 방지할 수 있고 또한 전기화학적으로 활성인 리튬 염으로서의 역할을 할 수 있는 리튬 염일 수 있다.

[0077] 첨가제는 전지 내에서 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍을 억제(예를 들어, 감소 또는 방지)하기에 충분한 양으로 전기화학 전지 내에 존재할 수 있다(예컨대, 전기화학 전지에 첨가될 수 있다). 이와 관련하여 "전지 내에서 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍을 억제하기에 충분한 양"은 첨가제가 첨가제를 갖지 않는 본질절으로 동일한 전지에 비해 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍에 영향을 끼치기에(예를 들어, 감소시키기에) 충분히 많은 양으로 존재함을 의미한다. 예를 들어, 미량의 첨가제는 전지 내에서의 활성 물질의 결핍을 억제하기에 충분하지 못할 수 있다. 당 업자는 첨가제가 전기화학 장치 내에서 활성 물질의 결핍에 영향을 끼치기에 충분한 양으로 존재하는지의 여부를 결정할 수 있다. 예를 들어, 첨가제를 전해질 같은 전기화학 전지의 성분 내에 혼입할 수 있고, 다수회의 충전/방전 사이클에 걸쳐 전기화학 전지를 모니터링하여 전극 또는 전해질의 양, 두께 또는 형태에서의 임의의 변화, 또는 전지 성능에서의 임의의 변화를 관찰할 수 있다.

[0078] 다수회의 충전/방전 사이클에 걸친 활성 물질의 변화량의 결정은 첨가제가 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍을 억제하기에 충분한 양으로 존재하는지의 여부를 결정할 수 있다. 몇몇 경우, 첨가제는 전지에서의 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍을, 본질적으로 동일한 세트의 충전/방전 사이클에 걸쳐 첨가제를 함유하지 않는 본질적으로 동일한 전지에 비해, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 이상 또는 몇몇 경우에는 100%까지 억제하기에 충분한 양으로 전기화학 전지에 첨가될 수 있다.

[0079] 몇몇 경우, 첨가제는 애노드의 리튬과 전해질 내의 용매(예컨대, 에스터, 에터, 아세탈, 케탈 등) 사이의 반응 생성물과 동일한 화학적 구조를 가질 수 있다. 이러한 용매의 예는 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이옥솔란, 에틸렌 카본에이트 및 다이메틸 카본에이트를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0080] 일부 경우, 본원에 기재되는 첨가제는 중합체와 회합할 수 있다. 예를 들어, 첨가제는 중합체 분자와 조합될 수 있거나, 또는 중합체 분자에 결합될 수 있다. 몇몇 경우, 첨가제는 중합체일 수 있다. 예를 들면, 첨가제는 화학식 $R'-(O-Li)_n$(여기에서, R'은 알킬 또는 알콕시알킬임)을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서는, 첨가제를 전기화학 전지에 첨가하는데, 이 때 첨가제는 전기화학적으로 활성인 물질이다. 예를 들면, 첨가제는 전해질 염으로서의 역할을 할 수 있고, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 하나 이상의 과정을 용이하게 할 수 있다. 몇몇 경우, 첨가제는 전지의 하나 이상의 성분과 실질적으로 가용성 또는 혼화성일 수 있다. 몇몇 경우에, 첨가제는 전해질과 관련하여 실질적으로 가용성인 염일 수 있다. 첨가제는 전지 내에서 불순물의 형성 및/또는 활성 물질의 결핍을 감소시키거나 방지할 뿐만 아니라 전지 내에서 충전-방전 과정을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다.

[0081] 본원에 기재되는 첨가제의 혼입은 첨가제를 갖지 않는 본질적으로 동일한 전지에 사용되는 양에 비해, 전기화학 전지에서 더욱 소량의 리튬 및/또는 전해질을 사용할 수 있도록 한다. 상기 기재된 바와 같이, 본원에 기재된 첨가제를 갖지 않는 전지는 전지의 충전-방전 사이클 동안 리튬-함유 불순물을 생성시킬 수 있고 활성 물질(예를 들어, 리튬, 전해질)의 결핍을 겪게 될 수 있다. 몇몇 경우에, 리튬-함유 불순물을 생성시키는 반응은 다수회의 충전-방전 사이클 후 안정화되고/되거나 실질적으로 추가의 활성 물질이 결핍되고 전지가 나머지 활성 물질로 작용할 수 있도록 자가-억제되기 시작할 수 있다. 본원에 기재된 첨가제를 갖지 않는 전지의 경우, 이 "안정화"는 흔히 상당량의 활성 물질이 소비되고 전지 성능이 열화된 후에야 도달된다. 그러므로, 일부 경우에는, 전지 성능을 보존하기 위하여, 흔히 비교적 다량의 리튬 및/또는 전해질을 전지 내에 혼입시켜, 활성 물질의 소비 동안 물질 손실을 보충하였다.

[0082] 따라서, 본원에 기재된 첨가제의 혼입은 전기화학 전지 내에서의 다량의 리튬 및/또는 전해질의 포함이 필요하지 않을 수 있도록 활성 물질의 결핍을 감소시키고/시키거나 방지할 수 있다. 예를 들어, 전지의 충전 또는 방전시 활성 물질의 결핍이 거의 또는 실질적으로 전혀 일어나지 않도록, 전지를 사용하기 전에, 또는 전지의 수명중 초기 단계에서(예를 들어, 5회 미만의 충전-방전 사이클) 첨가제를 전지에 혼입시킬 수 있다. 전지의 충전-방전 동안 활성 물질 손실을 보충할 필요를 감소시키고/시키거나 없앰으로써, 비교적 소량의 리튬을 사용하여 본원에 기재된 전지 및 장치를 제작할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 장치는 그의 수명에서 5회 미만으로 충전 및 방전된 전기화학 전지를 포함하고, 이 때 전지는 리튬을 포함하는 애노드, 캐쏘드 및 전해질을 포함하며, 애노드는 전지의 1회 완전 방전 사이클 동안 이온화될 수 있는 리튬 양의 5배 이하를 포함한다.

몇몇 경우, 애노드는 전지의 1회 완전 방전 사이클 동안 이온화될 수 있는 리튬 양의 4배, 3배 또는 2배 이하를 포함한다.

[0083] 일부 실시양태에서, 첨가제를 제작 동안 전기화학 전지에 첨가되는 전해질에 첨가하는 경우에는, 먼저 다른 전지 구성요소(이로부터 첨가제가 전해질에 들어갈 수 있음)의 부분으로서 첨가제를 전지에 도입할 수 있다. 첨가제는 액체, 겔 또는 고체 중합체 전해질 중으로 혼입될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 첨가제는 충분한 농도로 전해질에 들어갈 수 있도록 하는 방식으로 포함되는 한, 제작 공정에서 캐쏘드 배합물에 또는 분리막 내로 혼입될 수 있다. 그러므로, 전지의 방전 및 충전 동안, 캐쏘드 배합물 또는 분리막에 혼입되는 첨가제는 적어도 부분적으로 전해질에 용해될 수 있다.

[0084] 일부 실시양태에서는, 상기 기재된 질소-함유 화합물을 첨가제로서 사용할 수 있다. 전해질(106)에 포함되는 경우, 전해질중 질소-함유 첨가제의 농도는 약 0.01m 내지 약 2.0m(예컨대, 약 0.1m 내지 약 1.5m, 또는 약 0.2m 내지 약 1.0m)일 수 있다. 첨가된 리튬 염을 포함하지 않는 실시양태에 사용되는 경우 이온성 질소-함유 첨가제의 농도는 약 0.2m 내지 약 2.0m로 변할 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 전지는 전해질 조성물이 전지의 상이한 부분으로 분리되도록 적합화되고 배열된다. 이러한 분리는, 이 유형의 장치의 전극 상에서의 또는 전극 내에서의 특정 고체의 침착을 방지하는 것을 비롯한 다양한 목적을 위해, 전기화학 전지의 부분으로부터 특정 물질의 단리, 또는 적어도 이 부분이 이 물질에 노출되는 수준의 감소를 야기할 수 있다.

[0086] 다양한 방식으로, 본원에 기재된 전해질 조성물의 분리를 수행할 수 있다. 한 기법 세트에서는, 중합체에 대해 비교적 높은 친화력을 갖는 특정 전해질 용매가 존재하는 것이 바람직한 장치 내의 위치에 중합체(겔일 수 있음)를 위치시킨다. 다른 기법 세트에서는, 각각 중합체중 하나에 대해 비교적 더 큰 친화력을 갖는 두 가지 상이한 전해질 용매가 바람직하게 위치하는 특정 위치에서 두 상이한 중합체를 장치에 위치시킨다. 2개보다 많은 중합체를 사용하여 유사한 배열을 구축할 수 있다. 물질이 다른 용매에서보다 한 용매에서 더욱 고도로 가용성일 수 있다는 사실을 활용함으로써, 장치의 하나 이상의 구성요소의 특정 물질에 대한 노출을 제어하기 위하여, 비교적 비혼화성인 전해질 용매를 사용하고 서로에 대해 또한 장치의 다른 구성요소에 대해 위치시킨다. 상기 일반적으로 기재된 기법, 또는 다른 기법, 또는 임의의 조합을 이 일반적인 분리 방법을 위해 이용할 수 있다.

[0087] 본원에 기재된 바와 같이, 전기화학 전지는 활성 애노드 물질로서 리튬(예컨대, 리튬 금속, 리튬 층간삽입 화합물, 또는 리튬 합금)을 갖는 애노드 및 리튬화된 금속 산화물 캐쏘드를 포함할 수 있다. 이들 실시양태에서, 리튬 배터리에 적합한 전해질은, 애노드를 향해 분배되고 애노드에 바람직한 제 1 전해질 용매[예를 들어, 다이옥솔란(DOL)](본원에서는 "애노드측 전해질 용매"로 일컬어짐), 및 캐쏘드를 향해 분배되고 캐쏘드에 바람직한 제 2 전해질 용매[예를 들어, 1,2-다이메톡시에탄(DME)](본원에서는 "캐쏘드측 전해질 용매"로 일컬어짐)를 포함하는 이질 전해질을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드측 전해질 용매는 캐쏘드측 전해질 용매보다 리튬 금속에 대해 비교적 더 낮은 반응성을 갖는다. 캐쏘드측 전해질 용매는 리튬 금속에 대해 더욱 반응성일 수 있다. 애노드측 전해질 용매가 애노드에 불균형적으로 존재하고 캐쏘드측 전해질 용매가 캐쏘드에 불균형적으로 존재하도록 전기화학 전지의 작동 동안 전해질 용매를 분리함으로써, 전기화학 전지는 두 전해질 용매의 바람직한 특징으로부터의 이점을 취할 수 있다. 구체적으로는, 애노드 소비를 감소시킬 수 있고 그 결과 전기화학 전지는 더 긴 사이클 수명을 가질 수 있다. 뿐만 아니라, 본원에 기재된 배터리는 높은 비에너지(예컨대, 350Wh/kg보다 큼), 개선된 안전성을 가질 수 있고/있거나 넓은 온도 범위(예를 들어, -70℃ 내지 +75℃)에서 작동될 수 있다. 전지의 특정 위치에서의 다른 물질 또는 용매에 비해 한 물질 또는 용매의 불균형적인 존재는 제 1 물질 또는 용매가 2:1 이상의 몰비 또는 중량비로, 또는 심지어는 5:1, 10:1, 50:1 또는 100:1 이상의 비로 그 위치(예를 들어, 전지 전극의 표면)에 존재함을 의미한다.

[0088] 본원에 사용되는 "이질 전해질"은 둘 이상의 상이한 액체 용매(흔히 본원에서는 제 1 및 제 2 전해질 용매로서, 또는 애노드측 및 캐쏘드측 전해질 용매로서 일컬어짐)를 포함하는 전해질이다. 본 발명의 많은 양태에서 전해질 시스템이, 대체로 분리되고 하나 이상이 전지의 하나 이상의 성분으로부터 단리될 수 있는 한도까지 비혼화성인(또는 전지 내에서 비혼화성으로 될 수 있는) 하나 이상의 용매를 포함하지만, 2개의 상이한 액체 용매는 서로 혼화성이거나 비혼화성일 수 있다. 이질 전해질은 액체, 겔 또는 이들의 조합의 형태일 수 있다.

[0089] 본원에 기재된 특정 실시양태가 전기화학 전지의 작동 동안 분할될 수 있는 둘 이상의 전해질 용매를 갖는 이질 전해질을 포함함에 따라, 하나의 목적은 즉각적인 용매 혼합, 즉 두 비혼화성 액체의 유화액 형성 가능성을 방지하거나 감소시키는 것일 수 있다. 아래에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 이는 일부 실시양태에서 예를

들어 그 전극에 불균형적으로 존재하는 중합체 겔 전해질, 유리질-상태 중합체 또는 보다 높은 점도의 액체를 형성시킴에 의해, 전극(예컨대, 애노드)에서 하나 이상의 전해질 용매를 "부동화"시킴으로써 달성될 수 있다.

[0090] 일부 실시양태에서, 애노드는 애노드의 다층 구조체에 인접한(예를 들어, 외층으로서 위치하는) 중합체 층을 포함한다. 중합체 층은 몇몇 경우에 중합체 겔 또는 유리질-상태 중합체의 형태일 수 있다. 중합체 층은, 전기화학 전지의 작동 동안, 제 1 전해질 용매가 애노드에 불균형적으로 존재하는 한편 제 2 전해질 용매가 중합체 층으로부터 실질적으로 배제되고 캐쏘드에 불균형적으로 존재하도록, 이질 전해질의 한 전해질 용매에 대해 친화력을 가질 수 있다. 예를 들면, 제 1 전해질 용매는 애노드에 인접한 중합체 층에 우세하게 존재할 수 있다. 제 1 전해질 용매가 애노드에 더 가깝게 존재하기 때문에, 이는 일반적으로 리튬에 대해 낮은 반응성(예를 들어, 높은 리튬 순환성을 가능케 함), 합당한 리튬 이온 전도율 같은 하나 이상의 특징을 갖도록 선택된다. 제 2 전해질 용매는 캐쏘드에 불균형적으로 존재할 수 있고, 예를 들면 분리막, 캐쏘드에 인접한 중합체 층 및/또는 캐쏘드의 기본 전극 물질 층(예컨대, 캐쏘드 활성 물질 층)에 실질적으로 존재할 수 있다. 예를 들면, 제 2 전해질 용매는 캐쏘드에 인접한 중합체 층에 우세하게, 기본 전극 물질 층에 우세하게, 또는 이들의 조합으로 존재할 수 있다. 일부 경우에서는, 제 2 전해질 용매가 애노드와 본질적으로 접촉하지 않는다. 제 2 전해질 용매는 높은 리튬 이온 전도율 같은 더 우수한 캐쏘드 성능에 유리한 특징을 가질 수 있으며, 넓은 액체 상태 온도 범위를 가질 수 있다. 몇몇 경우에, 제 2 전해질 용매는 제 1 전해질 용매보다 리튬에 대해 더 높은 반응성을 갖는다. 그러므로, 전기화학 전지의 작동 동안 제 2 전해질 용매가 캐쏘드에 존재하도록(즉, 애노드로부터 멀리 존재하도록) 함으로써, 애노드에서의 그의 농도 및 반응성을 효과적으로 감소시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0091] 상기 기재된 바와 같이, 이질 전해질의 제 1 전해질 용매는 다층 구조체에 인접하여 위치하는 중합체 층에 존재함으로써 애노드에 불균형적으로 존재할 수 있다. 따라서, 중합체 층의 물질 조성은 중합체가 제 2 전해질 용매에 비해 제 1 전해질 용매에 대해 비교적 더 높은 친화력(제 1 전해질 용매에서 더 높은 용해도)을 갖도록 선택될 수 있다. 예를 들면, 일부 실시양태에서는, 단량체, 제 1 전해질 용매 및 임의적으로는 다른 성분(예컨대, 가교결합제, 리튬 염 등)을 혼합하고 이 혼합물을 애노드에 분배함으로써 중합체 층을 겔 형태로 제조한다. 다양한 방법에 의해[예를 들어, 라디칼 개시제, 자외선 조사, 전자 빔 또는 촉매(예컨대, 산, 염기 또는 전이금속 촉매)를 사용하여] 단량체를 중합시켜 겔 전해질을 형성할 수 있다. 혼합물을 애노드 상에 분배하기 전 또는 후에 중합을 수행할 수 있다. 전지의 다른 구성요소를 조립한 후, 전지에 제 2 전해질 용매를 채울 수 있다. 제 2 전해질 용매는 중합체 층으로부터 배제될 수 있다(예를 들면, 중합체 층에 이미 존재하는 제 1 전해질 용매와 중합체의 높은 친화력 때문에 및/또는 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매 사이의 비혼화성 때문에). 몇몇 경우에, 제 2 전해질 용매는 분리막 및/또는 캐쏘드 내의 공간(즉, 공극)을 채울 수 있다. 몇몇 실시양태에서는, 전기화학 전지를 조립하기 전에 캐쏘드를 건조시켜 이 과정을 용이하게 할 수 있다. 추가로 및/또는 다르게는, 캐쏘드(예를 들어, 캐쏘드의 기본 전극 물질 층)는 제 2 전해질 용매에 대해 높은 친화력을 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 기본 전극 물질 층 내의 중합체는 입자의 형태일 수 있다. 몇몇 경우에, 제 2 전해질은 적어도 부분적으로는 캐쏘드에 인접하여 위치하는 중합체 층에 존재할 수 있다.

[0092] 다른 실시양태에서는, 중합체 층을 애노드에서 형성시키고, 전지를 조립하기 전에 건조시킨다. 이어, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매를 포함하는 이질 전해질로 전지를 채울 수 있다. 중합체 층이 제 1 전해질 용매에 대해 더 높은 친화력을 갖도록(및/또는 분리막 및/또는 캐쏘드가 제 2 전해질 용매에 대해 더 높은 친화력을 가질 수 있도록) 중합체 층을 선택하는 경우에는, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매중 적어도 일부를 전지에 도입한 후, 이들을 분할할 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 전지의 제 1 방전의 개시 후에 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매의 분할이 이루어질 수 있다.

[0093] 예를 들면, 배터리를 작동하는 동안 열이 발생됨에 따라, 중합체 층과 제 1 전해질 용매 사이의 친화력이 증가할 수 있다(및/또는 분리막 및/또는 캐쏘드와 제 2 전해질 용매 사이의 친화력이 증가할 수 있다). 그러므로, 전지의 작동 동안 전해질 용매의 분할이 더 큰 정도까지 이루어질 수 있다. 또한, 저온에서는, 제 1 전해질 용매가 중합체 층 내에 포획되고 제 2 전해질 용매가 분리막 및/또는 캐쏘드의 공극 내에 포획되도록 효과가 비가역적일 수 있다.

[0094] 몇몇 경우, 사용 전에 전기화학 전지의 구성요소(예컨대, 중합체 층)를 예열하여 중합체/전해질 용매 상호작용의 바람직한 정도에 영향을 줄 수 있다. 전해질 용매를 분할하는 다른 방법 또한 가능하다.

[0095] 다른 실시양태에서는, 중합체 층을 애노드에 침착시키고, 애노드(중합체 층 포함)를 제 1 전해질 용매에 노출시킨다. 이 노출은 제 1 전해질 용매가 중합체에 흡수되도록 할 수 있다. 중합체 층이 애노드와 캐쏘드 사이에

위치하도록 애노드에 인접하게 캐쏘드를 위치시킴으로써 전지를 제조할 수 있다. 이어, 예컨대 제 2 전해질 용매중 적어도 일부가 캐쏘드에 흡수되도록 캐쏘드를 제 2 전해질 용매에 노출시킬 수 있다. 다른 실시양태에서는, 애노드와 캐쏘드의 조립 전에 캐쏘드를 제 2 전해질 용매에 노출시킬 수 있다. 임의적으로는, 캐쏘드는 제 1 전해질 용매보다 더 많이 제 2 전해질 용매를 우선적으로 흡수하는 중합체 층을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 예를 들어 애노드 및/또는 캐쏘드를 제조하는데 사용되는 적절한 중합체(들) 및/또는 물질을 선택함으로써, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매의 적어도 일부가 전지 내에서 분리될 수 있다. 예를 들면, 애노드에는 더 높은 비율의 제 1 전해질 용매가 존재할 수 있고, 캐쏘드에는 더 높은 비율의 제 2 전해질 용매가 존재할 수 있다.

[0096] 또 다른 실시양태에서, 전기화학 전지는 애노드 또는 캐쏘드에서의 분할에 특수하게 사용되는 중합체 층을 포함하지 않는다. 분리막은 분리막의 캐쏘드 면에 비해 애노드 면에 가까이에서 상이한 조성을 포함할 수 있는데, 애노드 면은 제 1 용매에 대해 더 높은 친화력을 갖고, 캐쏘드 면은 제 2 용매에 더 높은 친화력을 갖는다. 추가로 및/또는 다르게는, 예를 들어 캐쏘드가 제 2 전해질 용매에 대해 높은 친화력을 갖는 성분을 함유하도록 캐쏘드를 제작함으로써, 제 2 전해질 용매가 캐쏘드에 불균형적으로 존재할 수 있다.

[0097] 본원에 기재된 실시양태중 일부에서, 전기화학 전지는 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매를 포함하는 이질 전해질로 채워질 수 있고, 전지의 제 1 방전 개시 후 전해질 용매의 분할이 이루어질 수 있다. 그러므로, 일부 실시양태에서, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매는 배터리의 제 1 방전 개시 전에는 혼화성일 수 있으나 제 1 방전 개시 후에는 비혼화성일 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매는 전지의 제 1 방전 개시 전에는 혼화성이지만, 전지의 작동 동안 전해질 용매의 가열로 인해 비혼화성이 된다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매는 전지의 제 1 방전의 개시 전 및 후에 비혼화성이다. 예를 들어, 제 1 전해질 용매와 제 2 전해질 용매는 실온에서 뿐만 아니라 배터리의 작동 동안 고유하게 비혼화성일 수 있다. 유리하게는, 일부 실시양태에서, 하나는 애노드에 불균형적으로 존재하고 나머지 하나는 캐쏘드에 불균형적으로 존재하는 두 비혼화성 액체 전해질 용매는, 전지 사이클링 동안 발생되는 전극 부피 변화 동안, 고체 막이 그럴 수 있는 것처럼 배터리에 추가적인 기계적 응력을 야기하지 않는다.

[0098] 본원에 기재된 바와 같이, 일부 실시양태에서는, 전해질 용매에 친화력을 갖는 중합체를 캐쏘드(예를 들어, 기본 전극 물질 층) 내에 분산시킬 수 있다. 예를 들어, 캐쏘드 활성 물질 층은 그에 혼입된 분말 형태의 중합체 물질을 포함할 수 있다. 일부 경우, 중합체 물질은 캐쏘드 층의 불용성 성분이다. 예를 들어, 중합체 물질은 캐쏘드 활성 물질을 용해시키는데 사용되는 용매에 불용성일 수 있다. 중합체는 적합한 입자 크기를 갖고 캐쏘드 슬러리에서의 혼입에 의해 캐쏘드 전체에 분산되도록 수득되거나 개질될 수 있다. 캐쏘드 활성 물질 층에 불용성 중합체를 혼입시키는 한 가지 이점은 중합체가 활성 탄소 부위를 코팅, 흡수 및/또는 차단하지 않는 개별 입자로서 유지될 수 있다는 것이다. 그러나, 다른 경우에, 중합체 물질은 캐쏘드 층에서 캐쏘드 결합제로서 용해되거나 부분적으로 용해될 수 있다.

[0099] 층 내에 분산된 하나 이상의 중합체(예를 들어, 캐쏘드에 분산된 불용성 중합체 입자)를 포함하는 특정 실시양태에서, 중합체는 임의의 적합한 입자 크기를 가질 수 있다. 중합체 입자의 평균 직경은 예를 들어 100 μ 이하, 70 μ 이하, 50 μ 이하, 30 μ 이하, 15 μ 이하, 10 μ 이하, 또는 5 μ 이하일 수 있다. 물론, 중합체 입자 크기의 범위를 이용할 수 있다. 예를 들면, 한 실시양태에서, 중합체 입자는 d10=5, d50=12 및 d97=55 μ 의 크기를 가질 수 있는데, 이는 입자의 10%가 5 μ 미만이고, 입자의 50%가 12 μ 미만이며, 측정된 입자의 3%만이 55 μ 보다 큼을 의미한다.

[0100] 전해질 용매를 분할하는데 적합한 중합체 물질은 중합체 층(예를 들어, 다층 보호 구조체 부분으로서)에 적합한 중합체 물질과 관련하여 상기 언급된 것들과 같은, 본원에 기재된 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 단일 중합체 층이 전기화학 전지의 애노드 또는 캐쏘드와 접촉하지만, 다른 실시양태에서는 하나보다 많은 중합체 층이 애노드 또는 캐쏘드와 회합할 수 있다. 예를 들어, 애노드(또는 캐쏘드)와 접촉하는 중합체 층은 연속적으로 코팅된 하나보다 많은 중합체 층으로 제조될 수 있다. 중합체의 순서는 예를 들어 제 1 중합체 및 제 2 중합체를 포함할 수 있는데, 이 때 제 1 중합체와 제 2 중합체는 동일하거나 상이하다. 추가적인 중합체, 예를 들어, 제 4, 제 5 또는 제 6 중합체 층을 또한 사용할 수 있다. 각 중합체 층은 임의적으로 하나 이상의 충전제 또는 다른 성분(예를 들어, 가교결합제, 리튬 염 등)을 포함할 수 있다.

[0101] 중합체 층의 두께는 예를 들어 약 0.1 μ 내지 약 100 μ 의 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 중합체 층의 두께는 예를 들어 이 층이 애노드에 인접하여 위치하는지 또는 캐쏘드에 인접하여 위치하는지의 여부, 분리막이 또한 배터리에 존재하는지의 여부 및/또는 전지의 중합체 층의 수에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 중합체 층의 두께는

0.1 내지 1㎛, 1 내지 5㎛, 5 내지 10㎛, 10 내지 30㎛ 또는 30 내지 50㎛, 50 내지 70㎛ 또는 50 내지 100㎛일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체 층의 두께는 예를 들어 50㎛ 이하, 25㎛ 이하, 10㎛ 이하, 5㎛ 이하, 2.5㎛ 이하, 1㎛ 이하, 0.5㎛ 이하 또는 0.1㎛ 이하일 수 있다.

[0102] 상기 기재된 바와 같이, 본 발명의 추가의 예시적인 실시양태에 따라, 전해질(106)은 전해질중 불용성 질소-함유 물질을 형성하기 위하여 불용성 양이온, 단량체, 올리고머 또는 중합체에 부착된 질소-함유 기를 포함한다. 본원에 기재된 임의의 질소-함유 화합물이 본원에서 정의된 실질적으로 불용성인 질소-함유 화합물이 되도록, K, Mg, Ca, Sr, Al, 방향족 탄화수소, 또는 부틸 에터 같은 에터 등의 화합물을 추가로 또는 다르게 전해질에 첨가하여, 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 유기 니트로 화합물 등과 같은 질소-함유 화합물의 용해도를 감소시킬 수 있다.

[0103] 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따라, 전해질(106)은 약 30% 내지 약 90%, 또는 약 50% 내지 약 85%, 또는 약 60% 내지 약 80%의 용매; 약 0.1% 내지 약 10%, 또는 약 0.5% 내지 약 7.5%, 또는 약 1% 내지 약 5%의 질소-함유 첨가제; 및 약 1% 내지 약 20%, 또는 약 1% 내지 약 10%, 또는 약 1% 내지 약 5%, 또는 약 4% 이하의 실질적으로 불용성인 질소-함유 물질; 및 약 20% 이하, 또는 약 4% 내지 약 20% 또는 약 6% 내지 약 16%, 또는 약 8% 내지 약 12%의 염(예를 들어, LiTFSI)을 포함한다.

[0104] 다시 도 1을 참조하면, 본 발명의 다양한 실시양태에 따라, 전기화학 전지(100)는 캐쏘드(102)와 애노드(104) 사이에 끼인 분리막(108)을 포함한다. 분리막은 애노드와 캐쏘드를 서로로부터 분리하거나 절연시켜 단락을 방지하는 고체 비-전도성 또는 절연성 물질일 수 있다. 분리막의 공극은 전해질로 부분적으로 또는 실질적으로 채워질 수 있다.

[0105] 분리막은 전지의 제작 동안 애노드와 캐쏘드에 끼워진 다공성 자유 직립형 필름으로서 공급될 수 있다. 다르게는, 다공성 분리막 층을 전극중 하나의 표면에 직접 가할 수 있다.

[0106] 다양한 분리막 물질이 당 업계에 공지되어 있다. 적합한 고체 다공성 분리막 물질의 예는 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 같은 폴리올레핀; 유리 섬유 여과지; 및 세라믹 물질을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 본 발명에 사용하기 적합한 분리막 및 분리막 물질의 추가적인 예는 자유 직립형 필름으로서 또는 전극 중 하나에서의 직접 코팅 도포에 의해 제공될 수 있는 미세다공성 제로겔 층, 예를 들어 미세다공성 슈도-베마이트 층을 포함하는 것이다. 고체 전해질 및 겔 전해질은 또한 이들의 전해질 기능에 덧붙여 분리막으로서의 기능을 할 수 있으며, 이는 애노드와 캐쏘드 사이에서의 이온 수송을 허용한다.

[0107] 본 발명의 다양한 실시양태에 따라, 분리막(108)은 하나 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 폴리에틸렌 이민, 폴리포스파젠, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리아닐린; 폴리아크릴아미드, 폴리알릴아미드 및 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드 등과 같은 고분자 전해질(예를 들어, 작용기로서 니트로 지방족 부분 및 아민기를 가짐)로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 같은 하나 이상의 질소-함유 물질을 포함할 수 있다.

[0108] 분리막(108)중 질소-함유 물질의 조성은 100% 이하, 또는 약 30% 내지 약 60%일 수 있다. 분리막은 전기화학 전지 중량의 약 20% 이하, 또는 약 4% 내지 약 6%일 수 있다.

[0109] 전기화학 전지는 임의의 적합한 집전체(112, 114)를 포함할 수 있다. 집전체는 전극 전체에서 발생된 전류를 효율적으로 수집하고 외부 회로로 이어지는 전기 접속부의 효율적인 부착 표면을 제공하는데 유용하다. 광범위한 집전체가 당 업계에 공지되어 있다. 적합한 집전체는 예를 들어 금속 호일(예를 들어, 알루미늄 호일), 중합체 필름, 금속화된 중합체 필름(예컨대, 알루미늄 도금 폴리에스터 필름 같은 알루미늄 도금 플라스틱 필름), 전기 전도성 중합체 필름, 전기 전도성 코팅을 갖는 중합체 필름, 전기 전도성 금속 코팅을 갖는 전기 전도성 중합체 필름, 및 그에 분산된 전도성 입자를 갖는 중합체 필름을 포함할 수 있다.

[0110] 일부 실시양태에서, 집전체는 알루미늄, 구리, 크롬, 스테인레스 강 및 니켈 또는 이러한 금속의 합금 또는 합금들 같은 하나 이상의 전도성 금속을 포함한다. 다른 집전체는 예를 들어 강 망, 금속 메쉬, 금속 격자, 강 망 격자, 금속 울, 직조된 탄소 직물, 직조된 탄소 메쉬, 부직 탄소 메쉬 또는 탄소 펠트를 포함할 수 있다. 또한, 집전체는 전기화학적으로 불활성일 수 있거나, 전기 활성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 집전체는 전기 활성 물질 층으로서(예컨대, 본원에 기재된 것들과 같은 애노드 또는 캐쏘드로서) 사용되는 물질을 포함할 수 있다.

[0111] 적층, 스퍼터링 또는 증착 같은 임의의 적합한 방법에 의해 표면 상에 집전체를 위치시킬 수 있다. 일부 경우에, 집전체는 하나 이상의 전기화학 전지 구성요소와 적층되는 시판중인 시트로서 제공된다. 다른 경우에, 집

전체는 적합한 표면 상에 전도성 물질을 침착시킴으로써 전극의 제작 동안 제조된다. 측부 또는 가장자리 집전체도 본원에 기재된 전기화학 전지 내로 혼입될 수 있다.

[0112] 집전체는 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 집전체의 두께는 예를 들어 0.1 내지 0.5μ, 0.1 내지 0.3μ, 0.1 내지 2μ, 1 내지 5μ, 5 내지 10μ, 5 내지 20μ, 또는 10 내지 50μ일 수 있다. 특정 실시양태에서, 집전체의 두께는 예를 들어 약 20μ 이하, 약 12μ 이하, 약 10μ 이하, 약 7μ 이하, 약 5μ 이하, 약 3μ 이하, 약 1μ 이하, 약 0.5μ 이하, 또는 약 0.3μ 이하이다. 일부 실시양태에서, 전극의 제작 동안 릴리즈 층의 사용은 매우 얇은 집전체의 형성 또는 사용을 허용하는데, 이는 전지의 총 중량을 감소시킴으로써 전지의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

[0113] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 전기화학 전지는 전지의 하나 이상의 구성요소에 하나 이상의 질소-함유 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전지는 캐쏘드, 애노드, 애노드와 캐쏘드 사이의 분리막, 비-수성 전해질, 및 애노드, 캐쏘드 및 분리막으로 이루어진 군중 하나 이상에서의 질소-함유 물질을 포함할 수 있다. 다르게는, 전지는 캐쏘드, 애노드, 임의적으로는 애노드와 캐쏘드 사이의 분리막, 비-수성 전해질, 및 애노드, 캐쏘드, 분리막 및 전해질로 이루어진 군중 하나 이상에서의 질소-함유 물질을 포함할 수 있는데, 이 때 질소-함유 화합물은 전해질에 가용성이거나 실질적으로 불용성이다. 질소-함유 물질은 전해질에 가용성이거나 실질적으로 불용성이고/이거나, 전해질에 실질적으로 불용성인 잔기에 부착되고/되거나, 전해질에 실질적으로 불용성일 수 있는 질소-함유 작용기를 전지 부분이 포함하도록 캐쏘드, 애노드, 분리막 또는 이들의 일부(들)의 부분을 구성할 수 있다. 예시적인 전지는 전해질에 질소-함유 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예로서, 애노드; 캐쏘드; 분리막; 전해질; 애노드와 캐쏘드; 분리막 및 애노드와 캐쏘드중 하나 또는 둘 다; 전해질 및 애노드와 캐쏘드중 하나 또는 둘 다; 애노드, 캐쏘드 및 분리막; 애노드, 캐쏘드 및 전해질; 애노드, 캐쏘드, 전해질 및 분리막은 본원에 기재된 질소-함유 물질을 포함할 수 있다.

[0114] 예시적인 실시양태에 따른 전기화학 전지는 애노드와 캐쏘드 사이에 끼인 다층 구조체를 포함할 수 있다. 예시적인 다층 구조체는 본원뿐만 아니라 2012년 6월 12일자로 허여된 미국 특허 제 8,197,971 호(발명의 명칭: 전기화학 전지용 리튬 애노드) 및 2010년 8월 10일자로 허여된 미국 특허 제 7,771,870 호(발명의 명칭: 재충전 가능한 리튬 배터리를 비롯한 수성 및 비-수성 전기화학 전지에서의 전극 보호)에 기재되어 있으며, 이들 특허의 내용은 본원의 개시내용과 충돌하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된다.

[0115] 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따른 배터리는 본원에 기재된 하나 이상의 전지, 집전체[예를 들어, 집전체(112, 114)], 집전체에 전기적으로 연결된 리드선 또는 단자(예를 들어, 양극 리드선 및 음극 리드선), 및 전지의 적어도 일부를 둘러싸는 케이싱 또는 하우징을 포함한다.

[0116] 실시예

[0117] 하기 비한정적인 실시예는 대조용 전기화학 전지 및 본 발명의 예시적인 실시양태에 따른 전기화학 전지를 예시한다. 이들 실시예는 예시일 뿐이고, 본 발명을 이들 실시예로 한정하고자 하지 않는다.

[0118] 하기 실시예 및 대조예에서는, 하기 단계에 의해 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하였다: 애노드는, 집전체로서 200nm Cu를 갖는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 상의 진공 침착된 Li(두께: 25㎛)였다. 달리 표시되지 않는 한, 사용된 다공성 분리막은 25㎛ 폴리올레핀[셀가드(Celgard) 2325]이었고, 사용된 캐쏘드는 2.7 내지 2.8mAh/cm^2의 용량을 갖는, 알루미늄 기판 상에 코팅된 $LiCoO_2$였다. 상기 구성요소를 애노드/분리막/캐쏘드/분리막/애노드의 층상 구조체로 조립하였다. 총 활성 캐쏘드 표면적은 33.147cm^2였다. 전지 구성요소를 호일 파우치에 밀봉한 후, 개별적인 전해질 0.35mL를 첨가하였다. 이어, 전지 패키지를 진공 밀봉하였다. 전지를 제한시키지 않고 24시간동안 전해질에 침지시킨 다음, 10kg/cm^2의 압력을 가하였다. 모든 전지를 이러한 압력하에서 순환시켰다. 4.2V의 충전 컷오프 전압, 이어 4.2V에서 1.14mA로의 테이퍼(taper), 및 3.2V의 방전 컷오프를 이용하여, 각각 표준 C/8(11.4mA) 및 C/5 속도(18.2mA)에서 충전 및 방전 사이클링을 수행하였다.

[0119] SEM에 의해, 5회째 방전 후 애노드 형태를 연구하였다. 상이한 전지 사이에서 Li 스트립핑 및 침착을 직접 비교하기 위하여, 전기화학 반응에 관련된 Li의 양을 고정시켰다. 달리 말해, 충전 용량을 65mAh로 제어하였다. 충전 및 방전 속도는 상기 언급한 것과 동일한 컷오프 전압을 가지면서 각각 7.8mA 및 13.7mA였다.

[0120] 대조예 1

[0121] 전해질은 노볼라이트 테크놀로지즈(Novolyte Technologies)에서 구입한, 다이메틸 카본에이트(DMC)와 에틸렌 카

본에이트(EC)의 1:1 중량비의 혼합물중 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)였다. 이 전해질을 Li-이온2라고 칭한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 이 전기화학 전지의 방전 용량은 각 사이클마다 점진적으로 감소하였다. 방전 용량의 손실은 40회 사이클까지 약 10%였다. 도 5에 도시된 재충전 비는 40회 사이클까지 약 0.97이었다. 도 6은 Li-이온 전해질에서의 Li 이용이 매우 불균일하였음을 보여주는, 5회째 방전시 애노드 형태의 SEM 이미지를 도시한다. 뿐만 아니라, Li는 다공성이었고 질소-함유(예컨대, N-O) 화합물 첨가제를 함유하는 전기화학 전지에 비해 매우 높은 표면적으로 느슨하게 팩킹 되었다.

[0122] 실시예 1

[0123] 전기화학 전지는 약 1%(포화) 농도의 $LiNO_3$가 전해질에 혼입된 것을 제외하고는 대조예 1과 동일하였다.

[0124] 실시예 2

[0125] 전기화학 전지는 약 1% 농도의 $LiNO_3$ 및 약 0.4% 농도의 질산피리딘이 전해질에 혼입된 것을 제외하고는 대조예 1과 동일하였다.

[0126] 실시예 1 및 2 둘 다에서, 첨가제를 갖는 전해질에서 방전 용량의 감쇠 속도(도 4) 및 재충전 비(도 5)는 상당히 개선되었다. 이들 첨가제의 존재는 놀랍게도 또한 예시치 못하게도 Li 애노드 표면 형태를 개선하였다. 더욱 균질한 Li 이용이 관찰되었고(도 6), Li는 Li-이온 전해질에서의 애노드에 비해 상당히 감소된 표면적으로 빽빽하게 팩킹되었다. 전지 사이클 수명은 표준 Li-이온 전해질에서의 약 50 사이클로부터 첨가제로서 $LiNO_3$를 갖는 전해질에서의 약 90 사이클로 증가하였다.

[0127] 실시예 3

[0128] 전해질은 $LiNO_3$를 현탁액으로서 전해질에 혼입시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였다. 사이클 수명은 표준 Li-이온 전해질(대조예)에서의 사이클 수명보다 2배 이상 더 길었을 뿐만 아니라 $LiNO_3$ 용액을 갖는 전해질에서의 사이클 수명보다 더 우수하였다. 더 많은 $LiNO_3$가 연속적으로 전해질 용액으로 혼입되어 수명 사이클 동안 $LiNO_3$ 분해로 인한 손실을 보충한 것으로 생각된다.

[0129] 실시예 4

[0130] 전해질은 실시예 1과 동일하였다. 사용된 캐쏘드는 NCM424($LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$)였다. 시험 조건은 $LiCoO_2$ 캐쏘드 물질을 포함하는 전지에 대해 상기 기재된 것과 동일하였다. 충전 및 방전 사이클링이 각각 표준 C/8 및 C/5 속도로 수행되도록 캐쏘드 용량에 따라 충전 및 방전 전류를 조정하였다. $LiNO_3$ 첨가제를 갖는 전해질을 포함하는 전지에 있어서 도 7에 도시된 바와 같은 방전 용량의 감쇠 속도 및 도 8에 도시된 바와 같은 재충전 비가 상당히 개선되었다.

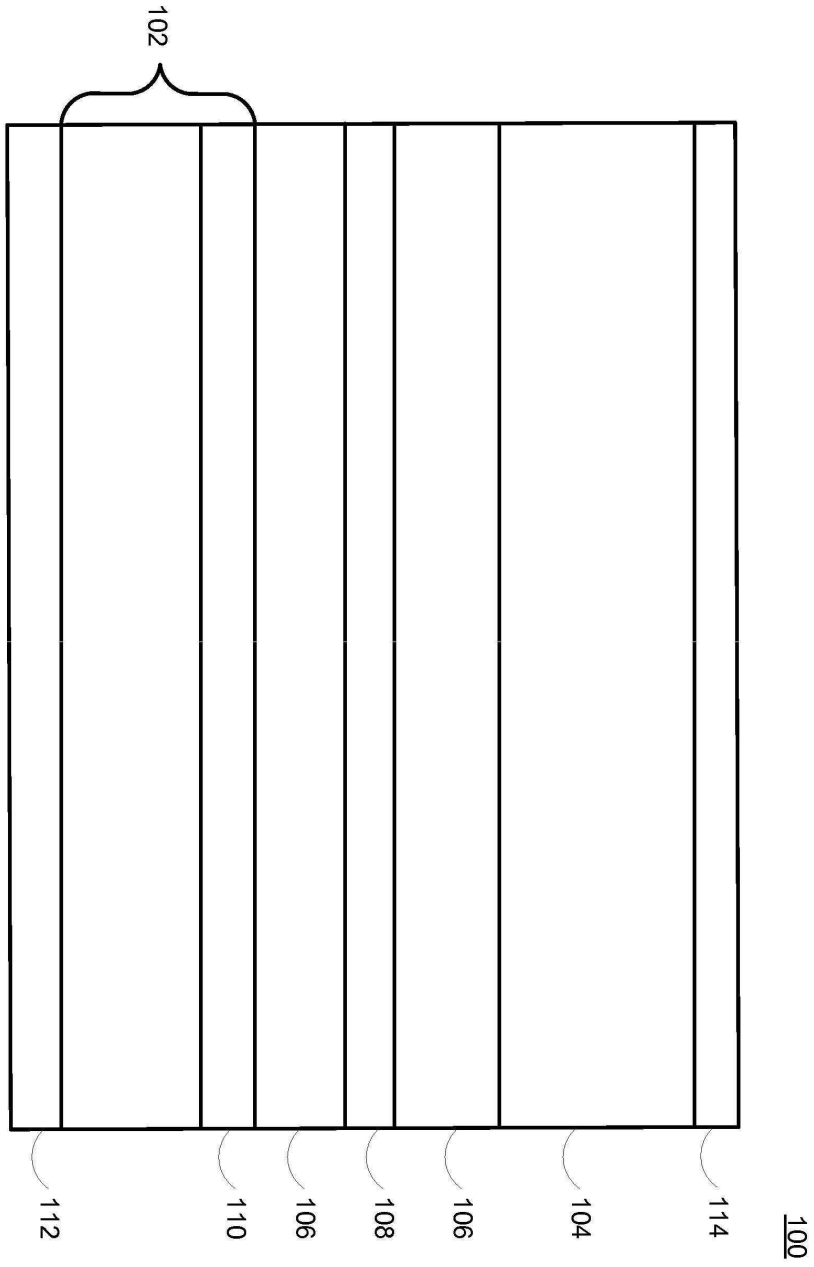
[0131] 실시예 5

[0132] 전해질은 실시예 3과 동일하였다. 사용된 캐쏘드는 NCM111($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)이었다. 충전 및 방전 사이클링이 각각 표준 C/8 및 C/5 속도로 수행되도록 캐쏘드 용량에 따라 충전 및 방전 전류를 조정하였다. 도 9에 도시된 바와 같이, 전지 사이클 수명은 표준 Li-이온 전해질에서의 약 80 사이클로부터 첨가제로서 $LiNO_3$를 갖는 전해질에서의 약 120 사이클로 증가하였고, 현탁액으로서의 $LiNO_3$를 갖는 전해질에서의 약 140 사이클로 증가하였다.

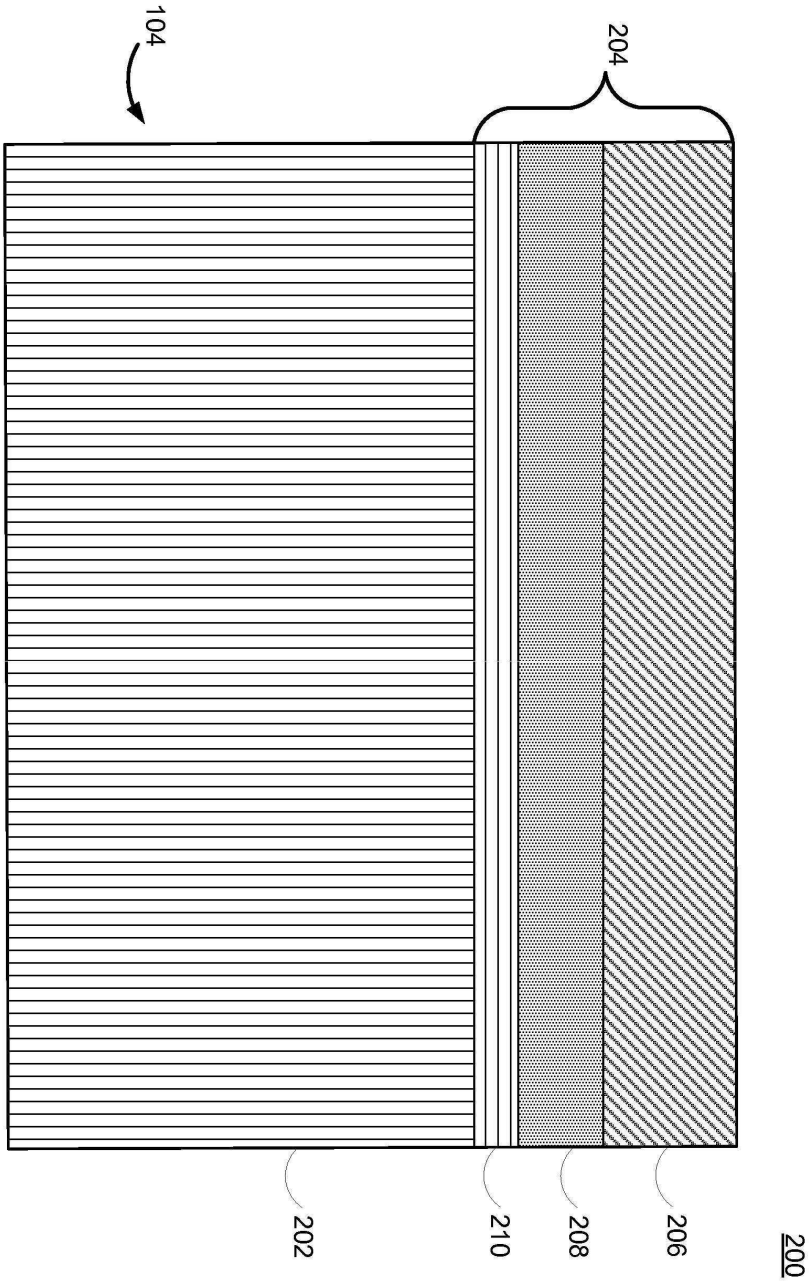
[0133] 다수의 예시적인 실시양태 및 실시예를 참조하여 본 발명을 상기에 기재하였다. 본원에 도시 및 기재된 특정 실시양태는 본 발명의 예시적인 실시양태의 예시이며, 본 발명의 영역을 한정하고자 하지 않음을 알아야 한다. 본 발명의 영역으로부터 벗어나지 않으면서 본원에 기재된 실시양태에 대해 변화 및 변형을 이룰 수 있음을 알게 될 것이다. 이들 및 다른 변화 또는 변형을 본 발명의 영역 내에 포함시키고자 한다.

도면

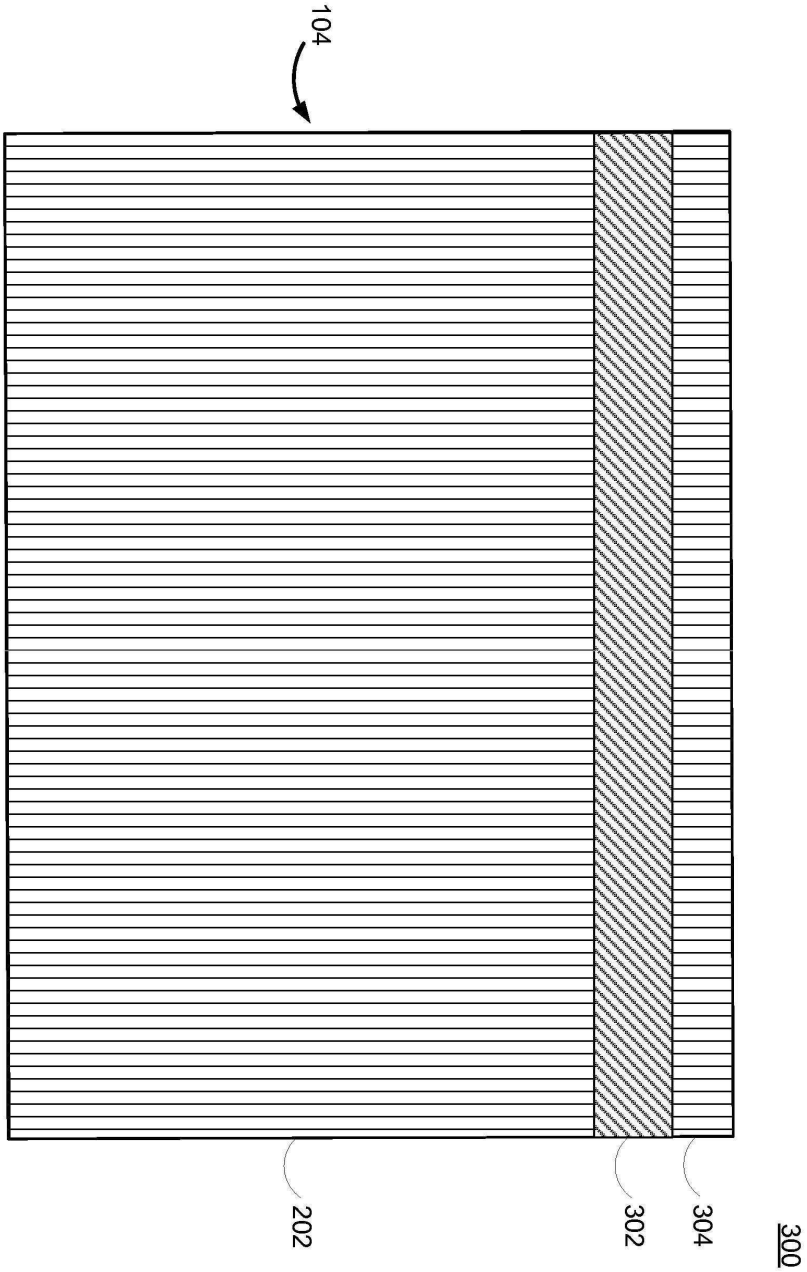
도면1



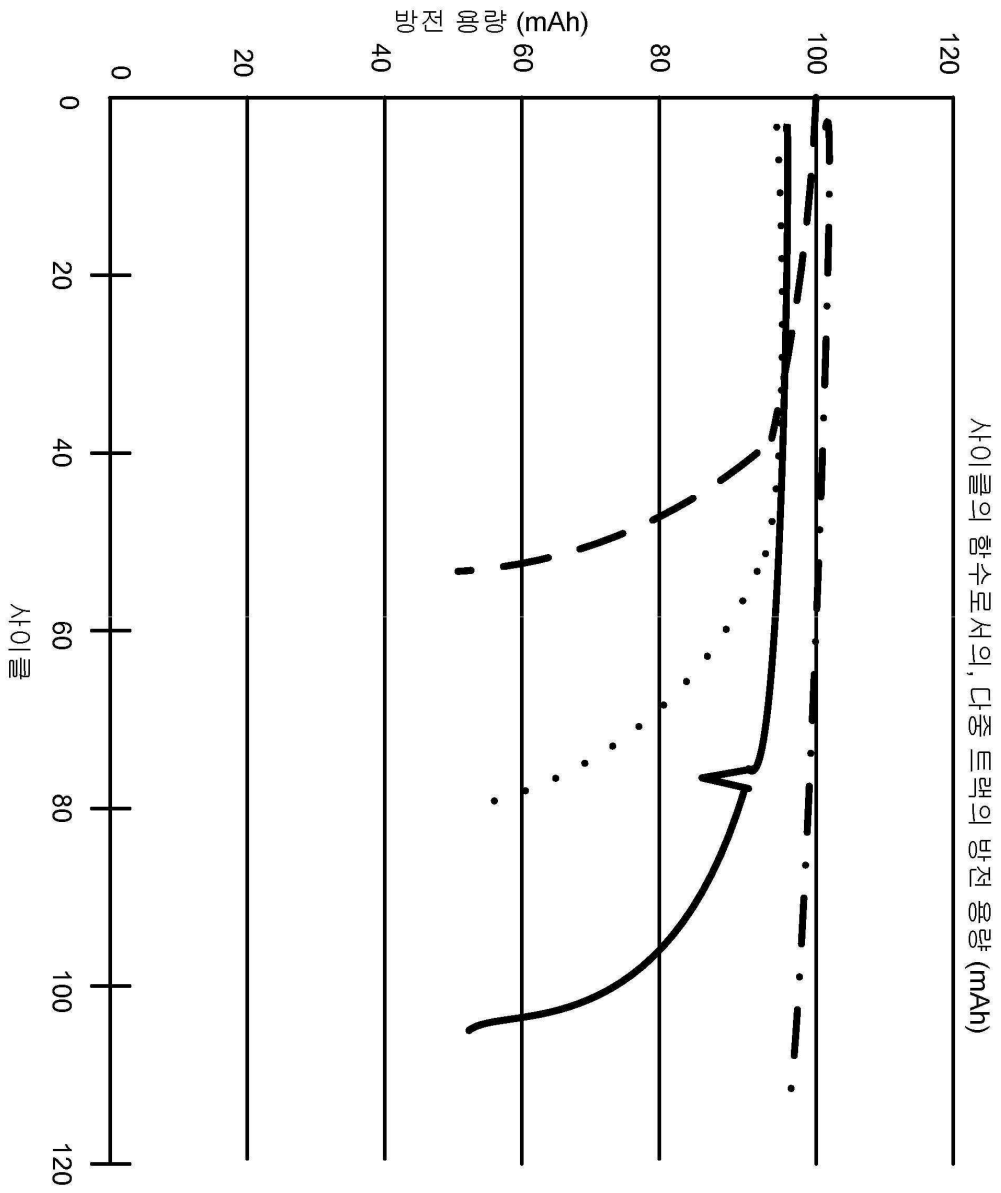
도면2



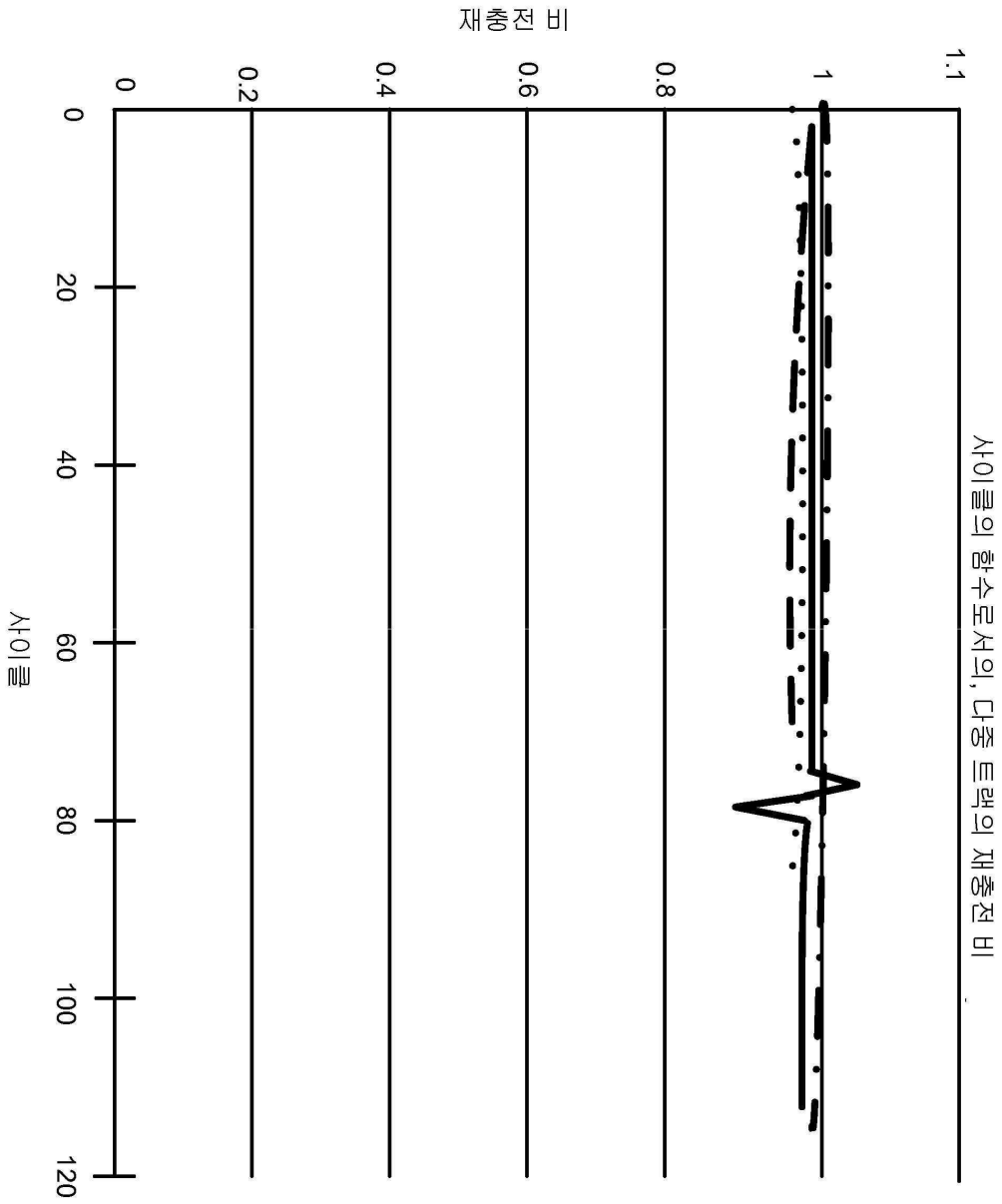
도면3



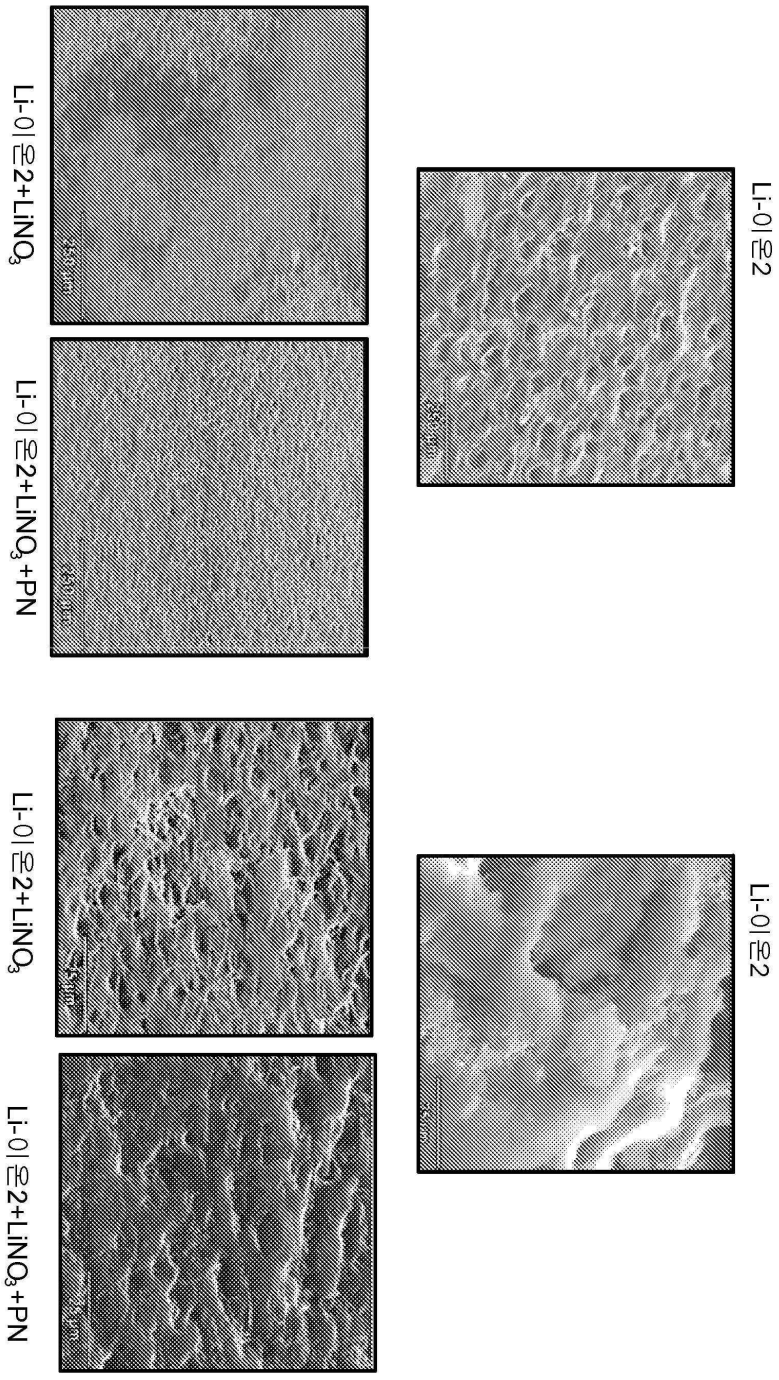
도면4


방전 용량 (mAh)
0
20
40
60
80
100
120
사이클
0
20
40
60
80
100
120
사이클의 함수로서의, 다중 트랙의 방전 용량 (mAh)

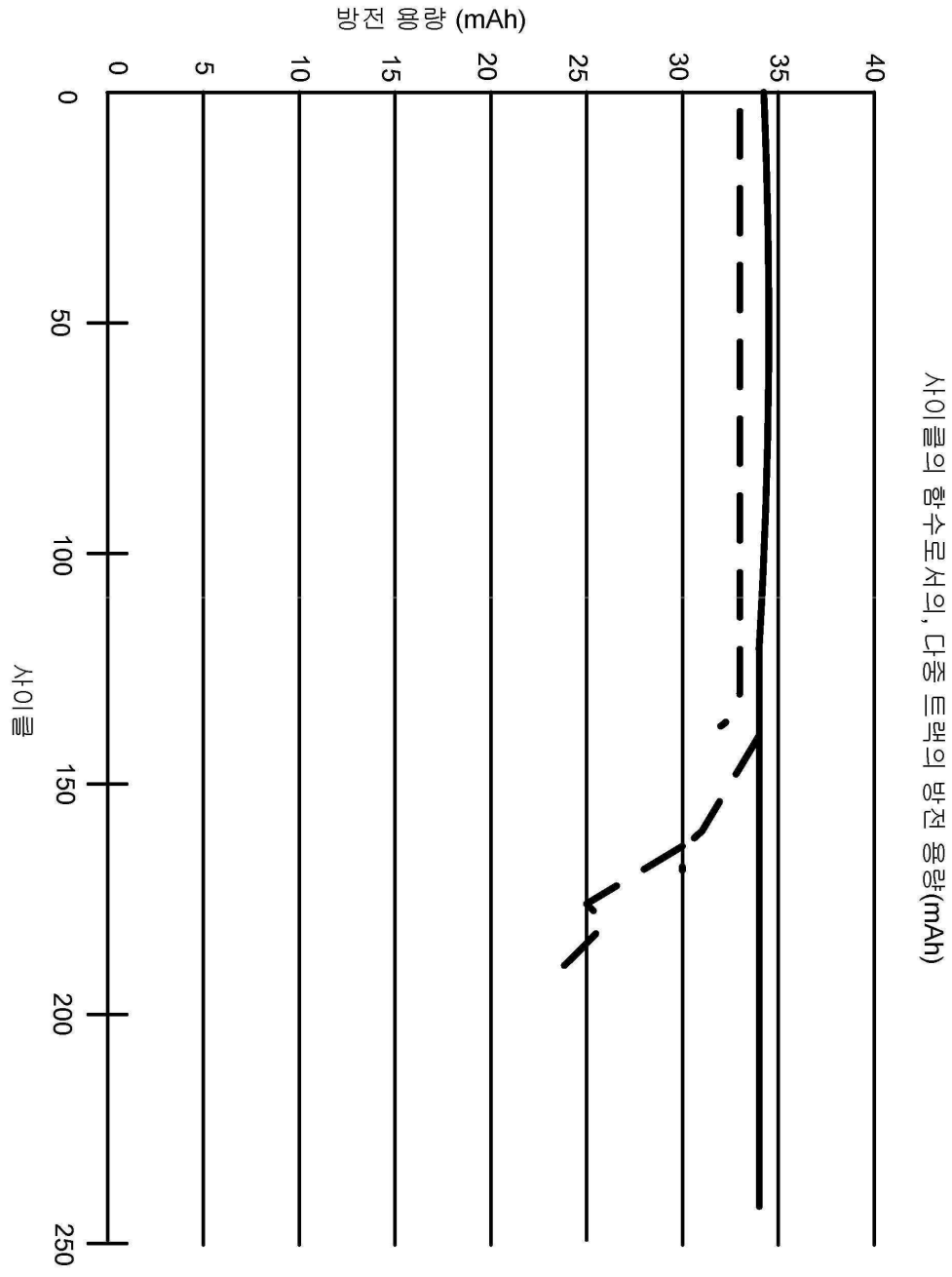
도면5


재충전 비
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.1
사이클
0
20
40
60
80
100
120
사이클의 함수로서의, 다중 트랙의 재충전 비

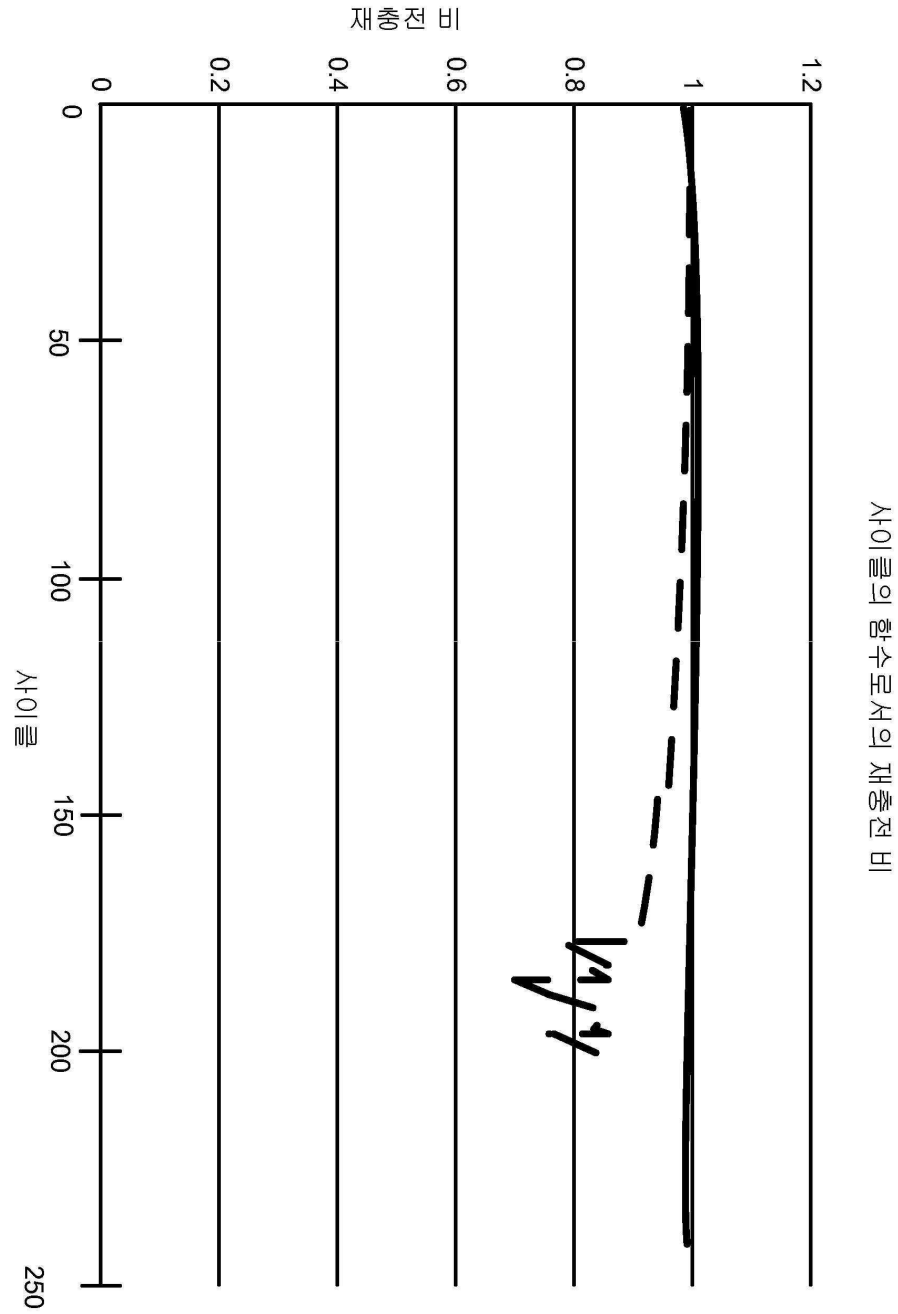
도면6


Li-이온2
Li-이온2+LiNO3
Li-이온2+LiNO3+PN
Li-이온2
Li-이온2+LiNO3
Li-이온2+LiNO3+PN

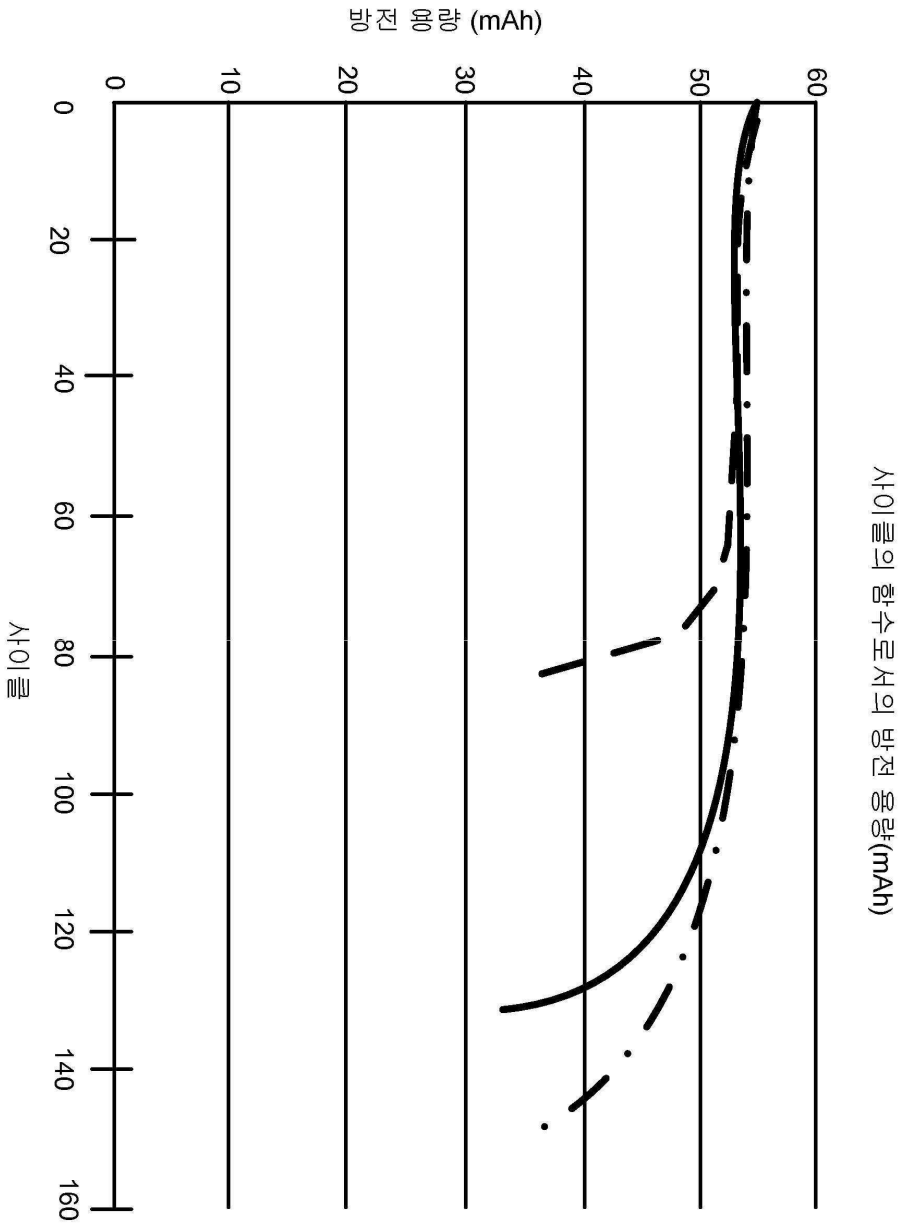
도면7


방전 용량 (mAh)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
사이클
0
50
100
150
200
250
사이클의 함수로서의, 다중 트랙의 방전 용량(mAh)

도면8



도면9


방전 용량 (mAh)
0
10
20
30
40
50
60
사이클
0
20
40
60
80
100
120
140
160
사이클의 함수로서의 방전 용량(mAh)