



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월09일
(11) 등록번호 10-2664549
(24) 등록일자 2024년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7037439
(22) 출원일자(국제) 2018년05월18일
심사청구일자 2021년05월17일
(85) 번역문제출일자 2019년12월18일
(65) 공개번호 10-2020-0000446
(43) 공개일자 2020년01월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/033314
(87) 국제공개번호 WO 2018/213661
국제공개일자 2018년11월22일
(30) 우선권주장
62/508,496 2017년05월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015534254 A*
US20090155676 A1*
WO2017083655 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시온 파워 코퍼레이션
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900
이.
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트
라세 38
(72) 발명자
랴오 자오후이
미국 애리조나주 85718 투산 노스 카미노 카트리
나 6502
스코딜리스-켈리 차리클레이
미국 애리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어
드라이브 10541
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 41 항

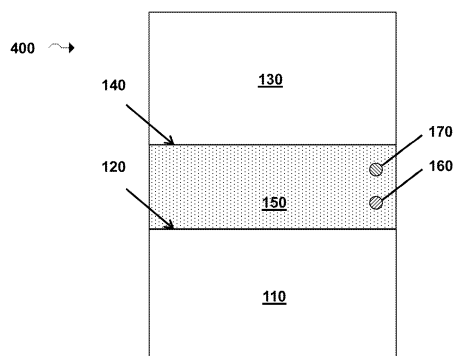
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 전기화학 전지용 부동태화제

(57) 요약

부동태화제를 포함하는 전기화학 전지 및/또는 전기화학 전지 예비-제품을 포함하는 물품 및 방법이 전반적으로 제공된다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 전기화학 전지는 제 1 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명의 전기화학 전지는, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극(예를 들어, 상기 제 1 전극에 대한 상대 전극), 상기 제 1 표면을 부동태화하도록 구성되고 배열된 제 1 부동태화제, 및 상기 제 2 표면을 부동태화하도록 구성되고 배열된 제 2 부동태화제를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1d



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

(72) 발명자

켈리 트레이시 얼

미국 애리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어
드라이브 10541

미하일릭 유리 브이

미국 애리조나주 85748 투산 노스 프로몬토리 درا
이브 840

슈나이더 홀거

독일 67059 루드비히스펜 벵크키세르플라츠

명세서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하고 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극;

제 2 표면을 포함하는 제 2 전극;

전해액;

잔테이트 기를 포함하는 제 1 부동태화제; 및

제 2 부동태화제

를 포함하고,

이때 상기 제 2 부동태화제는 (옥살레이토)보레이트 기를 포함하고 상기 전해액 중에 0.2 중량% 이상으로 존재하고,

상기 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 상기 제 1 부동태화제의 총 중량의 비가 0.25 이상 및 3 이하인, 전기화학 전지(electrochemical cell).

청구항 2

리튬을 포함하고 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극;

제 2 표면을 포함하는 제 2 전극;

전해액;

잔테이트 기를 포함하는 제 1 부동태화제; 및

제 2 부동태화제

를 포함하고,

이때 상기 제 2 부동태화제는, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트, 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종(species), 및 비닐 기는 없지만 전기화학 전지 사이클링시 비닐 기를 생성할 수 있는 화학종 중 하나 이상을 포함하고,

상기 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 상기 제 1 부동태화제의 총 중량의 비가 0.25 이상 및 3 이하인, 전기화학 전지.

청구항 3

리튬을 포함하고 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극;

제 2 표면을 포함하고 리튬에 대해 2.8V 이상 4.5V 이하의 전압을 갖는 제 2 전극;

전해액;

N-O 화합물을 포함하는 제 1 부동태화제; 및

제 2 부동태화제

를 포함하고,

이때 상기 제 2 부동태화제는 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종을 포함하고,

상기 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 상기 제 1 부동태화제의 총 중량의 비가 0.25 이상 및 3 이하인, 전기화학 전지.

청구항 4

리튬을 포함하고 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극;

제 2 표면을 포함하는 제 2 전극;

전해액;

칼륨 3급-부틸 잔테이트를 포함하는 제 1 부동태화제; 및

제 2 부동태화제

를 포함하고,

이때 상기 제 2 부동태화제는, (옥살레이토)보레이트 기를 포함하는 화학종, 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종, 비닐 기를 포함하는 화학종, 및 비닐 기는 없지만 전기화학 전지 사이클링시 비닐기를 생성할 수 있는 화학종 중 하나 이상을 포함하고,

상기 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 상기 제 1 부동태화제의 총 중량의 비가 0.25 이상 및 3 이하인, 전기화학 전지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

(옥살레이토)보레이트 염을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (옥살레이토)보레이트 염이 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 (옥살레이토)보레이트 염이 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 부동태화제가 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 부동태화제가 다이플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 나이트레이트를 포함하고,

상기 제 2 부동태화제가 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트를 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 나이트레이트를 포함하고,

상기 제 2 부동태화제가 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 둘 다를 포함하는, 전기

화학 전지.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 나이트레이트를 포함하고,

상기 제 2 부동태화제가 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트 각각을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 나이트레이트를 포함하고,

상기 제 2 부동태화제가 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트 각각을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 용매인, 전기화학 전지.

청구항 15

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 비-용매인, 전기화학 전지.

청구항 16

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가, 상기 전해액에 적어도 부분적으로 용해될 수 있는 첨가제인, 전기화학 전지.

청구항 17

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 염을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 잔테이트, 리튬 에틸 잔테이트, 리튬 이소부틸 잔테이트, 리튬 3급-부틸 잔테이트, 칼륨 잔테이트, 칼륨 에틸 잔테이트, 칼륨 이소부틸 잔테이트, 칼륨 3급-부틸 잔테이트, 및/또는 잔테이트 작용기-함유 중합체 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 19

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 부동태화제가 리튬 카바메이트, 리튬 다이티오카바메이트, 폴리카바메이트, 리튬 다이에틸다이티오카바메이트, 리튬 N,N-다이메틸다이티오카바메이트, 칼륨 카바메이트, 칼륨 다이티오카바메이트 및/또는 칼륨 다이에틸다이티오카바메이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 20

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 전극이 리튬에 대해 2.8V 이상 4.5V 이하의 전압을 갖는, 전기화학 전지.

청구항 21

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 전극이 리튬-층간삽입(lithium-intercalation) 전극인, 전기화학 전지.

청구항 22

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 전극이 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 23

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 전극이 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 24

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 전극이 리튬 코발트 옥사이드를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 25

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 전극이 리튬 철 포스페이트를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 26

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해액이 용매를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 27

제 26 항에 있어서,
상기 용매가 카보네이트 기를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 28

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해액이, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이 옥솔란, 다이메톡시에탄 및 에틸렌 카보네이트 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 29

제 26 항에 있어서,
상기 용매가 다이메틸 카보네이트와 에틸렌 카보네이트의 혼합물을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 30

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해액이 리튬 염을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 31

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해액이, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 트라

이플루오로메탄설폰네이트, 리튬 비스(트라이플루오로메탄설폰일)이미드, 리튬 헥사플루오로포스페이트 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 32

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 1 부동태화제가 상기 제 1 표면을 부동태화하도록 구성되고 배열된, 전기화학 전지.

청구항 33

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 부동태화제가, 상기 제 2 전극의 제 2 표면 상에서 상기 제 1 부동태화제의 분해를 감소시키도록 구성되고 배열된, 전기화학 전지.

청구항 34

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 부동태화제가, 상기 제 2 전극의 제 2 표면 상에서 상기 전해액 성분의 분해를 감소시키도록 구성되고 배열된, 전기화학 전지.

청구항 35

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 부동태화제가, 상기 전해액 성분의 산화를 감소시키도록 구성되고 배열된, 전기화학 전지.

청구항 36

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
보호 층을 추가로 포함하는 전기화학 전지.

청구항 37

제 36 항에 있어서,
상기 보호 층이 상기 제 1 전극 상에 배치된, 전기화학 전지.

청구항 38

제 36 항에 있어서,
상기 보호 층이 다공성인, 전기화학 전지.

청구항 39

제 36 항에 있어서,
상기 보호 층이 약 25% 이상 약 80% 이하의 다공도(porosity)를 갖는, 전기화학 전지.

청구항 40

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제 2 부동태화제가 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하고,
상기 제 2 전극이 리튬-충간삽입 전극이고,
상기 전해액이, 카보네이트 기를 포함하는 용매를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 41

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 부동태화제가, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 포함하는 (옥살레이토)보레이트 염을 포함하고,

상기 전해액이, 다이메틸 카보네이트와 에틸렌 카보네이트의 혼합물을 포함하는 용매를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지를 포함하는 물품 및 방법이 전반적으로 제공된다.

배경 기술

[0002] 최근 수년간, 리튬-함유 애노드를 사용하여 고 에너지 밀도 배터리를 개발하는데 상당한 관심이 존재하였다. 상기 전지에서, 캐소드 활물질의 환원 및 산화의 전기화학적 과정은 일반적으로 리튬 이온을 포함한다. 특히, 캐소드 활물질은 충방전 과정 동안 리튬 이온을 전기화학적으로 증감삼입하고/하거나 가용성 및 불용성 리튬 화합물을 생성할 수 있다. 상기 캐소드 활물질을 갖는 재충전가능 배터리는 일반적으로 제한된 사이클 수명을 나타낸다. 따라서, 사이클 수명 및/또는 다른 개선점을 증가시키기 위한 물품 및 방법이 이로우 것이다.

발명의 내용

[0003] 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지를 포함하는 물품 및 방법이 전반적으로 제공된다. 본원에 개시된 요지는, 몇몇 경우, 밀접한 관계의 생성물, 특정 문제에 대한 대안적 해결책, 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 물품의 복수개의 상이한 용도를 포함한다.

[0004] 하나의 세트의 실시양태에서, 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다. 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 N-O 화합물을 포함하고, 제 2 부동태화제는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0005] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, N-O 화합물을 포함하는 제 1 부동태화제, 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트, 및 비닐 기는 없지만 전기화학 전지 사이클링시 비닐 기를 생성할 수 있는 화학종 중 하나 이상을 포함한다.

[0006] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, N-O 화합물을 포함하는 제 1 부동태화제, 및 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종을 포함하는 제 2 부동태화제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 전극은 리튬에 대해 2.8V 이상 4.5V 이하의 전압을 가진다.

[0007] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 잔테이트 기를 포함하는 제 1 부동태화제, 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 제 2 부동태화제는, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트, 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종, 및 비닐 기는 없지만 전기화학 전지 사이클링시 비닐 기를 생성할 수 있는 화학종 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0008] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 잔테이트 기를 포함하는 제 1 부동태화제, 및 (옥살레이토)보레이트 기를 포함하는 제 2 부동태화제를 포함한다. 제 2 부동태화제는 0.2 중량% 이상의 농도로 전해액에 존재한다.

[0009] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 리튬 나이트레이트를 포함하는 제 1 부동태화제, 및 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종을 포함하는 제 2 부동태화제를 포함한다.

[0010] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 3급-부틸 잔테이트를 포함하는 제 1 부동태화제, 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 제 2 부동

태화제는 하나 이상의 (옥살레이트)보레이트 기를 포함할 수 있고, 제 2 부동태화제는, 전지 사이클링 동안 중합되어 캐소드 상에 층을 형성할 수 있는 화학종, 비닐 기를 포함하는 화학종, 및 비닐 기는 없지만 전기화학 전지 사이클링시 비닐 기를 생성할 수 있는 화학종 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0011] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 제 1 부동태화제는, 잔테이트 염 및 카바메이트 염 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제 2 부동태화제는 실란을 포함할 수 있다.

[0012] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 전해액, N-O 화합물을 포함하는 제 1 부동태화제, 및 실란을 포함하는 제 2 부동태화제를 포함한다. 실란은 제 2 표면의 적어도 일부에 화학적으로 결합될 수 있다.

[0013] 특정 실시양태는 방법에 관한 것이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 방법은, 리튬 및 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 1 부동태화제, 및 제 1 부동태화제와 상이한 제 2 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지에서 수행될 수 있다. 상기 방법은, 제 2 부동태화제를 사용하여 제 2 전극의 제 2 표면 상에 부동태화 층을 형성하는 단계, 및 제 2 부동태화제를 포함하지 않고 모든 다른 인자는 동일한 유사한 전기화학 전지에서의 분해에 비해, 제 1 부동태화제의 분해를 감소시키고/시킴거나 제 1 부동태화제에 의해 촉진되는 전해액 성분의 분해를 감소시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 몇몇 실시양태에서, 상기 방법은, 미립자 전기활성 물질을 실란에 노출시키는 단계, 및 상기 전기활성 물질을, 결합제를 포함하는 용매에 첨가하여 슬러리를 형성하는 단계를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 1시간 이상 동안, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한 슬러리의 저장 모듈러스보다 크다.

[0015] 특정 실시양태는 슬러리에 관한 것이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 미립자 전기활성 물질, 결합제 및 용매를 포함한다. 상기 미립자 전기활성 물질은 리튬 이온 충전/방전 캐소드 물질을 포함할 수 있고, 상기 미립자 전기활성 물질은 $8 \mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한 슬러리의 저장 모듈러스보다 크다.

[0016] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는, 25 중량% 이상의 양으로 니켈을 포함하고 $20 \mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 직경을 갖는 미립자 전기활성 물질, 결합제 및 용매를 포함한다. 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한 슬러리의 저장 모듈러스보다 크다.

[0017] 본 발명의 다른 이점 및 신규한 특징들은, 첨부된 도면과 함께 고려될 때, 본 발명의 다양한 비제한적인 실시양태의 하기 상세한 설명으로부터 자명해질 것이다. 본원 명세서 및 참고로 인용된 문헌이, 상충되고/되거나 불일치하는 개시내용을 포함하는 경우에는, 본원 명세서가 우선할 것이다. 참고로 인용된 둘 이상의 문헌이 서로에 대해 상충되고/되거나 불일치하는 개시내용을 포함하는 경우, 더 나중 유효일을 갖는 문서가 우선할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 발명의 비제한적인 실시양태는, 개략적인 것이며 일정한 비율로 축소하여 그려진 것으로 의도되지 않는 첨부된 도면을 참조하여 예로서 기술될 것이다. 도면에서, 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 단일 숫자로 표시된다. 명확성을 위해, 모든 구성요소가 모든 도면에 표기되는 것은 아니며, 당업자가 본 발명을 이해할 수 있도록 하는데 도시가 반드시 필요한 것은 아닌 경우에는 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소가 도시되는 것도 아니다.

도 1a는, 본 발명의 다양한 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 1b는, 본 발명의 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 부동태화제에 의해 부동태화된 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 1c는, 본 발명의 몇몇 실시양태에 따라 제 1 부동태화 층의 형성을 도시하는, 제 1 부동태화제에 의해 부동태화된 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 1d는, 본 발명의 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 부동태화제에 의해 부동태화된 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 부동태화제에 의해 부동태화된 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는, 특정 실시양태에 따른 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 1e는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른, 제 1 부동태화제에 의해 부동태화된 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 1 표면에 인접한 제 1 부동태화 층, 제 2 부동태화제에 의해 부동태화된 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 2a는, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 1 부동태화제를 포함하는 저장소, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는, 몇몇 실시양태에 따른 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 2b는, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 2 부동태화제를 포함하는 저장소, 및 전해액을 포함하는, 특정 실시양태에 따른 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 2c는, 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 1 부동태화제를 포함하는 저장소, 제 2 부동태화제를 포함하는 저장소, 및 제 1 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 3a는, 특정 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 1 표면에 인접하여 배치된 제 1 부동태화제 층, 및 제 2 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 3b는, 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 2 표면에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층, 및 제 1 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 3c는, 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 1 표면에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층, 제 2 표면에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층, 및 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 3d는, 몇몇 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 제 1 표면에 인접하여 배치된 제 1 부동태화제 층, 제 1 부동태화제 층에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층, 제 2 표면에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층 및 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 4a는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 분리막 표면을 포함하는 분리막, 분리막 표면에 인접하여 배치된 부동태화제 층, 및 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 4b는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 보호 층 표면을 포함하는 보호 층, 및 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 4c는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극, 보호 층 표면을 포함하는 보호 층, 보호 층 표면에 인접하여 배치된 부동태화제 층, 및 부동태화제를 포함하는 전해액을 포함하는 전기화학 전지의 개략적인 단면도이다.

도 4d는, 적용된 이방성 힘 하에서의 전기화학 전지의 개략도이다.

도 5a는, 미립자 전기활성 물질을 부동태화제로 처리하는 방법의 개략도이다.

도 5b는, 미립자 전기활성 물질을 슬러리에 첨가하는 방법의 개략도이다.

도 5c는, 미립자 전기활성 물질, 용매 및 결합제를 포함하는 슬러리의 개략도이다.

도 6은, 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 전기화학 전지의 방전 용량을 나타내는 도표이다.

도 7은, 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 전기화학 전지의 방전 용량을 나타내는 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지 및/또는 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지 예비-제품을 포함하는 물품 및 방법이 전반적으로 제공된다. 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 제 1 및 제 2 부동태화제를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 제 1 표면을 포함하는 제 1 전극, 제 2 표면을 포함하는 제 2 전극(예를 들어, 제 1 전극에 대한 상대 전극), 제 1 표면을 부동태화하도록 구성되고 배열된 제 1 부동태화제, 및 제 2 표면을 부동태화하도록 구성되고 배열된 제 2 부동태화제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우, 제 1 부동태화제는 N-O 함유 화합물, 카바메이트 화합물, 폴리카바메이트 화합물, 잔테이트 화합물 및/또는 폴리잔테이트 화합물을 포함할 수 있다. 특정 경우, 제 1 부동태화제는 제 1 전극(예를 들어, 리튬 금속 전극) 상에 부동태화 층을 형성할 수 있다. 제 2 부동태화제는, 제 2 전극(예를 들어, 캐소드, 예컨대 리튬-충간 삽입 전극)을 부동태화할 수 있는 물질을 포함할 수 있다.
- [0020] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 제 2 부동태화제가 없는 경우, 제 1 또는 제 2 부동태화제를 포함하지 않고 모든 다른 인자는 동일한 대조군 전기화학 전지에 비해 전기화학 전지의 사이클 수명을 감소시킬 수 있다. 그러나, 제 1 및 제 2 부동태화제의 존재는, 다른 모든 인자는 동일한 대조군 전기화학 전지에 비해 전기화학 전지의 사이클 수명을 증가시킬 수 있다.
- [0021] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 제 2 부동태화제가 없는 경우, 제 1 또는 제 2 부동태화제를 포함하지 않고 모든 다른 인자는 동일한 대조군 전기화학 전지에 비해 전기화학 전지의 사이클 수명을 증가시킬 수 있다. 그러나, 제 1 및 제 2 부동태화제의 존재는, 다른 모든 인자는 동일한 대조군 전기화학 전지에 비해 제 1 부동태화제를 포함하지만 제 2 부동태화제는 없고 다른 모든 인자는 동일한 대조군 전기화학 전지에 비해 전기화학 전지의 사이클 수명을 증가시킬 수 있다.
- [0022] 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는, 제 2 부동태화제를 포함하지 않고 다른 모든 인자는 동일한 유사한 전기화학 전지에서의 분해에 비해, 전기화학 전지의 사이클링 동안 제 1 부동태화제의 분해를 감소 또는 방지하고/하거나, 제 1 부동태화제에 의해 촉진되는 전해액 성분의 분해를 감소 또는 방지하도록 구성되고 배열될 수 있다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화제의 산화를 감소시키고/시킴거나, 전해액 성분의 산화를 감소시킬 수 있다. 제 1 및 제 2 부동태화제의 다른 구성도 가능하다.
- [0023] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 본원에서 제 2 부동태화제로 지칭되는 임의의 부동태화제는 포함하지 않고, 본원에서 제 1 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 2개 이상 포함할 수 있다. 2개의 제 1 부동태화제는 상승적으로 상호작용하여, 개별적으로 제 1 부동태화제의 전기화학 전지에 대한 영향으로부터 예상되는 것 이상으로, 전기화학 전지의 하나 이상의 특성을 향상시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 본원에서 제 1 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 2개 이상 포함할 수 있고, 본원에서 제 2 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0024] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 본원에서 제 1 부동태화제로 지칭되는 임의의 부동태화제는 포함하지 않고, 본원에서 제 2 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 2개 이상 포함할 수 있다. 2개의 제 2 부동태화제는 상승적으로 상호작용하여, 개별적으로 제 2 부동태화제의 전기화학 전지에 대한 영향으로부터 예상되는 것 이상으로, 전기화학 전지의 하나 이상의 특성을 향상시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 본원에서 제 2 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 2개 이상 포함할 수 있고, 본원에서 제 1 부동태화제로 지칭되는 부동태화제를 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0025] 전기화학 전지 예비-제품이 제공되는 실시양태(예를 들어, 전기화학 전지의 구성요소, 예컨대 전극이 제공되는 실시양태)에서, 상기 예비-제품은 조건화(conditioning) 공정에 의해 전기화학 전지로 변환되거나 전기화학 전지용 구성요소로 변환될 수 있다. 조건화 공정은, 전기화학 전지 예비-제품의 하나 이상의 구성요소의 임의의 적합한 형태, 예컨대 화학적, 물리적, 공간적 및/또는 형태학적 변형을 취할 수 있다. 또한, 본원에서 논의된 많은 것이, 전기화학 전지 및 전기화학 전지의 구성에 초점을 맞추고 있지만, 이는 결코 제한적인 것이 아니며, 전기화학 전지에 대한 임의의 언급은 전기화학 전지 예비-제품도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 도 1a는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른 전기화학 전지(100)를 도시한다. 전지(100)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140) 및 전해액(150)을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기

전기화학 전지는, 제 1 표면을 부동태화하도록 구성된(및/또는 부동태화할 수 있는) 제 1 부동태화제, 및 제 2 표면을 부동태화하도록 구성된(및/또는 부동태화할 수 있는) 제 2 부동태화제 둘 다를 추가로 포함한다. 하기 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 전기화학 전지의 임의의 적합한 구성요소의 일부일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 전해액(예를 들어, 전해액(150)) 중에, 전지의 구성요소 내에 입자 형태로 및/또는 전지 내의 층 형태로 존재한다. 다른 구성도 가능하다.

[0027] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 제 1 표면을 부동태화하도록 구성된(및/또는 부동태화할 수 있는) 화학종이다. 특정 실시양태에 따르면, 제 1 표면의 부동태화는, 제 1 표면과 이것이 노출되는 다른 화학종의 반응을 감소 또는 방지하는 것을 포함할 수 있고/있거나, 제 1 표면과 이것이 노출되는 화학종의 하나 이상의 반응을 촉매화하거나 달리 촉진시키는 것을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 표면을 부동태화하기에 적합한 화학종은 제 1 표면과 및/또는 제 1 표면에서 반응하는 능력을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 표면에서의 부동태화제의 반응은 부동태화제 내의 특정 작용기의 존재에 의해 가능할 수 있다. 표면을 부동태화하는 것은, 다른 화학종이 상기 표면에 접근하는 것을 방지하는 층을 표면에 직접 인접하여 형성하는 것을 포함할 수 있고/있거나, 표면이 이의 촉매 능력을 상실하도록 상기 표면과 반응하는 것을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 제 1 부동태화 층을 형성할 수 있으며, 이는, 제 1 부동태화제를 포함하고/하거나 제 1 부동태화제를 수반하는 반응의 생성물을 포함하는 층이다. 제 1 부동태화제는, 전기화학 전지의 사이클링 동안 제 2 부동태화제의 분해를 감소 또는 방지하고/하거나 제 2 부동태화제에 의해 촉진되는 전해액 성분의 분해를 감소 또는 방지하도록 구성 및 배열될 수 있다.

[0028] 또다른 층(들) "상에 배치된", "사이에 배치된", "상에 존재하는" 또는 "에 인접한" 것으로 지칭되는 층은, 이것이 직접 상기 층(들) 상에 배치되거나, 이들 사이에 배치되거나, 이의 상에 존재하거나, 또는 이에 인접하여 배치될 수 있거나, 개재 층이 또한 존재할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 제 1 전극 또는 제 2 전극에 인접하는 것으로 본원에 기술된 첨가제 층은 제 1 전극 또는 제 2 전극에 직접 인접할 수 있거나(예를 들어, 직접 물리적 접촉할 수 있거나), 또는 개재 층(예를 들어, 다른 보호 층)이 제 1 전극과 첨가제 층 사이에 위치될 수 있다. 또다른 층에 "직접 인접한", "직접 상에 존재하는" 또는 "이와 접촉하는" 층은, 개재 층이 존재하지 않음을 의미한다. 또한, 하나의 층이 또다른 층(들) "상에 배치된", "사이에 배치된", "상에 존재하는" 또는 "이에 인접한" 것으로 지칭되는 경우, 이는, 전체 층(들) 또는 상기 층(들)의 일부 상에 또는 이에 인접한 것에 의해 커버될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 하기 더 상세히 설명되는 바와 같이, 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 리튬 표면과 전해액 성분 사이의 반응을 방지함으로써 제 1 표면(예를 들면, 제 1 전극 표면(예컨대, 애노드 표면) 또는 리튬 표면)을 부동태화하도록 구성된(및/또는 부동태화할 수 있는) 화학종을 포함할 수 있다. 예시적인 제 1 부동태화제는, N-O 기(예컨대, 리튬 나이트레이트), 잔테이트 기, 폴리잔테이트 기, 카바메이트 기 및/또는 폴리카바메이트 기를 포함하는 염을 포함한다. 도 1b는, 제 1 표면(120)이 제 1 부동태화제(170)에 의해 부동태화된 전기화학 전지(200)를 도시한다. 비록 제 1 부동태화제(170)가 도 1b에서 비교적 큰 크기를 갖는 것으로 도시되어 있지만, 이는 예시의 목적일 뿐이며, 부동태화제는 본원에 기술된 바와 같은 임의의 적합한 형태(예컨대, 용매화된 염 형태)를 가질 수 있음을 이해해야 한다.

[0030] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 부동태화 층을 형성함으로써 제 1 표면을 부동태화할 수 있다. 도 1c는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른 부동태화 층을 포함하는 전기화학 전지(300)를 도시한다. 전지(300)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 1 전극 표면에 인접한 부동태화 층(125)(예를 들어, 제 1 부동태화 층), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140) 및 전해액(150)을 포함한다. 상기 도면에서 예시적으로 도시된 바와 같이, 제 1 부동태화제의 성분이 반응하여 제 1 전극에 바로 인접한 제 1 부동태화 층을 형성할 때, 제 1 부동태화 층이 형성될 수 있다. 제 1 부동태화 층은, 제 2 전극 및/또는 전해액 화학종과 제 1 전극(예컨대, 제 1 전극의 전기활성 물질)의 반응을 방지할 수 있으며, 이는, (예를 들어, 제 1 부동태화 층을 포함하지 않고 다른 모든 인자는 동일한 유사한 전기화학 전지에 비해) 사이클 수명을 증가시킬 수 있고, 개선된 리튬 모폴로지를 제공할 수 있고/있거나, 전기화학 전지의 충방전 동안 리튬의 압밀을 증가시킬 수 있다.

[0031] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는, 예를 들어, 제 2 전극 표면에서 제 1 부동태화제 및/또는 전해액 성분의 반응 또는 분해를 방지함으로써, 제 2 표면, 예를 들어 제 2 전극 표면(예를 들어, 캐소드 표면)을 부동태화하도록 구성된(및/또는 부동태화할 수 있는) 화학종을 포함할 수 있다. 예시적인 제 2 부동태화제는, 붕소-함유 기, 예컨대 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, 말레이미드 기 및/또는 실란 기를 포함하는 염을 포함한다. 도 1d는, 제 1 표면(120)이 제 1 부동태화제(170)에 의해 부동태화되고 제 2 표면(140)이 제 2 부동태화제(16

0)에 의해 부동태화된 전기화학 전지(400)를 도시한다. 몇몇이지만 필수적으로 모두는 아닌 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 제 1 표면에 인접한 제 1 부동태화 층을 형성함으로써 제 1 표면을 부동태화할 수 있고, 제 2 부동태화제는, 제 2 표면에 인접한 제 2 부동태화 층을 형성하지 않고 제 2 표면을 부동태화할 수 있다.

[0032] 도 1e는, 본 발명의 특정 실시양태에 따른 전기화학 전지(500)를 도시한다. 전지(500)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 1 전극 표면(120)에 인접한 부동태화 층(125), 제 2 전극(130), 제 2 부동태화제에 의해 부동태화되고 제 2 전극 표면(140)에 인접한 제 2 부동태화 층(135) 및 전해액(150)을 포함한다. 상기 도면에 예시적으로 도시된 바와 같이, 제 2 부동태화제가 반응하여 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)에 직접 인접한 제 2 부동태화 층을 형성할 때, 제 2 부동태화 층이 형성될 수 있다.

[0033] 제 2 부동태화제는, 예를 들어, 전극 표면과 이것이 노출되는 다른 화학종과의 반응을 감소 또는 방지하고/하거나, 전극 표면과 이것이 노출되는 화학종의 하나 이상의 반응을 촉매화하거나 달리 촉진시키는 것을 감소 또는 방지함으로써, 제 2 전극을 부동태화할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 표면을 부동태화하기에 적합한 화학종은 제 2 표면과 및/또는 제 2 표면에서 반응하는 능력을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 표면에서 부동태화제의 반응은 부동태화제 내의 특정 작용기의 존재에 의해 가능할 수 있다. 이러한 효과는, 개선된(예를 들어, 더 긴) 사이클 수명을 갖는 전기화학 전지를 제공할 수 있다. 또한, 제 2 부동태화제(제 1 부동태화제와 조합으로)는, 그렇지 않은 경우에는 작동시 제 1 부동태화제의 분해를 야기할 수 있는 고용량 전기화학 전지에서 제 1 부동태화제의 사용을 허용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면에서 제 1 부동태화제 및/또는 전해액의 분해에 의해 생성된 기체의 형성을 방지하거나 감소시킨다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는, 그렇지 않은 경우에는 제 1 부동태화제의 분해를 야기하는 전압에서 작동하는 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)과 조합으로 제 1 부동태화제의 사용을 허용할 수 있다. 따라서, 제 2 부동태화제의 사용은 더 다양한 전기화학 전지 유형에서 제 1 부동태화제의 이점을 달성하도록 할 수 있다.

[0034] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전기화학 전지의 형성 이전 또는 형성 동안 전해액에 첨가될 수 있다. 제 1 부동태화제는, 이것이 전해액에 완전히 용해되도록 하는 농도로 또는 전해액에 부분적으로만 용해되는 농도로 첨가될 수 있다. 따라서, 전해액은 첨가 단계 이후 제 1 부동태화제에서 불포화, 포화 또는 과포화될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전해액에 적어도 부분적으로 용해될 수 있으며, 이어서 전지의 다른 구성요소에 첨가된다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전기화학 전지의 형성 후(예를 들어, 사이클링 동안) 전해액에 첨가된다. 예를 들어, 제 1 부동태화제는 초기에, 예를 들면 전기화학 전지의 형성시, 전기화학 전지의 상이한 구성요소의 일부(예를 들어, 제 1 전극, 제 2 전극, 애노드, 캐소드 및/또는 분리막의 일부)일 수 있다. 몇몇 경우, 이 시기에 최소량의 제 1 부동태화제가 전해액에 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있다. 전기화학 전지 사용시 및/또는 특정량의 시간 이후에(예를 들어, 최초 사용 또는 최초 방전, 후속 사용시), 제 1 부동태화제의 전부 또는 일부가 전해액 내로 이동할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전지의 사이클링 이전에 전해액에 존재한다. 마찬가지로, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전기화학 전지의 형성 이전 또는 형성 동안 전해액에 첨가될 수 있다. 제 2 부동태화제는, 이것이 전해액에 완전히 용해되도록 하는 농도로 또는 전해액에 부분적으로만 용해되는 농도로 첨가될 수 있다. 따라서, 전해액은 상기 첨가 단계 이후에 제 2 부동태화제로 불포화, 포화 또는 과포화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 전해액에서 이의 용해도 한계를 초과하는 농도로 전해액에 첨가될 수 있고, 전해액에 부분적으로는 용해되고 부분적으로는 용해되지 않도록 전해액에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전해액에 적어도 부분적으로 용해될 수 있으며, 이어서 전지의 다른 구성요소에 첨가된다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전기화학 전지의 형성 후(예를 들어, 사이클링 동안) 전해액에 첨가된다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 초기에, 예를 들어 전기화학 전지의 형성시, 전기화학 전지의 상이한 구성요소의 일부(예를 들어, 제 1 전극, 제 2 전극, 애노드, 캐소드 및/또는 분리막의 일부)일 수 있다. 몇몇 경우, 이 시기에, 최소량의 제 2 부동태화제가 전해액에 존재할 수 있다. 전기화학 전지 사용시 및/또는 특정량의 시간 이후에(예를 들어, 최초 사용 또는 최초 방전, 후속 사용시), 제 2 부동태화제의 전부 또는 일부가 전해액 내로 이동할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전지의 사이클링 이전에 전해액에 존재한다.

[0035] 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제가 (예를 들어, 본원에 기술된 중량% 범위에서) 전해액에 존재할 수 있는 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제는, 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안 또는 25회 이상의 충방전 사이클 동안 용액으로 전해액에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안 또는 25회 이상의 충방전 사이클 동안 현탁액으로(예를 들어, 본원에 기술된 중량% 범위에서) 전해액에 존재할 수 있다.

- [0036] 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제가 (예를 들어, 본원에 기술된 중량% 범위에서) 전해액에 존재할 수 있는 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 용액으로 전해액에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 현탁액으로(예를 들어, 본원에 기술된 중량% 범위에서) 전해액에 존재할 수 있다.
- [0037] 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제의 적어도 일부(또는 전부)는, 전기화학 전지의 수명 내의 적어도 하나의 시점 동안(예를 들어, 전기화학 전지의 최초 사용 또는 최초 방전 이전) 전기화학 전지 내에서 고체 형태(예를 들어, 하나 이상의 입자 또는 하나 이상의 고체 구조)일 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제를 포함하는 고체는 유리하게는, 시간에 따라(예를 들어, 전기화학 전지의 충전/방전 동안) 제 1 부동태화제가 전해액에 용해되도록, 제 1 부동태화제의 저장소로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 도 2a에 예시적으로 도시된 바와 같이, 전기화학 전지(600)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 및 제 1 부동태화제를 포함하는 저장소(170)를 포함한다. 몇몇 경우, 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태이다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 (예를 들어, 전해액, 전극, 층 및/또는 분리막 내에) 제 1 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자를 포함한다.
- [0038] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제의 적어도 일부(또는 전부)는, 전기화학 전지의 수명 내의 적어도 하나의 시점 동안(예를 들어, 전기화학 전지의 최초 사용 또는 최초 방전 이전) 전기화학 전지 내에서 고체 형태(예를 들어, 하나 이상의 입자 또는 하나 이상의 고체 구조)일 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제를 포함하는 고체는 유리하게는, 시간에 따라(예를 들어, 전기화학 전지의 충전/방전 동안) 제 2 부동태화제가 전해액에 용해되도록, 제 2 부동태화제의 저장소로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 도 2b에 예시적으로 도시된 바와 같이, 전기화학 전지(700)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 및 제 2 부동태화제를 포함하는 저장소(160)를 포함한다. 몇몇 경우, 제 2 부동태화제는 고체 입자 형태이다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 (예를 들어, 전해액, 전극, 층 및/또는 분리막 내에) 제 2 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자를 포함한다.
- [0039] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제 및 제 1 부동태화제 둘 다의 적어도 일부(또는 전부)는, 전기화학 전지의 수명 내의 적어도 하나의 시점 동안(예를 들어, 전기화학 전지의 최초 사용 또는 최초 방전 이전) 전기화학 전지 내에서 고체 형태(예를 들어, 하나 이상의 입자 또는 하나 이상의 고체 구조)일 수 있다. 예를 들어, 도 2c에 예시적으로 도시된 바와 같이, 전기화학 전지(800)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 제 2 부동태화제를 포함하는 저장소(160), 및 제 1 부동태화제를 포함하는 저장소(170)(예를 들어, 입자)를 포함한다. 몇몇 경우, 제 2 부동태화제 및/또는 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태이다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 제 1 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자 및 제 2 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자를 (예를 들어, 전해액, 전극, 층 및/또는 분리막 내에) 포함한다.
- [0040] 제 1 부동태화제의 입자가 존재하면, 상기 입자는 임의의 적합한 크기를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자의 평균 최대 단면 치수는, 예를 들어 약 150 μm 이하, 약 100 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 25 μm 이하, 약 10 μm 이하, 약 5 μm 이하, 약 2 μm 이하, 약 1 μm 이하, 약 800 nm 이하, 약 500 nm 이하, 또는 약 200 nm 이하일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제를 포함하는 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 800 nm 이상, 약 1 μm 이상, 약 2 μm 이상, 약 5 μm 이상, 약 10 μm 이상, 약 25 μm 이상, 또는 약 50 μm 이상일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 100 μm 이하 약 100 nm 이상의 최대 단면 치수).
- [0041] 제 2 부동태화제의 입자가 존재하면, 상기 입자는 임의의 적합한 크기를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제를 포함하는 복수의 고체 입자의 평균 최대 단면 치수는, 예를 들어 약 150 μm 이하, 약 100 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 25 μm 이하, 약 10 μm 이하, 약 5 μm 이하, 약 2 μm 이하, 약 1 μm 이하, 약 800 nm 이하, 약 500 nm 이하, 또는 약 200 nm 이하일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제를 포함하는 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 800 nm 이상, 약 1 μm 이상, 약 2 μm 이상, 약 5 μm 이상, 약 10 μm 이상, 약 25 μm 이상, 또는 약 50 μm 이상일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 100 μm 이하 약 100 nm 이상의 최대 단면 치수).
- [0042] 상기 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는, 예를 들어, 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 상기 입자를 이미지

화함으로써 결정할 수 있다. 이미지는, 상기 복수의 입자의 전체 치수에 따라, 약 10배 내지 약 100,000배의 배율에서 획득될 수 있다. 당업자는, 샘플을 이미지화하기에 적절한 배율을 선택할 수 있을 것이다. 상기 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는, 상기 이미지 내의 각각의 입자의 최대 단면 치수를 취하고, 상기 최대 단면 치수를 평균냄(예컨대, 50개의 입자의 최대 단면 치수를 평균냄)으로써 결정할 수 있다.

[0043] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 고체 형태이고, 전기화학 전지에서 하나 이상의 층 상에 또는 이에 인접한 층으로서 침착된다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전해액 내에 (예를 들어, 전지 형성 동안 또는 전지의 사이클링 동안) 용해될 수 있다. 도 3a를 참조하면, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지(900)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 및 제 1 전극 표면(120) (예를 들어, 애노드)의 적어도 일부 상에 또는 이에 인접하여 배치된 제 1 부동태화제 층(190)을 포함한다. 도면에 예시적으로 도시된 바와 같이, 제 1 부동태화제 층은 전해액과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 이상의 개재 층(들)(도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층이 제 1 전극에 인접할 수 있지만, 다른 실시양태에서는 제 1 부동태화제 층이 제 2 전극에 인접할 수도 있다. 제 1 부동태화제 층은, 예를 들어 제 1 부동태화제 및 임의의 적합한 임의적 성분(예를 들어, 충전제, 중합체, 금속, 세라믹, 다공성 실리카 졸-겔)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층에 포함된 성분은 중합체성 결합제를 포함한다. 적합한 중합체성 결합제의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 성분(예를 들어, 중합체성 결합제를 포함하는 성분)은 전해액에 가용성일 수 있고/있거나 실질적으로 전해액에 용해될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 임의적 성분은 전해액의 존재 하에서 팽윤될 수 있다.

[0044] 제 1 부동태화제가 제 1 전극 상에 층 형태로 초기에 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 25회 이상의 충방전 사이클 동안 제 1 전극 상에 층 형태로 존재할 수 있다.

[0045] 제 1 부동태화제가 제 1 전극 상에 층 형태로 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 제 1 전극 상에 층으로 존재할 수 있다.

[0046] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 고체 형태이고, 전기화학 전지에서 하나 이상의 층 상의 또는 이에 인접한 층으로서 침착된다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 (예를 들어, 전지의 형성 동안 또는 전지의 사이클링 동안) 전해액에 용해될 수 있다. 도 3b를 참조하면, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지(1000)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 및 제 2 전극 표면(140)(예를 들어, 캐소드)의 적어도 일부 상의 또는 이에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층(180)을 포함한다. 도면에 예시적으로 도시된 바와 같이, 제 2 부동태화제 층은 전해액과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 이상의 개재 층(들)(도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제 층이 제 2 전극 (예를 들어, 캐소드)에 인접할 수 있지만, 제 2 부동태화제 층은 제 1 전극(예를 들어, 다른 실시양태에서, 애노드)에 인접할 수도 있다. 제 2 부동태화제 층은, 예를 들어 제 2 부동태화제 및 임의의 적합한 임의적 성분 (예를 들어, 충전제, 중합체, 금속, 세라믹, 다공성 실리카 졸-겔)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제 층에 포함된 성분은 중합체성 결합제를 포함한다. 적합한 중합체성 결합제의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 성분(예를 들어, 중합체성 결합제를 포함하는 성분)은 전해액에 가용성일 수 있고/있거나 실질적으로 전해액에 용해될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 임의적 성분은 전해액의 존재 하에서 팽윤될 수 있다. 상기 전기화학 전지는 또한, 본원에 도시된 제 1 부동태화제(도시되지 않음)를 포함할 수 있다.

[0047] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 고체 형태일 수 있고, 상기 전기화학 전지 내의 둘 이상의 위치에 층을 형성하도록 침착될 수 있다. 도 3c를 참조하면, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지(1000)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 제 2 전극 표면(140)(예를 들어, 캐소드)의 적어도 일부 상의 또는 이에 인접하여 배치된 제 2 부동태화 층(180), 및 제 1 전극 표면(120)의 적어도 일부(예를 들어, 애노드) 상에 또는 이에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층(182)을 포함한다. 도면에 예시적으로 도시된 바와 같이, 임의의 제 2 부동태화제 층은 전해액과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 이상의 개재 층(들)(도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 제 2 부동태화제 층 각각은, 예를 들어 제 2 부동태화제 및 임의의 적합한 임의적 성분(예를 들어, 충전제, 중합체, 금속, 세라믹, 다공성 실리카 졸-겔)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제 층에 포함된 성분은 중합체성 결합제를 포함한다. 적합한 중합체성 결합제의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 성분(예를 들어, 중합체성 결합제를 포함하는 성분)은 전해액에 가용성일 수 있고/있거나 실질

적으로 전해액에 용해될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 임의적 성분은 전해액의 존재 하에서 팽윤될 수 있다. 상기 전기화학 전지는 또한, 본원에 도시된 제 1 부동태화제(도시되지 않음)를 포함할 수 있다.

[0048] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 고체 형태일 수 있고, 제 1 부동태화제 층에 인접한 층으로서 침착될 수 있다. 도 3d를 참조하면, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지(1000)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 제 1 부동태화제 층(190), 및 제 1 부동태화제 층(190)의 적어도 일부 상의 또는 이에 인접하여 배치된 제 2 부동태화제 층을 포함한다. 몇몇 상기 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화제 층(도 3d에 도시됨)에 인접한 층 및 제 2 전극(도시되지 않음)에 인접한 층 둘 다로서 침착될 수 있다. 도면에 예시적으로 도시된 바와 같이, 제 2 부동태화제 층(들)은 전해액과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 이상의 개재 층(들)(도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 제 2 부동태화제 층(들)은 각각, 예를 들어 제 2 부동태화제 및 임의의 적합한 임의적 성분(예를 들어, 충전제, 중합체, 금속, 세라믹, 다공성 실리카 졸-겔)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제 층에 포함된 성분은 중합체성 결합제를 포함한다. 적합한 중합체성 결합제의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 성분(예를 들어, 중합체성 결합제를 포함하는 성분)은 전해액에 가용성일 수 있고/있거나 실질적으로 전해액에 용해될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 임의적 성분은 전해액의 존재 하에서 팽윤될 수 있다.

[0049] 제 2 부동태화제가 제 2 전극 상에 층 형태로 초기에 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 25회 이상의 충방전 사이클 동안 제 2 전극 상에 층으로 존재할 수 있다.

[0050] 제 2 부동태화제가 제 2 전극 상에 층 형태로 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 제 2 전극 상에 층으로 존재할 수 있다.

[0051] 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 분리막을 포함하고, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층이 분리막 표면의 적어도 일부 상에 또는 분리막 내에 침착될 수 있다. 예를 들어, 도 4a에 예시적으로 도시된 바와 같이, 전기화학 전지(1100)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150) 및 분리막(702)을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 분리막 표면(704)에서 분리막의 적어도 일부 상에 배치된 부동태화제 층(185)(예를 들어, 제 1 부동태화제 층 및/또는 제 2 부동태화제 층)을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층은 분리막의 하나 이상의 표면 상에 동시에 존재할 수 있다. 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층은 유리하게는, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제(들)가 시간에 따라(예를 들어, 전기화학 전지의 충전/방전 동안) 전해액에 용해되도록 저장소로서 작용할 수 있다. 부동태화제 층(185)이 제 1 전극에 더 가까운 분리막의 측면 상에 도시되어 있지만, 다른 실시양태에서는 부동태화제 층이 제 2 전극에 더 가까운 분리막의 측면 상에 존재할 수도 있음을 이해해야 한다. 몇몇 실시양태에서, 부동태화제 층의 적어도 일부는 분리막의 공극 내에 존재할 수 있다.

[0052] 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 분리막, 제 1 부동태화제 층 및 제 2 부동태화제 층을 포함한다. 제 1 부동태화제 층은 전지 내의 임의의 적합한 층에 인접하여 배치될 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 전지 내의 임의의 적합한 층에 인접하여 배치될 수 있다. 예를 들어, 제 1 부동태화제 층은 제 1 전극(예를 들어, 애노드)에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)에 인접할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 제 1 전극에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 분리막에 인접할 수 있다. 몇몇 실시양태들에 따르면, 제 1 부동태화제 층은 분리막에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 제 1 전극에 인접할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 분리막에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 제 2 전극에 인접할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 제 2 전극에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 분리막에 인접할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 부동태화제 층들은 둘 다 분리막에 인접할 수 있다.

[0053] 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 전극에 인접한 보호 층을 포함한다. 예를 들어, 도 4b에 예시적으로 도시된 바와 같이, 전기화학 전지(1200)는 제 1 전극(110), 제 1 전극 표면(120), 제 2 전극(130), 제 2 전극 표면(140), 전해액(150), 및 제 1 전극 상에 배치된 보호 층(902)을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 전기화학 전지는 제 2 전극(도시되지 않음) 상에 배치된 보호 층을 포함할 수 있다. 하나 이상의 보호 층(들)을 포함하는 전기화학 전지는 본원에 기술된 임의의 형태의(예를 들어, 전해액에 용해된 또는 전해액에 현탁된 부동태화제 층 형태의) 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 전기화학 전지가 하나 이상의 보호 층을 포함할 수 있고 분리막을 포함할 수 있음을 이해해야 한다.

- [0054] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 보호 층 및 부동태화제 층 둘 다를 포함한다. 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층은 보호 층 표면의 적어도 일부 상에 또는 보호 층 내에 침착될 수 있다. 예를 들어, 도 4c에 도시된 바와 같이, 상기 전기화학 전지는, 보호 층 표면(906)에서 보호 층의 적어도 일부 상에 배치된 부동태화제 층(904)(예를 들어, 제 1 부동태화제 층 및/또는 제 2 부동태화제 층)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층이 보호 층의 하나 이상의 표면 상에 동시에 존재할 수 있다. 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 층은 유리하게는, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제(들)가 시간에 따라(예를 들어, 전기화학 전지의 충전/방전 동안) 전해액에 용해되도록 저장소로서 작용할 수 있다. 도 4c에서는, 부동태화제 층(904)이, 전해액에 더 가까운 보호 층의 측면 상에 예시적으로 도시되어 있지만, 다른 실시양태에서, 부동태화제 층은 상기 층이 배치되는 전극(예를 들어, 도 4c의 제 1 전극(110))에 더 가까운 보호 층의 측면 상에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 부동태화제 층의 적어도 일부는 보호 층 내의 하나 이상의 공극 내에 존재할 수 있다.
- [0055] 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 보호 층, 제 1 부동태화제 층 및 제 2 부동태화제 층을 포함한다. 제 1 부동태화제 층은 전지 내의 임의의 적합한 층에 인접하여 배치될 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 전지 내의 임의의 적합한 층에 인접하여 배치될 수 있다. 예를 들어, 제 1 부동태화제 층은 제 1 전극(예를 들어, 애노드)에 인접할 수 있고 제 2 부동태화제 층은 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)에 인접할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 제 1 전극에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 보호 층에 인접할 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제 층은 보호 층에 인접할 수 있고, 상기 제 2 부동태화제 층은 상기 제 1 전극에 인접할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 보호 층에 인접할 수 있고, 제 2 부동태화제 층은 제 2 전극에 인접할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 제 2 전극에 인접할 수 있고 제 2 부동태화제 층은 보호 층에 인접할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 보호 층에 인접하고 제 2 부동태화제 층은 분리막에 인접한다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제 층은 분리막에 인접하고, 제 2 부동태화제 층은 보호 층에 인접한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 부동태화제 층들 둘 다는 보호 층에 인접할 수 있다.
- [0056] 몇몇 실시양태에 따르면, 상기 부동태화제들 중 하나는 층 형태일 수 있고, 나머지 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 제 1 표면에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 제 2 표면에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 분리막에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 보호 층에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있다.
- [0057] 다른 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 층 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 고체 입자 형태일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 제 1 표면에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 고체 입자의 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 제 2 표면에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 고체 입자의 형태일 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 분리막에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 고체 입자의 형태일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 보호 층에 인접하여 배치된 층 형태일 수 있고, 제 2 부동태화제는 고체 입자의 형태일 수 있다.
- [0058] 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 제 1 또는 제 2 전극 내로 혼입될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 상기 전극은 다공성 매트릭스 내에 분산된 전기활성 입자를 포함할 수 있고, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 상기 전극 표면 및 상기 전기활성 입자 표면 중 하나 또는 둘 다를 코팅할 수 있다. 예를 들어, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는, 전극 형성 이전에, 전기활성 물질을 포함하는 슬러리에 (예를 들어, 고체 형태로) 첨가되어 전극에 혼입될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 상기 전기활성 물질의 입자를, 예를 들어 전극 두께 전체에 걸쳐 캡슐화할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)은, 이러한 방식으로 제 2 부동태화제로 코팅된 전기활성 물질의 입자를 포함한다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제를 포함하는 슬러리는 또한, 임의적으로 중합체 겔 형태의 중합체를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 상기 중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리우레탄, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리아크릴아마이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 이들의 공중합체 및/또는 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 슬러리는, 몇몇 실시양태에서, 제 1 또는 제 2 전극의 표면과 접촉하고/하거나, 제 1 또는 제 2 전극 내의 공극을 투과할 수 있다.

- [0059] 다른 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는, 예를 들어 용액 또는 슬러리 형태로 다공성 전극에 함침됨으로써, 완전히 형성된 전극에 첨가될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 전극 표면에 더하여 전극 전체에 포함될 수 있다(예를 들어, 제 2 부동태화제는 다공성 캐소드 전체에 존재할 수 있다).
- [0060] 따라서, 몇몇 실시양태에서, 상기 전극은, 부동태화제(들)가 전극과 접촉시 및/또는 전기화학 전지의 사용/사이클시 전해액에 용해되도록 저장소로서 작용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는, 본원에 기술된 바와 같이 전극 상에 고체 첨가제 층으로서 존재할 수 있다.
- [0061] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면 상에 존재할 수 있다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면에 층 형태로 배치될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면 상에 단층 형태로 존재할 수 있다. 상기 단층은 상기 전극 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 상기 전극의 표면에 걸쳐 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 상기 전극의 표면에 걸쳐 실질적으로 불연속적이며, 예를 들어, 상기 단층의 아일랜드(island)들이 상기 표면 상에 형성될 수 있으며, 이때 몇몇 아일랜드는 다른 아일랜드와 분리된다.
- [0062] 다른 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면 상에 다층 형태로 존재할 수 있다. 상기 다층은 상기 전극 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 상기 전극의 표면에 걸쳐 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 실질적으로 불연속적이며, 예를 들어, 상기 다층의 아일랜드들이 상기 표면 상에 형성될 수 있으며, 이때 몇몇 아일랜드는 다른 아일랜드와 분리된다.
- [0063] 제 2 부동태화제가 제 2 전극 상의 층 형태를 취할 때, 이는 임의의 적합한 수단에 의해 제 2 전극에 결합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 표면에 공유-결합된다. 다른 실시양태에서, 다른 유형의 결합(예를 들어, 반 데르 발스(van der Waals) 상호작용)이 존재할 수 있다. 하기보다 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제 2 부동태화제는, 제 2 전극의 표면에 화학적으로 결합된 실란을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 2 전극의 표면에 공유-결합된 실란을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 2 전극의 표면에 공유-결합되고 반 데르 발스 상호작용을 통해 결합된 실란을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 반 데르 발스 상호작용을 통해 제 2 전극의 표면에 결합된 실란을 포함할 수 있다.
- [0064] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에 존재할 수 있다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에 층 형태로 배치될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에 단층 형태로 존재할 수 있다. 상기 단층은 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 제 2 전극의 활성 입자 표면에 걸쳐 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 제 2 전극의 활성 입자 표면에 걸쳐 실질적으로 불연속적이며, 예를 들어, 상기 단층의 아일랜드들이 활성 입자 표면 상에 형성될 수 있으며, 이때 몇몇 아일랜드는 다른 아일랜드와 분리된다.
- [0065] 다른 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에 다층 형태로 존재할 수 있다. 상기 다층은 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 제 2 전극의 활성 입자 표면에 걸쳐 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 실질적으로 불연속적이며, 예를 들어, 상기 다층의 아일랜드들이 상기 표면 상에 형성될 수 있으며, 이때 몇몇 아일랜드는 다른 아일랜드와 분리된다. 제 2 부동태화제가 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에 층 형태를 취할 때, 이는 임의의 적합한 수단에 의해 활성 입자 표면에 결합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 전극의 활성 입자 표면에 공유-결합된다. 다른 실시양태에서, 다른 유형의 결합(예를 들어, 반 데르 발스 상호작용)이 존재할 수 있다. 본원에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제 2 부동태화제는, 제 2 전극의 활성 입자 표면에 공유-결합된 실란을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 2 전극의 활성 입자 표면에 공유-결합되고 반 데르 발스 상호작용을 통해 결합된 실란을 포함할 수 있다.
- [0066] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 제 1 전극의 표면 상에 존재할 수 있다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 제 1 전극의 표면에 층 형태로 배치될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 전극의 표면 상에 단층 형태로 존재할 수 있다. 상기 단층은 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 실질적으로 불연속적이다. 다른 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 전극의 표면 상에 다층 형태로 존재할 수 있다. 상기 다층은

상기 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 실질적으로 불연속적이다. 제 2 부동태화제가 제 1 전극 상의 층 형태를 취할 때, 이는 임의의 적합한 수단에 의해 제 1 전극에 결합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 전극의 표면에 공유-결합된다. 다른 실시양태에서, 다른 유형의 결합(예를 들어, 반 데르 발스 상호작용)이 존재할 수 있다. 하기에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제 1 부동태화제는, 제 1 전극의 표면에 공유-결합된 실란을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 1 전극의 표면에 공유-결합되고 반 데르 발스 상호작용을 통해 결합된 부동태화제를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 1 전극의 표면에 결합된 하나 이상의 실란 분자, 및 제 2 전극의 표면 및 제 2 전극의 활성 입자 표면 중 하나 또는 둘 다에 결합된 하나 이상의 실란 분자를 둘 다 포함할 수 있다.

[0067] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화 층의 표면에 존재할 수 있다. 예를 들어, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화 층의 표면에 층 형태로 배치될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화 층의 표면 상에 단층 형태로 존재할 수 있다. 상기 단층은 상기 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 본원에 기술된 바와 같이 실질적으로 불연속적이다. 다른 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화 층의 표면 상에 다층 형태로 존재할 수 있다. 상기 다층은 상기 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 다층은 본원에 기술된 바와 같이 실질적으로 불연속적이다. 제 2 부동태화제가 제 1 부동태화 층 상에 층 형태를 취할 때, 이는 임의의 적합한 수단에 의해 제 1 부동태화 층에 결합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화 층의 표면에 공유-결합된다. 다른 실시양태에서, 다른 유형의 결합(예를 들어, 반 데르 발스 상호작용)이 존재할 수 있다. 본원에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제 2 부동태화제는, 제 1 부동태화 층에 공유-결합된 실란을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 1 부동태화 층의 표면에 공유-결합되고 반 데르 발스 상호작용을 통해 결합된 부동태화제를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 제 1 부동태화 층의 표면에 결합된 실란, 및 제 2 전극의 표면 및 제 2 전극의 활성 입자 표면 중 하나 또는 둘 다에 결합된 실란을 둘 다 포함할 수 있다.

[0068] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전지 사이클링 이전에 제 2 전극의 표면 상에(및/또는 제 2 전극의 활성 입자 표면의 적어도 일부 상에) 배치될 수 있고/있거나, 전지가 소정 횟수로 사이클링된 후 제 2 전극의 표면 상에(및/또는 제 2 전극의 활성 입자 표면 상에) 남아있을 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클, 5회 이상의 충방전 사이클, 10회 이상의 충방전 사이클, 또는 25회 이상의 충방전 사이클 이후에 제 2 전극의 표면 상에(및/또는 제 2 전극의 활성 입자 표면 상에) 남아있을 수 있다.

[0069] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 제 2 전극의 표면(및/또는 제 2 전극의 활성 입자 표면) 상에 존재할 수 있다.

[0070] 특정 실시양태에 따르면, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제는 초기에 제 1 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있지만, 제 1 및/또는 제 2 부동태화제 중 하나 또는 둘 다는 전기화학 전지 조립 후(예를 들어, 사이클링 동안) 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우, 제 1 부동태화제는 제 1 전극에 존재할 수 있고, 제 2 부동태화제는 제 2 전극에 존재할 수 있다. 다른 실시양태에서, 제 1 및 제 2 부동태화제 둘 다가 제 1 전극에 존재할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 및 제 2 부동태화제 둘 다가 제 2 전극에 존재할 수 있다. 전극 내 부동태화제와 전지의 다른 구성요소(예를 들어, 전해액, 분리막)의 조합도 가능하다.

[0071] 부동태화제가 제 1 전극 및/또는 제 2 전극에 초기에 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 2회 이하의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 25회 이상의 충방전 사이클 동안 제 1 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있다. 제 1 부동태화제는 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출된 후, 반응하여 제 1 전극의 표면에 인접한 제 1 부동태화 층을 형성할 수 있다.

[0072] 부동태화제가 제 1 전극 및/또는 제 2 전극에 존재하는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에서 제 1 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있다. 제 1 부동태화제는 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출된 후, 반응하여 제 1 전극의 표면에 인접한 제 1 부동태화 층을 형성할 수 있다.

[0073] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 초기에 제 1 전극 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있지만, 전기화학 전지 조립 후 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 25회 이상

의 충방전 사이클 동안 제 1 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있다. 제 2 부동태화제는 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출된 후, (예를 들어, 본원에 기술된 메커니즘에 의해) 제 2 전극을 부동태화할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극의 표면에 인접한 제 2 부동태화 층이 형성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 이러한 제 2 부동태화 층이 제 2 전극 상에 형성되지 않는다.

[0074] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 2회 미만, 5회 미만, 10회 미만 또는 25회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지의 제 1 및/또는 제 2 전극에 존재할 수 있다. 제 2 부동태화제는 제 1 및/또는 제 2 전극으로부터 방출된 후, (예를 들어, 본원에 기술된 메커니즘에 의해) 제 2 전극을 부동태화할 수 있다.

[0075] 제 1 부동태화제가 전기화학 전지에 초기에 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 25회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 50회 이상의 충방전 사이클 동안 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 상기 언급된 충방전 사이클 범위 이상 동안, 본원에 명시된 양(예를 들어, 전해액의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하, 또는 제 1 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하(이들 사이의 모든 범위 포함))으로 전기화학 전지에 초기에 존재할 수 있다.

[0076] 제 1 부동태화제가 전기화학 전지에 존재하는 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 2회 미만으로 사이클링된, 5회 미만으로 사이클링된, 10회 미만으로 사이클링된, 25회 미만으로 사이클링된, 또는 50회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 상기 언급된 횟수 이상으로 사이클링된 전기화학 전지에, 본원에 명시된 양(예를 들어, 전해액의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하, 또는 제 1 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하(이들 사이의 모든 범위 포함))으로 존재할 수 있다.

[0077] 제 2 부동태화제가 전기화학 전지에 초기에 존재할 수 있는 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 2회 이상의 충방전 사이클 동안, 5회 이상의 충방전 사이클 동안, 10회 이상의 충방전 사이클 동안, 25회 이상의 충방전 사이클 동안, 또는 50회 이상의 충방전 사이클 동안 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 상기 언급된 충방전 사이클 범위 이상 동안, 본원에 명시된 양(예를 들어, 0.5 중량% 이상) 동안, 본원에 명시된 양(예를 들어, 전해액의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하, 또는 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 30 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하(이들 사이의 모든 범위 포함))으로 전기화학 전지에 초기에 존재할 수 있다.

[0078] 제 2 부동태화제가 전기화학 전지에 존재하는 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 2회 미만으로 사이클링된, 5회 미만으로 사이클링된, 10회 미만으로 사이클링된, 25회 미만으로 사이클링된, 또는 50회 미만으로 사이클링된 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 상기 언급된 횟수 이상으로 사이클링된 전기화학 전지에, 본원에 명시된 양(예를 들어, 전해액의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하, 또는 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량에 대해 0.5 중량% 이상 30 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하(이들 사이의 모든 범위 포함))으로 존재할 수 있다.

[0079] 부동태화제로서 전기화학 전지에 혼입되도록 선택된 화학종은 전극(예를 들어, 제 1 전극, 제 2 전극)의 표면을 부동태화하는 능력을 가져야 한다. 본원에 기술된 바와 같이, 전극 표면의 부동태화는, 노출되는 다른 화학종과 전극 표면의 반응을 감소 또는 방지하는 것을 포함할 수 있고/있거나, 노출되는 화학종에 대한 하나 이상의 반응을 전극 표면이 촉매화하거나 달리 촉진하는 것을 감소 또는 방지할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 표면을 부동태화하기에 적합한 화학종은, 표면과 또는 표면에서 반응하는 능력을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 표면에서 부동태화제의 반응은 부동태화제 내의 특정 작용기의 존재에 의해 가능할 수 있다. 예를 들어, 부동태화제의 작용기는 표면에서 산화 또는 환원될 수 있고, 표면에서 중합될 수 있고, 표면에 흡착될 수 있고, 표면에서 촉매 부위를 차단할 수 있고, 촉매 부위가 비활성화되도록 촉매 부위와 반응할 수 있고/있거나, 표면에서 층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 제 1 부동태화제는 제 1 전극의 제 1 표면에서 상기 기능들 중 하나 이상을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 및/또는 제 2 부동태화 층의 화학 조성은 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 분석될 수 있다. 예시적인 부동태화제 화학은 하기에 더 상세히 설명된다.

[0080] 몇몇 실시양태에서, 부동태화제는 전기화학 전지의 하나의 표면 또는 구성요소과 유리한 상호작용을 가질 수 있지만, 동일한 전기화학 전지의 상이한 표면 또는 구성요소와 해로운 반응을 가질 수 있다. 예를 들어, 제 1 부동태화제는, 제 1 전극에서의 전해액 분해를 감소시킴으로써 전기화학 전지의 제 1 전극(예를 들어, 캐소드)을 부동태화하도록 구성될 수(및/또는 부동태화할 수) 있지만, 제 1 부동태 제는 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)에서의 분해에 민감할 수 있고/있거나 제 2 전극에서 전해액 또는 용매 분해 속도를 향상시킬 수 있다. 상기 부

동태화제를 포함하는 전기화학 전지는 제 1 전극에서의 기체 발생이 감소될 수 있지만, 사이클링 동안 제 2 전극에서의 기체 발생이 증가될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, (본원에 기술된 제 2 부동태화제가 없는) 전기화학 전지에 제 1 부동태화제를 단독으로 첨가하는 것은, 제 1 부동태화제를 갖지 않는 전지에 비해 전체 전지 수명을 감소시킬 수 있으며, 그 이유는, 제 2 전극의 개선된 반응성으로 인한 유해성이, 제 1 전극의 감소된 반응성으로 인한 이익보다 더 클 수 있기 때문이다. 제 1 부동태화제를 갖거나 갖지 않는 전지의 사이클 수명에 대한 실험 데이터는 하기 실시예 부분에서 더 상세히 기술된다.

[0081] 몇몇 실시양태에서, 부동태화제는 전기화학 전지의 하나의 표면 또는 구성요소와 유리한 상호작용을 가질 수 있지만, 동일한 전기화학 전지의 다른 표면 또는 구성요소와 중립 상호작용을 가질 수 있다. 예를 들어, 부동태화제는, 표면을 부동태화하지 않도록 또는 표면 상에서 분해되지 않도록 표면과 상호작용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 표면과 중립 상호작용을 갖는 부동태화제는, 표면을 부동태화할 수 없거나 표면 상의 하나 이상의 다른 화학종의 분해를 촉진할 수 없다. 제 1 부동태화제는, 제 1 전극에서 전해액 분해를 감소시킴으로써 전기화학 전지의 제 1 전극(예를 들어, 애노드)을 부동태화하도록 구성될 수(및/또는 부동태화할 수) 있지만, 제 1 부동태화제는 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)과 중립 상호작용을 가질 수 있다. 이러한 작용제를 포함하는 전기화학 전지는, 제 1 부동태화제가 없는 것을 제외하고는 다른 모든 인자가 동일한 유사한 전기화학 전지에 비해, 제 1 전극에서 기체 발생이 감소될 수 있지만, 사이클링 동안 제 2 전극에서 동등한 기체 발생을 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제를 전기화학 전지에 단독으로(본원에 기술된 제 2 부동태화제 없이) 첨가하는 것은, 제 1 전극의 감소된 반응성으로 인해, 제 1 부동태화제가 없는(다른 모든 인자는 동일한) 전지에 비해 전체 전지 수명을 증가시킬 수 있다.

[0082] 본원에 기술된 바와 같이, 전기화학 전지 또는 전기화학 전지의 구성요소는 제 2 부동태화제를 포함할 수 있다. 제 2 부동태화제는 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)을 부동태화하는 것을 도울 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 제 2 전극의 부동태화는, 제 2 전극에서 제 1 부동태화제의 분해를 감소 또는 방지하는 것, 제 2 전극에서 전해액 또는 용매의 분해를 감소 또는 방지하는 것, 및/또는 제 2 전극에 부동태화 층을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제 둘 다를 포함하는 전기화학 전지는, 부동태화제가 없는 전지(또는 제 2 부동태화제는 포함하지 않고 제 1 부동태화제만 포함하고 다른 모든 인자는 동일한 전지)에 비해 개선된 사이클 수명을 제공할 수 있다. 이는, 제 1 부동태화제가 제 1 표면에서 하나 이상의 반응 속도를 감소시키도록 구성될 수(및/또는 감소시킬 수) 있고, 제 2 부동태화제가 제 2 표면에서 하나 이상의 반응 속도를 감소시키도록 구성될 수(및/또는 감소시킬 수) 있기 때문이다. 제 2 부동태화제는 제 1 부동태화제, 용매 및/또는 전해액의 분해 속도를 감소시키도록 구성될 수(및/또는 감소시킬 수) 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 이들 두 부동태화제의 조합이, 다른 부동태화제의 부재 하에 각각의 부동태화제로부터 유도된 개별적인 이익의 합보다 큰 이익을 제공하는, 상승 효과가 존재할 수 있다. 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제 둘 다를 포함하는 전지는, 상기 부동태화제들 중 하나 또는 둘 다가 없는 전지에 비해 감소된 기체 방출량을 가질 수 있고/있거나, 상기 부동태화제들 중 하나 또는 둘 다가 없는 전지에 비해 증가된 사이클 수명을 가질 수 있다. 제 1 및 제 2 부동태화제를 갖거나 갖지 않는 전지의 사이클 수명에 관한 실험 데이터는 하기 실시예 부분에서 더 상세히 기술된다.

[0083] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 비-용매를 포함한다. 비-용매는, 전기화학 전지에서 다른 물질을 용매화하지 않는 물질을 포함할 수 있다. 비-용매는 특정 실시양태에 따라 첨가제를 포함할 수 있다.

[0084] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 전해액에 용해되지 않는 화합물(즉, 전해액에 가용성이 아니거나, 전해액에 0.5 중량% 미만의 수준으로 가용성인 화합물(즉, 상기 화합물은 생성 용액의 0.5 중량% 미만을 구성할 수 있음))을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 전해액에 적어도 약간 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는, 난용성이거나 전해액에 0.5 중량% 내지 4 중량%의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 전해액에 가용성일 수 있거나 4 중량% 이상의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다.

[0085] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전해액에 용해되지 않는다(즉, 전해액에 가용성이 아니거나, 전해액에 0.5 중량% 미만의 수준으로 가용성이다(즉, 제 2 부동태화제는 생성 용액의 0.5 중량% 미만을 구성할 수 있음)). 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전해액에 적어도 약간 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 전해액에 난용성이거나, 전해액에 0.5 중량% 내지 4 중량%의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전해액에 가용

성이거나, 4 중량% 이상의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있다.

[0086] 적합한 제 2 부동태화제는, 비제한적으로, 붕소-함유 화합물, 예컨대 (옥살레이토)보레이트 기를 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. (옥살레이토)보레이트 기는, 예를 들어 비스(옥살레이토)보레이트 음이온 및/또는 다이플루오로(옥살레이토)보레이트 음이온을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 염을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 염을 포함하는 제 2 부동태화제는 리튬 양이온을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬 염은 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 리튬 염은 LiBOB을 포함할 수 있다.

[0087] 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는, 염이 아닌 물질(비-염 화합물)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 말레이미드-함유 기를 포함할 수 있다. 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 말레이미드 이중 결합은 산화 반응을 거쳐 전극(예컨대, 캐소드)에 인접한 막을 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 특정 실시양태에 따르면, 말레이미드-함유 화합물은 페닐 기, 카르복실 기 및/또는 이미드 기를 포함한다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 말레이미도페녹시-페닐 화합물, 예컨대 2,2-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]프로판올을 포함할 수 있다.

[0088] 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 실란 화합물, 또는 하나 이상의 규소 원자를 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, 제 2 전극 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응할 수(예를 들어, 반응하도록 구성될 수) 있다. 예를 들어, 실란 화합물(또는 실리콘-함유 화합물)은, 제 2 전극 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응성인 반응성 기를 가질 수 있다. 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 상기 반응은, 제 2 전극 표면의 -OH 및 -COOH 기가 제 1 부동태화제 및/또는 전해액의 성분(예를 들어, 전해액 용매)과 반응하는 것을 감소 또는 방지할 수 있다. 특정 실시양태에 따르면, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, -OH 및 -COOH 기와 반응하기에 적합한 하나 이상의 작용기(예컨대, 이탈기)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 이탈기는 알콕시 기 및/또는 할로젠 기를 포함할 수 있다. 적합한 알콕시 기의 비제한적인 예는 선형 알콕시 기, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 기뿐만 아니라, 분지형 알콕시 기, 예컨대 3급-부톡시 기를 포함한다. 적합한 할로젠 기의 비제한적인 예는 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴 기를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 이탈기는, -OH 및 -COOH 기와 반응할 수 있는 것에 더하여 다른 이탈기와 반응할 수 있다.

[0089] 실란 화합물(또는 실리콘 함유 화합물)은 임의의 적합한 개수의 이탈기를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물은 하나의 이탈기를 가질 수 있다. 특정 실시양태에 따르면, 제 2 전극 표면에 결합되는 상기 실란 화합물은, 전기화학 전지에 존재하는 다른 화학종에 대해 임의로 추가 결합될 수 없다. 몇몇 실시양태에서, 단일 이탈기를 갖는 실란 화합물은 제 2 전극 표면과 반응하여 단층을 형성할 수 있다. 상기 단층은 상기 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 본원에 기술된 바와 같이 실질적으로 불연속적이다. 특정 실시양태에 따르면, 단층, 또는 실란 또는 규소-함유 화합물을 포함하는 임의의 다른 적합한 층은 전지 조립 이전에 (예를 들어, 제 2 전극의 표면 상에) 형성될 수 있다.

[0090] 특정 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은 2개의 이탈기 또는 3개의 이탈기를 가질 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은 단일 이탈기의 반응에 의해 제 2 전극 표면에 결합되도록 구성되거나 결합될 수 있고, 이어서, 나머지 1개 또는 2개의 이탈기는 화학종(예를 들면, 잔류수(예를 들어, 전해액으로부터), 제 1 부동태화제, 실란을 포함하지 않는 다른 제 2 부동태화제 및/또는 다른 실란 분자)에 대한 결합에 이용가능할 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 2개 또는 3개의 이탈기를 포함하는 실란 화합물은 서로(및 가능하게는 제 2 전극 표면과) 반응하여 제 2 전극에서 다층을 형성할 수 있다. 특정 실시양태에 따르면, 상기 다층은 전지 조립 이전에 (예를 들어, 제 2 전극의 표면 상에) 형성될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 각각의 이탈기는 동일한 화학 구조를 가진다. 특정 실시양태에서, 실란 화합물은, 상이한 화학 구조를 갖는 2개 이상의 이탈기를 포함할 수 있다.

[0091] 특정 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은 하나 이상의 표면-반응성 기 또는 작용기(이는 이탈기는 아니지만, 제 2 전극 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응 및/또는 상호작용하여 제 2 전극 표면을 부동태화할 수 있는 기임)를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 상기 표면-반응성 기는 -OH 및/또는 -COOH 기와 공유-결합 및/또는 반 데르 발스 결합을 형성할 수 있다. 이탈기가 아닌 표면-반응성 기의 비제한적 예는 아미노 기, 선형 및 분지형 알킬아미노 기, 선형 및 분지형 아릴아미노 기, 예컨대 아미노프로필 기, 실록시 기, 머캅토 기, 산, 선형 및 분지형 아릴옥시 기, 하이드록실 기, 포스페이트 기 및 셀페이트 기를 포함

한다. 몇몇 실시양태에서, 하나 이상의 표면-반응성 기를 포함하는 실란 화합물에 의해 단층 및/또는 다층이 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 표면-반응성 기를 포함하고 이탈기는 함유하지 않는 실란 화합물에 의해 단층 및/또는 다층이 형성될 수 있다.

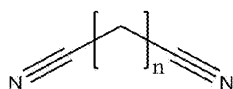
[0092] 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, 이탈기가 아니고 표면-반응성 기도 아닌 하나 이상의 작용기를 가질 수 있다. 이러한 기의 비제한적인 예는 선형 및 분지형 알킬 기 및 선형 및 분지형 아릴 기를 포함한다.

[0093] 적합한 실란 화합물의 비제한적인 예는 클로로트라이메틸실란, 테트라에틸오르쏘실리케이트, 아미노프로필트라이에톡시 실란, 트리클로로옥타데실 실란, 헥사메틸다이실라잔, (3-머캅토프로필)트라이메톡시 실란 및 다이메틸옥타데실((3-(트라이메톡시실릴)프로필)암모늄 클로라이드)를 포함한다.

[0094] 특정 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제는 중합 반응을 할 수 있는 기(예컨대, 비닐 기)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전기화학 전지가 임의의 충전 또는 방전되기 이전에 비닐 기를 포함할 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 비닐 기를 포함하는 제 2 부동태화제를 전극에 노출시키는 것은, 제 2 부동태화제를 전기중합시켜, 해당 전극 상에 부동태화 층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 비닐 기를 포함하는 제 2 부동태화제를 제 1 전극에 노출시키는 것은, 제 2 부동태화제를 전기중합시켜, 제 1 전극 상에 부동태화 층을 형성할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 비닐 기를 포함하는 제 2 부동태화제를 제 2 전극에 노출시키는 것은, 제 2 부동태화제를 전기중합시켜, 제 2 전극 상에 부동태화 층을 형성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 전지가 임의의 충전 또는 방전되기 이전에는 비닐 기를 포함하지는 않지만, 충전 또는 방전 동안 비닐 기를 형성하도록 반응할 수 있다. 이의 비제한적인 예는 카보네이트, 예컨대 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트를 포함한다. 이들 부동태화제의 경우, 제 2 부동태화제는 전기중합되어, 비닐 기가 형성된 이후 제 1 전극 및/또는 제 2 전극 상에 부동태화 층을 형성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 제 2 작용기(예를 들어, -OH 및/또는 -COOH 기와 반응하지 않지만 유리한 방식으로 다른 전지 성분과 상호작용할 수 있는 기)를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, 전지 사이클 동안 생성될 수 있는 특정 산을 중화시키도록 구성될 수 있거나, 중화시킬 수 있는 염기성 기를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 염기성 기는 아레니우스(Arrhenius) 염기성 기, 브뢴스테드-로우리(Bronsted-Lowry) 염기성 기 및 루이스(Lewis) 염기성 기 중 하나 이상일 수 있다.

[0095] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 용매를 포함할 수 있다. 제 2 부동태화제는 몇몇 실시양태에서 다이아이트릴 용매를 포함할 수 있다. 적합한 다이아이트릴 용매의 예는, 비제한적으로, 하기 화학식 I에서와 같은 구조를 갖는 화합물을 포함한다:

[0096] [화학식 I]



[0097] 상기 식에서, n은 3 내지 8 범위의 임의의 값일 수 있다.

[0098]

[0099] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 플루오로알킬 카보네이트, 예컨대 플루오로에틸렌 카보네이트 및/또는 다이플루오로에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0100] 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 하나 이상의 유형의 제 2 부동태화제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 (옥살레이토)보레이트-함유 화합물(예를 들어, LiBOB 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트) 및 중합 반응을 하도록 구성되고/되거나 중합 반응을 할 수 있어서 제 2 표면 상에 부동태화 층을 형성하는 화합물, 또는 (옥살레이토)보레이트-함유 화합물(예를 들어, LiBOB 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트) 및 전지에 첨가될 때는 비닐 기를 포함하지 않지만 전지 사이클링 동안 비닐 기를 형성하는 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 (옥살레이토)보레이트-함유 화합물(예를 들어, LiBOB 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트) 및 플루오로에틸렌 카보네이트 둘 다, 또는 (옥살레이토)보레이트-함유 화합물(예를 들어, LiBOB 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트) 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트 둘 다를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 각각의 (옥살레이토)보레이트-함유 화합물(예를 들어, LiBOB 및/또는 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트), 플루오로에틸렌 카보네이트 및 다이플루오로에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 제 2 부동태화제의 다른 조합도 가능하다. 전술된 임의의 제 2 부동태화제는 단독으로, 또는 전술된 임의의 다른 제 2 부동태화제

와의 조합으로 존재할 수 있음을 이해해야 한다.

[0101] 제 2 부동태화제는 상기 전기화학 전지에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 제 2 부동태화제는, 몇몇 경우, 전해액의 총 중량(임의의 용해된 또는 첨가된 성분(예컨대, 제 1 부동태화제 또는 제 2 부동태화제) 포함) 대비 약 30 중량% 이하의 양으로 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지에 존재하는 제 2 부동태화제의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 30 중량% 이하, 약 28 중량% 이하, 약 25 중량% 이하, 약 22 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하이다. 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지에 존재하는 제 2 부동태화제의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 약 15 중량% 초과, 약 18 중량% 초과, 약 20 중량% 초과, 약 22 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 또는 약 28 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다. 하나 초과와 제 2 부동태화제가 존재하는 실시양태(예를 들어, 적어도 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함하는 전기화학 전지)에서, 제 2 부동태화제의 총 중량은, 전기화학 전지에 존재하는 각각의 제 2 부동태화제의 중량의 합을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 전해액의 총 중량은, 존재하는 임의의 전해액 용매, 존재하는 임의의 전해액 중합체(예를 들어, 겔 전해질 또는 고체 전해질의 경우), 전해액에(예를 들어, 전해액 용매에) 용해되거나 현탁된 임의의 염, 및 전해액에(예를 들어, 전해액 용매에) 용해된 및/또는 현탁된 임의의 제 1 및/또는 제 2 부동태화제의 중량의 합을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.

[0102] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 옥살레이토(보레이트) 기를 갖는 화학종(예를 들어, LiBOB, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트)을 포함할 수 있으며, 전기화학 전지에서 (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 30 중량% 이하, 약 28 중량% 이하, 약 25 중량% 이하, 약 22 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하일 수도 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에서 (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 약 15 중량% 초과, 약 18 중량% 초과, 약 20 중량% 초과, 약 22 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 또는 약 28 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 1 중량% 내지 약 6 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0103] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있고, 전기화학 전지에서 플루오로에틸렌 카보네이트의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 30 중량% 이하, 약 28 중량% 이하, 약 25 중량% 이하, 약 22 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 또는 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 전해액 중 플루오로에틸렌 카보네이트의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 약 15 중량% 초과, 약 18 중량% 초과, 약 20 중량% 초과, 약 22 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 또는 약 28 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 30 중량%, 약 15 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 25 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0104] 제 2 부동태화제는, 몇몇 경우, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 20 중량% 이하의 양으로 상기 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지에 존재하는 제 2 부동태화제의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하이다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에 존재하는 제 2 부동태화제의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 0.2 중량%

초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 또는 약 15 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0105] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는, (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종(예를 들어, LiBOB, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트)을 포함할 수 있고, 전기화학 전지에서 (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하 또는 약 1 중량% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에서 (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 또는 약 15 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0106] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제는 플루오로에틸렌 카보네이트일 수 있거나 이를 포함할 수 있고, 전기화학 전지에서 플루오로에틸렌 카보네이트의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에서 플루오로에틸렌 카보네이트의 총 중량은, 제 2 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 약 15 중량% 초과, 또는 약 18 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0107] 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제(예를 들어, (옥살레이토)보레이트 기를 갖는 화학종, LiBOB, 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로에틸렌 카보네이트)의 중량%는, 공지된 양의 다양한 성분을 사용하는 전기화학 전지의 최초 사용 또는 최초 방전 이전에 측정된다. 다른 실시양태에서, 상기 중량%는 전지의 사이클 수명 동안 특정 시점에서 측정된다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지의 사이클링이 중지될 수 있고, 예를 들어 기체 크로마토 그래피-질량 분석법을 사용하여 전해액 중의 제 2 부동태화제의 중량%가 결정될 수 있다. 다른 방법, 예컨대 NMR, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 및 원소 분석도 사용될 수 있다.

[0108] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 비-용매를 포함한다. 비-용매는, 전기화학 전지에서 다른 물질을 용매화하지 않는 물질을 포함할 수 있다. 비-용매는 특정 실시양태에 따라 첨가제를 포함할 수 있다.

[0109] 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 전해액에 용해되지 않는 화합물, 즉 전해액에 가용성이 아니거나 전해액에 0.5 중량% 미만의 수준으로 가용성인 화합물을 포함한다(즉, 상기 화합물 제제는, 이것이 포함된 용액의 0.5 중량% 미만을 구성할 수 있음). 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 전해액에 적어도 약간 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는, 난용성이거나 전해액에 0.5 중량% 내지 4 중량%의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 전해액에 가용성일 수 있거나 4 중량% 이상의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있는 화합물을 포함한다.

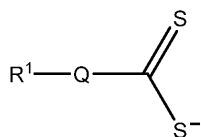
[0110] 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전해액에 용해되지 않는다(즉, 전해액에 가용성이 아니거나 전해액에 0.5 중량% 미만의 수준으로 가용성이다(즉, 상기 제 1 부동태화제는 생성 용액의 0.5 중량% 미만을 구성할 수 있음)). 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전해액에 적어도 약간 용해되도록 구성되고/되거나 용해된다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 난용성일 수 있거나, 전해액에 0.5 중량% 내지 4 중량%의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 전해액에 가용성일 수 있거나 4 중량% 이상의 수준으로 용해되도록 구성되고/되거나 용해될 수 있다.

- [0111] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 질소-함유 화합물을 포함한다. 질소-함유 화합물은 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시양태에 따른 "질소-함유 화합물"은, N-O(예를 들어, 나이트로) 작용기 및/또는 아민 작용기를 포함하는 화합물을 포함한다. N-O 작용기는, 산소 원자에 결합된 질소 원자를 포함하는 작용기로 정의될 수 있다. 따라서, 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 N-O 함유 화합물이다. 상기 실시양태의 다양한 예시적인 양태에 따르면, 하나 이상의 질소-함유 화합물은 하나 이상의 무기 나이트레이트, 유기 나이트레이트, 무기 나이트라이트, 유기 나이트라이트, 나이트로 화합물, 아민, 및 다른 화합물, 예컨대 하기로부터 선택되는 단량체, 올리고머 및/또는 중합체를 포함할 수 있다: 폴리 에틸렌 이민, 폴리포스파젠, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아마이드, 폴리아닐린, 고분자전해질(예를 들어, 작용기로서 나이트로지방족 부분을 가짐), 및 아민 그룹, 예를 들면 폴리아크릴아마이드, 폴리알릴아민 및 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드, 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아마이드 등. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 용매가 아닌 질소-함유 화합물이다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 나이트릴 기를 함유하지 않는 질소-함유 화합물이다.
- [0112] 사용될 수 있는 무기 나이트레이트의 예는, 비제한적으로, 리튬 나이트레이트, 나트륨 나이트레이트, 칼륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트, 세슘 나이트레이트, 바륨 나이트레이트 및 암모늄 나이트레이트를 포함한다. 사용될 수 있는 유기 나이트레이트의 예는, 비제한적으로, 피리딘 나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트 및 다이알킬 이미다졸륨 나이트레이트를 포함한다. 특정 예로서, 질소-함유 화합물로서 사용하기 위한 나이트레이트는 리튬 나이트레이트, 나트륨 나이트레이트, 칼륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트, 세슘 나이트레이트, 바륨 나이트레이트, 암모늄 나이트레이트, 피리딘 나이트레이트, 프로필 나이트레이트, 이소프로필나이트레이트 및 다이알킬 이미다졸륨 나이트레이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 나이트레이트는 리튬 나이트레이트 및/또는 피리딘 나이트레이트일 수 있다. 무기 나이트레이트(들)는, 존재하는 경우, 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 유기 나이트레이트(들)는, 존재하는 경우, 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다.
- [0113] 사용될 수 있는 무기 나이트라이트의 예는, 비제한적으로, 리튬 나이트라이트, 나트륨 나이트라이트, 칼륨 나이트라이트, 칼슘 나이트라이트, 세슘 나이트라이트, 바륨 나이트라이트 및 암모늄 나이트라이트를 포함한다. 사용될 수 있는 유기 나이트라이트의 예는, 비제한적으로, 에틸 나이트라이트, 프로필 나이트라이트, 이소프로필 나이트라이트, 부틸 나이트라이트, 펜틸 나이트라이트 및 옥틸 나이트라이트를 포함한다. 특정 예로서, 질소-함유 화합물로서 사용하기 위한 나이트라이트는 리튬 나이트라이트, 나트륨 나이트라이트, 칼륨 나이트라이트, 칼슘 나이트라이트, 세슘 나이트라이트, 바륨 나이트라이트, 암모늄 나이트라이트 및 에틸 나이트라이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 나이트라이트는 리튬 나이트라이트일 수 있다.
- [0114] 사용될 수 있는 나이트로 화합물의 예는, 비제한적으로, 나이트로메탄, 나이트로프로판, 나이트로부탄, 나이트로벤젠, 다이나이트로벤젠, 나이트로톨루엔, 다이나이트로톨루엔, 나이트로피리딘, 다이나이트로피리딘을 포함한다.
- [0115] 사용될 수 있는 다른 유기 N-O 화합물의 예는, 비제한적으로, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드 및 테트라메틸피페리딘 N-옥실(TEMPO)을 포함한다.
- [0116] 질소-함유 물질은 가용성 화합물(예컨대, 전해액에 가용성인 화합물), 예를 들면 특정 무기 나이트레이트, 유기 나이트레이트, 무기 나이트라이트, 유기 나이트라이트, 나이트로 화합물, 아민 및 전술된 다른 화합물일 수 있다. 또는, 질소-함유 물질은 전해액에 실질적으로 불용성인 화합물일 수 있다. 본원에서 "실질적으로 불용성"은, 전해액에서 화합물의 1 중량% 미만 또는 0.5 중량% 미만의 용해도를 의미하고, 달리 언급되지 않는 한, 본원에 제시된 모든 %는 중량% 또는 질량%이다.
- [0117] 실질적으로 불용성인 화합물은, 예를 들어 불용성 양이온, 단량체, 올리고머 또는 중합체(예컨대, 폴리스타이렌 또는 셀룰로스)를 질소-함유 화합물에 부착시켜 폴리아이트로스타이렌 또는 나이트로셀룰로스를 형성함으로써 형성될 수 있다. 상기 실질적으로 불용성인 화합물 중 하나는 옥틸 나이트레이트이다. 추가적으로 또는 대안적으로, 그렇지 않은 경우에는 가용성 또는 이동성 질소-함유 물질이 전해액에 실질적으로 불용성이고/이거나 실질적으로 부동성이 되도록, 질소-함유 화합물(예컨대, 무기 나이트레이트, 유기 나이트레이트, 무기 나이트라이트, 유기 나이트라이트, 유기 나이트로 화합물 등)의 용해도를 감소시키기 위해, 화합물, 예를 들면 K, Mg, Ca, Sr, Al의 염, 방향족 탄화수소 또는 에터, 예컨대 부틸 에터가 전해액에 첨가될 수 있다.
- [0118] 질소-함유 물질의 이동성 및/또는 용해도를 감소시켜, 실질적으로 불용성인 질소-함유 화합물을 형성하기 위한 다른 접근법은, N-O(예를 들어, 나이트로) 및/또는 아민 작용기를, 예를 들어 약 8 내지 약 25개의 탄소 원자를

갖는 장쇄 탄소 쇠에 부착시켜, 전해액 용액을 향한 활성 기(예를 들어, 나이트레이트)를 갖는 마이셀-유형 구조를 형성하는 것이다.

[0119] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 하기 화학식 II와 같은 구조를 포함한다:

[0120] [화학식 II]



[0121]

[0122] 상기 식에서,

[0123] Q는, Se, O, S, PR^2 , CR_2^2 , 및 SiR_2^2 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0124] R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 임의적으로 연결된다.

[0125] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소, 산소, 황, 할로젠, 질소, 인, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 지방족, 치환되거나 비치환된 사이클릭, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 비-사이클릭, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 헤테로지방족, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 아실, 치환되거나 비치환된 아릴, 및 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 중 하나 이상을 포함한다. R^1 은 탄소-Q 결합을 통해 Q에 결합될 수 있다. 예를 들어, R^1 은 CH_3 , CH_2OCH_3 , CH_2SCH_3 , CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 및/또는 $\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ 일 수 있다. 화학식 II에 도시된 구조는 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다.

[0126] 특정 실시양태에서, Q는, Se, O, S, PR^2 , CR_2^2 , 및 SiR_2^2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 임의적으로 연결된다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소, 산소, 황, 할로젠, 질소, 인, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 지방족, 치환되거나 비치환된 사이클릭, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 비-사이클릭, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 헤테로지방족, 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 아실, 치환되거나 비치환된 아릴, 및 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 중 하나 이상을 포함한다. R^1 은 탄소-Q 결합을 통해 Q에 결합될 수 있다. R^1 은 탄소-Q 결합을 통해 Q에 결합될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, R^1 은 알킬 기, 예컨대 탄소수 5 미만의 알킬 기이다. 몇몇 실시양태에서, R^2 는 알킬 기, 예컨대 탄소수 5 미만의 알킬 기이다. 몇몇 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 둘 다 알킬 기이고/이거나, R^1 및 R^2 는 둘 다 탄소수 5 미만의 알킬 기이다. 몇몇 실시양태에서, R^1 은 CH_3 , CH_2OCH_3 , CH_2SCH_3 , CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 및/또는 $\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ 일 수 있다.

[0127] 특정 실시양태에서, Q는, Se, O, S, NR^2 , PR^2 , CR_2^2 , 및 SiR_2^2 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 실시양태에서, Q는 O 또는 NR^2 이다. 다른 실시양태에서, Q는 NR^2 이다. Q는 NR^2 일 수 있고, R^1 및 R^2 는 둘 다 알킬 기, 예컨대 탄소수 5 미만의 알킬 기일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, Q는 O이다. Q는 O일 수 있고, R^1 은 알킬 기, 예컨대 탄소수 5 미만의 알킬 기일 수 있다. 특정 실시양태에서, Q는 황이다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 산소가 되도록 화학식 II에서의 구조를 포함하는 잔테이트 염이다. 상기 잔테이트 염은 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 NR^2 가 되도록 화학식 II의 구조를 포함하는 다이티오카바메이트 염이다. 상기 다이티오카바메이트 염은 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 산소이고 R^1 이 C_2H_5 인 화학식 II의 구조를 포함한다. 또다른 예시적인 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 황이고 R^1 이 C_2H_5 인 화학식 II의 구조를 포함한다. 또다른 예시적인 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 NR^2 이고 R^1 및 R^2 가 각각 C_2H_5 인 화학식 II의 구조를 포함한다. 제 3 예시적 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, Q가 O이고

R^1 이 3급-부틸 기인 화학식 II의 구조를 포함한다.

[0128] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 3급-부틸 잔테이트 음이온 또는 트라이아졸-다이티오카바메이트 음이온을 포함한다.

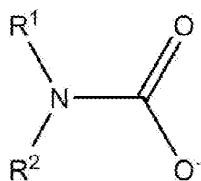
[0129] 특정 실시양태에서, 화학식 II에서의 구조를 포함하는 제 1 부동태화제는 양이온을 추가로 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , 치환되거나 비치환된 암모늄, 및 유기 양이온, 예컨대 구아니디늄 또는 이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 경우, 제 1 부동태화제는 폴리-음이온성일 수 있다.

[0130] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 리튬 잔테이트, 칼륨 잔테이트, 리튬 에틸 잔테이트, 칼륨 에틸 잔테이트, 리튬 이소부틸 잔테이트, 칼륨 이소부틸 잔테이트, 리튬 3급-부틸 잔테이트, 칼륨 3급-부틸 잔테이트, 리튬 다이티오카바메이트, 칼륨 다이티오카바메이트, 리튬 다이에틸다이티오카바메이트, 리튬 N,N-다이메틸다이티오카바메이트 및 칼륨 다이에틸다이티오카바메이트를 포함한다.

[0131] 특정 실시양태에서, R^1 은 중합체의 반복 단위일 수 있고, Q는 산소일 수 있고, 제 1 부동태화제는, 잔테이트 작용기를 포함하는 중합체일 수 있다. 잔테이트 작용기를 포함하는 적합한 중합체는, 잔테이트 작용기를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 잔테이트 작용기를 포함하는 중합체는, 2개 이상의 단량체(이들 중 적어도 하나는 잔테이트 작용기를 포함함)를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0132] 특정 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 하기 화학식 III에서와 같은 구조를 포함할 수 있다:

[0133] [화학식 III]



[0134]

[0135] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 임의로 연결될 수 있다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 하나 이상의 수소; 산소; 황; 할로젠; 할라이드; 질소; 인; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 지방족; 치환되거나 비치환된 사이클릭; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 비-사이클릭; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 헤테로지방족; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 아실; 치환되거나 비치환된 아릴; 및 치환되거나 비치환된 헤테로아릴을 포함할 수 있다. R^1 및/또는 R^2 는 탄소-질소 결합을 통해 질소 원자에 결합될 수 있다. 예를 들어, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 $CHCH_3$, CH_2OCH_3 , CH_2SCH_3 , CH_2CF_3 , $CH_2N(CH_3)_2$ 및/또는 $CH_2P(CH_3)_2$ 일 수 있다. 화학식 III으로 도시된 구조는 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다.

[0136] 특정 실시양태에서, 화학식 III에서의 구조를 포함하는 제 1 부동태화제는 양이온을 추가로 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , 치환되거나 비치환된 암모늄, 및 유기 양이온, 예컨대 구아니디늄 또는 이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 경우, 제 1 부동태화제는 폴리-음이온성일 수 있다.

[0137] 몇몇 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 리튬 카바메이트 및/또는 칼륨 카바메이트를 포함할 수 있다.

[0138] 특정 실시양태에서, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 중합체의 반복 단위일 수 있고, 제 1 부동태화제는 폴리카바메이트일 수 있다. 적합한 폴리카바메이트는, 카바메이트 작용기를 갖는 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 폴리카바메이트는, 2개 이상의 단량체(이들 중 적어도 하나는 카바메이트 작용기를 포함함)를 포함하는 공중합체일 수 있다.

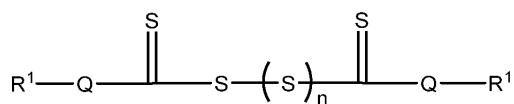
[0139] 본원에 기술된 바와 같이, 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 제 1 부동태화제 전구체로부터 유래된다. 특정 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 예를 들어 제 1 부동태화제 전구체가 전기화학 전지에 혼입된 후 본원에 기술된 바와 같은 제 1 부동태화제로 산화되도록, 제 1 부동태화제 전구체를 포함한다. 예를 들어, 몇몇 실

시양태에서, 제 1 부동태화제는 전기화학 전지의 충전/방전 동안 제 1 부동태화제 전구체로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우, 제 1 부동태화제 전구체는 전기화학 전지에(예컨대, 전해액 내에, 제 1 또는 제 2 전극의 일부로서, 상기 전지의 일부로서) 첨가될 수 있고, 여기서 제 1 부동태화제 전구체의 적어도 일부는 본원에 기술된 바와 같은 제 1 부동태화제를 형성한다.

[0140] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제 전구체는 하기 화학식 IV에서와 같은 구조를 포함한다:

[0141] [화학식 IV]

[0142]



[0143]

상기 식에서, 각각의 Q는 독립적으로, Se, O, S, PR^2 , NR^2 , CR^2_2 , 및 SiR^2_2 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각의 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 임의로 연결될 수 있다. R^1 및/또는 R^2 는, 각각 독립적으로, 하나 이상의 수소; 산소; 황; 할로젠; 할라이드; 질소; 인; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 지방족; 치환되거나 비치환된 사이클릭; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 비-사이클릭; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 헤테로지방족; 치환되거나 비치환된 분지형 또는 비-분지형 아릴; 치환되거나 비치환된 헤테로아릴을 포함할 수 있다. R^1 은 탄소-Q 결합을 통해 Q에 결합될 수 있다. 예를 들어, R^1 은 CH_3 , CH_2OCH_3 , CH_2SCH_3 , CH_2CF_3 , $CH_2N(CH_3)_2$, 및/또는 $CH_2P(CH_3)_2$ 일 수 있다. 특정 실시양태에서, Q는, 각각의 경우 독립적으로, Se, O, S, NR^2 , PR^2 , CR^2_2 , 및 SiR^2_2 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 IV에 도시된 구조는 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다.

[0144]

몇몇 경우, 각각의 Q는 동일하거나 상이할 수 있고, 산소, 황, 및 NR^2 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 각각의 Q는 동일하고, 황이다. 또다른 실시양태에서, 각각의 Q는 동일하고, NR^2 이다. 몇몇 실시양태에서, 각각의 Q는 동일하고, 산소이다.

[0145]

예시적인 실시양태에서, 상기 제 1 부동태화제 전구체는, 각각의 Q가 동일하고 산소이며 R^1 이 C_2H_5 인 화학식 IV의 구조를 포함한다. 또다른 예시적인 실시양태에서, 제 1 부동태화제 전구체는, 각각의 Q가 동일하고 황이며 R^1 이 C_2H_5 인 화학식 IV의 구조를 포함한다. 또다른 예시적인 실시양태에서, 상기 제 1 부동태화제 전구체는, 각각의 Q가 동일하고 NR^2 이며 R^1 및 R^2 가 각각 C_2H_5 인 화학식 IV의 구조를 포함한다.

[0146]

몇몇 실시양태에서, (제 1 부동태화제 전구체가 다이설파이드 가교를 포함하도록) n은 1이다. 특정 실시양태에서, (상기 제 1 부동태화제 전구체가 폴리설파이드를 포함하도록) n은 2 내지 6이다. 몇몇 경우, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 또는 이들의 조합(예컨대, 1 내지 3, 2 내지 4, 3 내지 5, 4 내지 6, 1 내지 4, 또는 1 내지 6)이다.

[0147]

특정 실시양태에 따르면, 제 1 부동태화제는 용매를 포함할 수 있다. 용매는 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 본원에 사용된 용매는 전기화학 전지의 임의의 다른 성분의 용매화를 제공하는 임의의 화학종일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 지방족, 환형 및/또는 비-환형 화학 구조를 갖는 에터를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 비-환형 에터의 예는, 비제한적으로, 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이메톡시메탄, 트라이메톡시메탄, 1,2-다이메톡시메탄, 다이에톡시메탄, 1,2-다이메톡시프로판 및 1,3-다이메톡시프로판을 포함한다. 사용될 수 있는 사이클릭 에터의 예는, 비제한적으로, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 트라이옥산을 포함한다. 사용될 수 있는 폴리에터의 예는, 비제한적으로, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(다이글라임), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(트라이글라임), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(테트라글라임), 더 고급 글라임, 에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터 및 부틸렌 글리콜 에터를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는 다이옥산 및/또는 1,4-다이옥솔란을 포함할 수 있다.

[0148]

다른 제 1 부동태화제도 가능하다. 예를 들어, 제 1 부동태화제는, 비닐기를 포함하는 화학종, 예컨대 비닐렌

카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 비닐 기를 포함하는 화학종은 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 또다른 예로서, 제 1 부동태화제는 설톤을 포함할 수 있다. 설톤을 포함하는 화학종은 제 1 부동태화제에 대해 본원에 기술된 양으로 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, 비닐 기를 포함하는 설톤, 예컨대 프로프-1-엔 -1,3-설톤을 포함한다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 비닐 기를 포함하는 제 1 부동태화제는 반응하여, 제 1 전극 상에 배치된 올리고머 및/또는 중합체를 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 제 1 전극 상에 배치된 올리고머 및/또는 중합체는, 제 1 전극 상의 하나 이상의 화학종의 분해(예를 들면 제 1 전극에서 전해액 중의 하나 이상의 화학종의 분해)를 감소시키는 층(예를 들어, 부동태화 층)을 상부에 형성할 수 있다.

[0149] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제는, (옥살레이토)포스페이트 기를 포함하는 화학종을 포함한다. 예를 들어, 제 1 부동태화제는 리튬 트리스(옥살레이토)포스페이트를 포함할 수 있다.

[0150] 제 1 부동태화제는 임의의 적합한 양으로 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 제 1 부동태화제는, 몇몇 경우, 전해액의 총 중량(임의의 용해되거나 첨가된 성분, 예컨대 제 1 부동태화제 및 제 2 부동태화제 포함) 대비 약 20 중량% 이하의 양으로 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지에 존재하는 제 1 부동태화제의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하이다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에 존재하는 제 1 부동태화제의 총 중량은, 전해액의 총 중량 대비 약 0.1 중량% 초과, 약 0.2 중량% 초과, 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 3 중량% 초과, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 또는 약 15 중량% 초과이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 0.5 중량% 내지 약 4 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 20 중량%). 다른 범위도 가능하다. 하나 초과인 제 1 부동태화제가 존재하는 실시양태(예를 들어, 질소-함유 화합물, 및 제 1 부동태화제인 용매를 포함하는 전기화학 전지)에서, 제 1 부동태화제의 총 중량이, 전기화학 전지에 존재하는 각각의 제 1 부동태화제의 중량의 합을 지칭함을 이해해야 한다.

[0151] 제 1 부동태화제는, 몇몇 경우, 제 1 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 100 중량% 이하의 양으로 전기화학 전지에 존재할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지에 존재하는 제 1 부동태화제의 총 중량은, 제 1 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 100 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 약 4 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하 또는 약 1 중량% 이하이다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에 존재하는 제 1 부동태화제의 총 중량은, 제 1 전극 내의 전기활성 물질의 총 중량 대비 약 0.5 중량% 초과, 약 1 중량% 초과, 약 2 중량% 초과, 약 3 중량% 이상, 약 4 중량% 초과, 약 6 중량% 초과, 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 약 15 중량% 초과, 약 20 중량% 초과, 약 40 중량% 초과, 약 60 중량% 초과, 또는 약 80 중량% 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 6 중량% 내지 약 15 중량%, 약 8 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 100 중량%). 다른 범위도 가능하다.

[0152] 몇몇 실시양태에서, 제 1 부동태화제의 중량 %는, 공지된 양의 다양한 성분을 사용하여 전기화학 전지의 최초 사용 또는 최초 방전 이전에 측정된다. 다른 실시양태에서, 상기 중량%는 상기 전지의 사이클 수명 동안 특정 시점에서 측정된다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 전기화학 전지의 사이클링이 중단될 수 있고, 전해질 중의 제 1 부동태화제의 중량%가, 예를 들어 기체 크로마토그래피-질량 분석법을 사용하여 결정될 수 있다. 다른 방법, 예컨대 NMR, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS) 및 원소 분석도 사용될 수 있다.

[0153] 전기화학 전지에서 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 제 1 부동태화제의 총 중량의 비는 임의의 적합한 값일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 제 1 부동태화제의 총 중량의 비는 0.25 이상, 0.5 이상, 0.75 이상, 1 이상, 1.25 이상, 1.5 이상, 1.75 이상, 2 이상 또는 2.5 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 부동태화제의 총 중량에 대한 제 1 부동태화제의 총 중량의 비는 3 이하, 2.5 이하, 2 이하, 1.75 이하, 1.5 이하, 1.25 이하, 1 이하, 0.75 이하 또는 0.5 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.5 이상 2 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0154] 몇몇 실시양태에서, 적합한 제 2 부동태화제는 전기화학 전지 사이클링 동안 제 1 부동태화제 및/또는 전해액

성분의 분해를 감소 또는 방지할 수 있다. 제 1 부동태화제 및/또는 전해액 성분(들)의 분해는 임의의 적합한 수단, 예컨대 순환 전압전류법 및/또는 기체 분석에 의해 측정될 수 있다. 예를 들어, 순환 전압전류법 실험은, 전기화학 전지 구성요소가 분해되는 전압에서 피크를 나타낼 수 있고, 기체 분석은 상기 전압에서 전기화학 전지 구성요소의 분해를 나타내는 기체 발생을 나타낼 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지는, 순환 전압전류법에 적용될 때, 제 2 부동태화제가 없는 다른 동일한 전지에 존재할 수 있는, 더 작은 크기를 갖는 피크를 나타내거나 분해 피크를 나타내지 않을 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지는, 제 2 부동태화제가 없는 동일한 전지보다, 전기화학 전지 사이클 동안 더 적은 기체를 방출할 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 제 2 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지는, 제 2 부동태화제가 없는 다른 동일한 전지보다, 전기화학 전지 사이클링 동안 더 적은 양의 기체를 방출할 수 있다.

[0155] 전술된 바와 같이, 상기 전기화학 전지는, 전극 상에 배치된 보호 층, 예컨대 제 1 전극 및/또는 애노드 상에 배치된 보호 층을 포함할 수 있다. 보호 층은, 존재하는 경우, 이것이 상부에 배치된 전극을 보호할 수 있다. 예를 들어, 보호 층은, 전극이 전해액과 감소된 정도(예를 들어, 실질적으로 감소된 정도)로 상호작용하고/하거나 전해액과 전혀 상호작용하지 않도록, 전해액으로부터 전극을 차폐할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 보호 층은, 전극이 전해액 성분(들)과 더 적은 정도로 상호작용하도록 및/또는 전극이 전해액 성분(들)과 전혀 상호작용하지 않도록, 하나 이상의 전해액 성분(예를 들어, 분해되고/되거나 이에 대한 유해한 반응을 할 수 있는 전해액 중의 화학종)으로부터 전극을 차폐할 수 있다.

[0156] 보호 층은, 존재하는 경우, 다공성일 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 특정 바람직한 공극 형태를 갖는 보호 층은, 상부에 이것이 배치된 전극이 특정 유리한 전해액 성분과 유리하게 상호작용할 수 있게 하는 것으로 여겨진다. 예로서, 특정 다공성 보호 층은, 이것이 배치된 전극이, 해당 전극을 부동태화하도록 구성된 하나 이상의 부동태화제와 상호작용하게 할 수 있다. 이어서, 보호 층은 부동태화된 전극을 보호할 수 있다. 상기 보호 층은 또한, 특정 경우, 전극과 다른 불리한 전해액 성분 사이의 상호작용을 감소 또는 제거할 수도 있다. 몇몇 양태에서, 보호 층은 실질적으로 다공성일 수 있다(예를 들어, 비교적 높은 다공도를 가짐). 특정 양태에서, 보호 층은 약 25% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 또는 약 99.5% 이상의 다공도를 가질 수 있다. 몇몇 양태에서, 보호 층은 약 99.9% 이하, 약 99.5% 이하, 약 99% 이하, 약 98% 이하, 약 97% 이하, 약 95% 이하, 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 75% 이하, 또는 약 50% 이하의 다공도를 가질 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 25% 이상 약 99.9% 이하, 또는 약 25% 이상 약 80% 이하). 다른 범위도 가능하다. 다공성은 브라우너-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 다공도에 의해 결정될 수 있다.

[0157] 몇몇 실시양태에서, 보호 층은 비-다공성일 수 있거나, 또는 이것이 배치되는 전극과 상기 전극을 위한 하나 이상의 부동태화제(들)와의 상호작용을 허용하지 않는 구조를 갖는 공극을 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 전기화학 전지에서 부동태화제의 존재는 여전히 유리할 수 있다. 상기 부동태화제는, 보호 층의 결함으로 인해 및/또는 전기화학 전지의 작동 동안 보호 층의 손상으로 인해, 전해액에 노출되는 전극 표면의 임의의 부분을 부동태화하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 부동태화제는, 보호 층 내의 핀홀에 의해 전해액에 노출된 전극 표면의 임의의 부분 및/또는 전기화학 전지의 사이클 동안 보호 층에서 발생하는 균열에 의해 전해액에 노출된 전극 표면의 임의의 부분을 부동태화될 수 있다.

[0158] 몇몇 실시양태에서, 보호 층(또는 보호 층을 형성하기 위해 사용되는 물질, 즉, 보호 층 물질)은 리튬 이온에 대해 전도성일 수 있다.

[0159] 몇몇 실시양태에서, 보호 층(또는 보호 층을 형성하기 위해 사용되는 물질, 즉, 보호 층 물질)의 리튬 이온 전도도는 10^{-10} S/cm 이상, 10^{-9} S/cm 이상, 10^{-8} S/cm 이상, 10^{-7} S/cm 이상, 10^{-6} S/cm 이상, 10^{-5} S 이상/cm, 10^{-4} S/cm 이상, 10^{-3} S/cm 이상, 10^{-2} S/cm 이상, 또는 10^{-1} cm 이상이다. 보호 층(또는 보호 층을 형성하기 위해 사용되는 물질, 즉, 보호 층 물질)의 리튬 이온 전도도는 1 S/cm 이하, 10^{-1} S/cm 이하, 10^{-2} S/cm 이하, 10^{-3} S/cm 이하, 10^{-4} S/cm 이하, 10^{-5} S/cm 이하, 10^{-6} S/cm 이하, 10^{-7} S/cm 이하, 10^{-8} S/cm 이하, 또는 10^{-9} S/cm 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 10^{-10} S/cm 이상 1 S/cm 이하, 또는 10^{-5} S/cm 이상 1 S/cm 이하). 다른 범위도 가능하다. 보호 층의 평균 이온 전도도는, 3 톤/cm² 이하의 압력에서 2개의 구리 실린더들 사이에서 가압된 분리막 상에서, 1 kHz에서 작동하는 전도도 브릿지(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용함

으로써 결정될 수 있다. 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항률의 역수)는 500 kg/cm^2 증분으로 측정될 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 샘플에서 평균 이온 전도도의 변화가 더 이상 관찰되지 않을 때까지, 압력이 증가된다.

[0160] 몇몇 실시양태에서, 보호 층을 형성하는데 사용되는 물질(즉, 보호 층 물질)은 실질적으로 이온 전도성이 아니다(예를 들어, 실질적으로 리튬 이온에 대해 전도성이 아님).

[0161] 몇몇 실시양태에서, 보호 층은 전기 절연성이다. 보호 층은, 이를 통해 비교적 많은 양의 리튬 이온 수송을 허용하면서, 이를 통해 비교적 적은 양의 전자 수송을 허용할 수 있다.

[0162] 보호 층은, 존재하는 경우, 하나 이상의 유리, 세라믹, 유리질-세라믹 및/또는 중합체를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 미국 특허 출원 공개 제 2016/0344067 호, 미국 특허 제 9,825,328 호, 미국 특허 출원 공개 제 2017/0338475 호 및 미국 특허 가출원 제 62/510,430 호 중 하나 이상에 기술되는 바와 같은 화학 조성 및/또는 하나 이상의 특성을 갖는 보호 층을 포함하고, 각각의 상기 특허 및 출원 전체를 본원에 참조로 인용한다.

[0163] (본원에 기술된 전기화학 전지의 애노드에서 애노드 활성 전극 화학종으로서) 상기 제 1 전극에 사용하기 적합한 전극 활물질은, 비제한적으로, 리튬 금속(예컨대, 리튬 호일, 및 기재 상에 침착된 리튬) 및 리튬 합금(예컨대, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함한다. 리튬은, 하나의 필름으로써, 또는 보호성 물질(예컨대, 본원에 기술된 세라믹 물질 또는 이온 전도성 물질)에 의해 임의적으로 분리된 몇개의 필름으로써 포함될 수 있다. 적합한 세라믹 물질은 실리카-함유, 알루미늄-함유 및/또는 리튬-함유 유리질 물질, 예컨대 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 실리케이트, 리튬 카보네이트, 리튬 옥사이드, 리튬 인 옥시나이트라이드, 리튬 탄탈륨 옥사이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 실리코노셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 보로셀파이드, 리튬 포스포셀파이드, 및 전술된 것들 중 2종 이상의 조합물을 포함한다. 본원에 기술된 실시양태에 사용하기에 적합한 리튬 합금은, 리튬과 알루미늄, 마그네슘, 실리콘(규소), 인듐, 은 및/또는 주석의 합금을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 물질이 바람직할 수 있지만, 다른 전지 화학 역시 고려된다. 몇몇 실시양태에서, 제 1 전극은 하나 이상의 결합체 물질(예컨대, 중합체 등)을 포함할 수 있다.

[0164] 몇몇 실시양태에서, 제 1 전극의 두께는, 예를 들어 약 1 내지 약 $200 \mu\text{m}$ 으로 변할 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극은 약 $200 \mu\text{m}$ 미만, 약 $100 \mu\text{m}$ 미만, 약 $50 \mu\text{m}$ 미만, 약 $25 \mu\text{m}$ 미만, 약 $10 \mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $5 \mu\text{m}$ 미만의 두께를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 1 전극은 약 $1 \mu\text{m}$ 이상, 약 $5 \mu\text{m}$ 이상, 약 $10 \mu\text{m}$ 이상, 약 $25 \mu\text{m}$ 이상, 약 $50 \mu\text{m}$ 이상, 약 $100 \mu\text{m}$ 이상, 또는 약 $150 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 가질 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $200 \mu\text{m}$, 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $100 \mu\text{m}$, 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $50 \mu\text{m}$, 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$, 또는 약 $10 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$). 다른 범위도 가능하다. 상기 두께의 선택은 전지 설계 매개변수, 예컨대 목적하는 리튬의 과량, 사이클 수명 및 제 2 전극의 두께에 의존할 수 있다.

[0165] 몇몇 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드에서 캐소드 활성 전극 화학종)은 금속 옥사이드를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태들에서, 층간삽입 전극(예를 들어, 본원에서 리튬 이온 층간삽입 캐소드으로도 지칭되는 리튬-층간삽입 캐소드)이 (예를 들어, 제 2 전극으로서) 사용될 수 있다. 전기활성 물질의 이온(예를 들어, 알칼리 금속 이온)을 층간삽입할 수 있는 적합한 물질의 비제한적인 예는 옥사이드, 티타늄 셀파이드 및 철 셀파이드를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 전극은, 리튬 전이 금속 옥사이드 또는 리튬 전이 금속 포스페이트를 포함하는 층간삽입 전극을 포함할 수 있다. 추가의 예는 Li_xCoO_2 (본원에서 리튬 코발트 옥사이드로도 지칭됨; 예컨대, $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$), Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (예컨대, $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$), Li_xCoPO_4 , Li_xMnPO_4 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$, 및 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (본원에서 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드로도 지칭됨; 예컨대, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{4/5}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/10}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$)를 포함한다. X(예를 들어, 본원의 다른 곳에 기술된 바와 같은 화학 조성 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 를 갖는 층간삽입 캐소드의 경우, 이때 M은 금속 또는 금속들의 조합임)는 0 이상 2 이하일 수 있다. x는 전형적으로, 전기화학 전지가 완전히 방전된 경우 1 이상 2 이하이고, 전기화학 전지가 완전히 충전된 경우 1 미만이다. 몇몇 실시양태에서, 완전히 충전된 전기화학 전지는 1 이상 1.05 이하, 1 이상 1.1 이하, 또는 1 이상 1.2 이하의 x 값을 가질 수 있다. 추가의 예는 Li_xNiPO_4 (이때, $0 < x \leq 1$), $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ (이때, $x + y = 2$)(예컨대, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$),

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (이때, $x + y + z = 1$) (본원에서 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드로도 지칭됨), LiFePO_4 (본원에서 리튬 철 포스페이트로도 지칭됨), 및 이들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 전이 금속 포스페이트(예를 들어, LiFePO_4)를 포함할 수 있으며, 이는 특정 실시양태에서 보레이트 및/또는 실리케이트로 치환될 수 있다.

[0166] 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드 중의 캐소드 활성 전극 화학종)은 전기활성 전이 금속 칼코게나이드, 전기활성 전도성 중합체 및/또는 전기활성 황-함유 물질, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본원에서 용어 "칼코게나이드"는, 산소, 황 및 셀레늄의 원소 중 하나 이상을 함유하는 화합물에 관한 것이다. 적합한 전이 금속 칼코게나이드의 예는, 비제한적으로, Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os 및 Ir로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이 금속의 전기활성 옥사이드, 설파이드 및 셀레나이드를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 전이 금속 칼코게나이드는, 니켈, 망간, 코발트 및 바나듐의 전기활성 옥사이드 및 철의 전기활성 설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하나의 실시양태에서, 제 2 전극(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드에서 캐소드 활성 전극 화학종으로서)은 전기활성 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 전기활성 전도성 중합체의 예는, 비제한적으로, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜 및 폴리아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 전기활성 및 전기-전도성 중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 전도성 중합체로서 폴리피롤, 폴리아닐린 및/또는 폴리아세틸렌을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0167] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지는, 리튬 금속에 대해 적당한 전압을 갖는 전기활성 물질(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드 중의 캐소드 활성 전극 화학종)을 갖는 제 2 전극을 포함하도록 설계된다. 전기활성 물질 및 리튬 금속을 포함하는 전기화학 전지를 먼저 C/5의 속도로 4회 이상(예를 들어, 5회, 6회, 8회, 10회) 사이클링하고, 이어서 전기화학 전지를 C/5의 속도로 방전시키고, 전지를 방전시킴에 따라 전압을 측정함으로써, 리튬 금속에 대한 전기활성 물질의 전압을 측정할 수 있다. 이어서, 방전 과정에 걸쳐 측정된 평균 전압을 결정하고, 이 값을 리튬 금속에 대한 전압으로 간주한다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 또는 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0168] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지는, 리튬 금속에 대해 적당한 개방 회로 전압을 갖는 전기활성 물질(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드에서의 캐소드 활성 전극 화학종)을 갖는 제 2 전극을 포함하도록 설계된다. 리튬 금속에 대한 전기활성 물질의 개방 회로 전압은, 전기활성 물질 및 리튬 금속을 포함하는 배터리가 이의 용량의 절반까지 충전될 때 상기 배터리의 개방 회로 전압을 결정함으로써 측정할 수 있다. 이는, 먼저 배터리를 사이클링하여 배터리의 용량을 결정함으로써 달성될 수 있다. 이어서, 상기 배터리를 이의 측정된 용량의 절반까지 충전하고, 2분 동안 휴지시킬 수 있다. 이들 단계 후에, 개방 회로 전압을 측정할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상 또는 4.4V 이상의 개방 회로 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 개방 회로 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0169] 리튬에 대한 이의 전압 및 개방 회로 전압 이외에, (예를 들어, 제 2 전극에 대한) 전기활성 물질의 특성은 몇몇 실시양태에서 관련될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는, 충전 및/또는 방전 동안 사이클 수명의 함수로서 리튬에 대한 접압 값의 하나 이상의 안정기(plateau)를 나타내는 전기활성 물질(예를 들어, 본원에 기술된 전기화학 전지의 캐소드에서 캐소드 활성 전극 화학종)을 포함하는 제 2 전극을 포함할 수 있고, 상기 안정기(들)의 값은, 리튬 금속에 대한 상기 물질의 전압과 관련하여 전술된 값들 중 하나 이상일 수 있다. 본원에서 전기활성 물질은, 충전 및/또는 방전 절차의 적어도 일부 동안 리튬에 대해 일정하거나 실질적으로 일정한(예를 들어, 10% 이하, 또는 5% 이하로 변함) 전압을 나타낼 때 안정기(즉, 안정기 전압)를 나타내는 것이다. 전기활성 물질에 대해 안정기가 발생하는 전압(즉, 안정기 전압)은, 리튬 금속에 대한 전기활성 물질의 전압을 결정하기 위해 사용된 것과 동일한 절차를 사용하고, 안정기와 일치하는 임의의 영역이 관찰되는지 여부를 평가하고, 상기 영역(들)이 존재하는 경우 상기 영역 내의 평균 전압을 결정함으로써 결정할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상,

3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 안정기 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 안정기 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0170] 또다른 예로서, 상기 전기화학 전지는, 정상 작동 조건 하에 5V 미만, 4.5V 미만, 4V 미만, 또는 3.5V 미만으로 충전하기에 적합한 전기활성 물질을 포함하는 제 2 전극을 포함할 수 있다(예를 들어, 제 2 전극을, 예를 들면 각각 5V, 4.5V, 4V 또는 3.5V 이상으로 충전하는 경우, 이는 전형적으로 오용 시험(abuse test)으로 간주되거나, 제조업체에 의해 권장되지 않고/않거나 안전성 문제를 제공할 것이다).

[0171] 몇몇 실시양태들에서, 리튬 금속 전극을 포함하는 전지에서 충전 및/또는 방전 과정 동안 측정된 하나 이상의 전압(예를 들어, 최대 전압, 최소 전압, 중간 전압, 모달(modal) 전압)은, 평균 전압과 관련하여 전술된 하나 이상의 값을 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 최대 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 최대 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0172] 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 최소 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 최소 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0173] 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 중간 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 중간 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0174] 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 2.8V 이상, 3V 이상, 3.2V 이상, 3.4V 이상, 3.6V 이상, 3.8V 이상, 4.0V 이상, 4.2V 이상, 또는 4.4V 이상의 모달 전압을 가진다. 특정 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 금속에 대해 4.5V 이하, 4.2V 이하, 4.0V 이하, 3.8V 이하, 3.6V 이하, 3.4V 이하, 3.2V 이하 또는 3V 이하의 모달 전압을 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2.8V 이상 4.5V 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0175] 하기 표 1은 몇몇 캐소드 물질의 리튬 금속에 대한 전압을 나타낸다.

표 1

물질	전압(V)
FeS	1.2-1.5
FeS ₂	1.4-1.6
BiPb ₂ O ₅	1.5
Bi ₂ O ₃	1.5
CuO	1.5
CuS	1.5
PbCuS	1.5
전기활성 전도성 고분자	<2 - 3.7
전이 금속 설파이드 및 셀레나이드	1.2-2.1
황	2.1-2.2
Ag ₂ V ₄ O ₁₁	2.5 (제 1 안정기); 1.5 (제 2 안정기)
I ₂	2.8
SO ₂	2.85

MnO ₂	3
(CF) _x	3
Ag ₂ CrO ₄	3.1 (제 1 안정기); 2.6 (제 2 안정기)
LiFePO ₄	3.3
V ₂ O ₅	3.3 (제 1 안정기); 2.4 (제 2 안정기)
CuCl ₂	3.3 (제 1 안정기); 2.9 (제 2 안정기); 2.5 (제 3 안정기)
SOCl ₂	3.5 (BrCl의 존재 하에, 3.7 - 3.8)
SO ₂ Cl ₂	3.7
CoO ₂	4
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (이때, x+y+z=1)	4.0
LiNiO ₂	4.0
LiMn ₂ O ₄	4.1 (제 1 안정기); 3.9 (제 2 안정기)
Li _x MnPO ₄	4.1
LiCoO ₂	4.2
LiMn _{3/2} Ni _{1/2} O ₄	4.7-5.1
LiCoPO ₄	4.8
Li _x NiPO ₄	5.1

[0177] 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 적당한 전압을 갖는 전극(예를 들어, 제 2 전극 또는 캐소드)을 사용하는 것이 유리할 수 있으며, 그 이유는, 상대적으로 더 낮은 전압의 전극을 사용하는 것에 비해, 더 높은 이론적 에너지 밀도를 갖는 배터리를 제공할 수 있기 때문이다. 그러나, 적당한 전압의 전극은 또한 하나 이상의 전해액 성분(예를 들어, 제 1 부동태화제)에 대한 향상된 반응성을 가질 수 있으며, 이는, 배터리 성능에 부정적인 영향(예컨대, 더 낮은 사이클 수명)을 미치는 화학 반응을 유발할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 적당한 전압의 전극은 전해액 중의 특정 화학종(예를 들어, 제 1 부동태화제)과 반응할 수 있으며, 이는, 기체 부산물의 생성 및/또는 전지의 수명의 감소를 유발할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 제 1 부동태화제는, 리튬 금속에 대해 상대적으로 더 낮은 전압을 갖는 캐소드에 대해 반응성이 최소이거나 없을 수 있지만, 리튬 금속에 대해 적당한 전압을 갖는 캐소드에 대해서는 반응성(예를 들어, 더 높은 반응성)을 가질 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 리튬 금속에 대해 상대적으로 더 낮은 전압을 갖는 캐소드를 포함하는 배터리는, 모든 다른 인자는 동일하고 리튬 금속에 대해 적당한 전압을 갖는 캐소드를 포함하는 배터리(예를 들어, 제 2 전극 또는 캐소드)에 비해, 이론적으로 더 낮은 에너지 밀도를 갖지만 더 긴 사이클 수명을 가질 수 있다. 그러나, 본원에 기술된 제 2 부동태화제가 배터리에 존재하는 경우, 이는 제 2 전극을 부동태화하여, 제 2 전극과 제 1 부동태화제의 반응성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 제 1 부동태화제에 더하여 제 2 부동태화제의 존재는, 예를 들어 전기화학 전지가 적당한 전압의 전극(예를 들어, 제 2 전극 또는 캐소드)을 포함하는 경우 전지 성능에 유리한 효과를 가질 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온에 대해 적당한 전압을 갖는 캐소드를 포함하는 배터리는, 리튬 금속에 대해 비교적 더 낮은 전압을 갖는 캐소드를 포함하는 배터리(예를 들어, 제 1 및 제 2 부동태화제가 각각의 배터리에 포함되는 경우, 이론적으로 더 높은 에너지 밀도 및 동등한 사이클 수명을 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 중간 전압 전극/캐소드는, 리튬 금속에 대해 2.8V 이상 4.5V 이하의 전압을 갖는 전극/캐소드이다.

[0178] 그러나, 본원에 기술된 제 1 및 제 2 부동태화제의 사용으로부터 다른 이점이 발생할 수 있으며, 이러한 조합은, 몇몇 실시양태에서, 리튬 금속에 대해 적당한 전압을 갖지 않는 전극과 함께 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0179] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지에서 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)에 전기활성 물질로서 사용하기 위한 전극 활물질은 전기활성 황-함유 물질을 포함한다(예를 들어, 리튬-황 전기화학 전지). 본원에서 "전기활성 황-함유 물질"은, 전기화학적 활성이 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 수반하는, 임의의 형태의 황 원자를 포함하는 캐소드 활물질에 관한 것이다(즉, 이를 지칭한다). 본 발명의 실시예에 유용한 전기활성 황-

함유 물질의 성질은 당업계에 공지된 바와 같이 폭넓게 다를 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 황 원소를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 황 원소와 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기활성 황-함유 물질은, 비제한적으로, 중합체성이거나 중합체성이 아닐 수 있는, 황 원소, 및 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질을 포함할 수 있다. 적합한 유기 물질은, 헤테로원자, 전도성 중합체 분질, 복합체 및 전도성 중합체를 추가로 포함하는 것들을 포함한다.

[0180] 특정 실시양태에서, (예를 들어, 산화된 형태의) 상기 황-함유 물질은, 공유성(covalent) S_m 잔기, 이온성 S_m 잔기 및 이온성 S_m^{2-} 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리설파이드 잔기(S_m)를 포함하며, 이때 m 은 3 이상의 정수이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체의 폴리설파이드 잔기(S_m)의 m 은 6 이상의 정수 또는 8 이상의 정수이다. 몇몇 경우, 상기 황-함유 물질은 황-함유 중합체일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 중합체 골격 쇄를 가지며, 상기 폴리설파이드 잔기(S_m)는, 이의 말단 황 원자들 중 하나 또는 둘다에 의해 상기 중합체 골격 쇄에 대한 측부 기로서의 공유-결합된다. 특정 실시양태에서, 상기 황-함유 중합체는 중합체 골격 쇄를 가지며, 상기 폴리설파이드 잔기(S_m)는, 상기 폴리설파이드 잔기의 말단 황 원자의 공유-결합에 의해 상기 중합체 골격 쇄 내로 혼입된다.

[0181] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기활성 황-함유 물질은 50 중량% 초과 황을 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 전기활성 황-함유 물질은 75 중량% 초과 황(예컨대, 90 중량% 초과 황)을 포함한다.

[0182] 당업자에게 공지된 바와 같이, 본원에 기술된 전기활성 황-함유 물질의 성질은 폭넓게 다를 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전기활성 황-함유 물질은 황 원소를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 전기활성 황-함유 물질은 황 원소와 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다.

[0183] 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지는, 전기활성 전극 화학종으로서 황을 포함하는 하나 이상의 캐소드(예를 들어, 제 2 전극)를 포함한다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 캐소드는 전기활성 전극 화학종으로서 황 원소를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 첨가제가 제 1 전극의 전기활성 화학종(예를 들어, 애노드)과 상이하고 제 2 전극의 전기활성 화학종(예를 들어, 캐소드)과 상이하도록, 첨가제가 선택된다. 예를 들어, 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제는, 이들이 제 1 전극(예를 들어, 애노드)의 전기활성 화학종과 상이하고 제 2 전극(예를 들어, 캐소드)의 전기활성 화학종과 상이하도록 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 첨가제 전구체가 제 1 전극의 전기활성 화학종과 상이하고 제 2 전극의 전기활성 화학종과 상이하도록, 첨가제 전구체가 선택된다. 예를 들어, 제 1 부동태화제 전구체 및/또는 제 2 부동태화제 전구체는, 이들이 제 1 전극의 전기활성 화학종(예를 들어, 애노드)과 상이하고 제 2 전극의 전기활성 화학종(예를 들어, 캐소드)과 상이하도록 선택될 수 있다.

[0184] 특정 실시양태에 따르면, 충전 및/또는 방전 동안, 본원에 기술된 전기화학 전지에 이방성 힘을 적용하는 것이 유리할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지 및/또는 전극은, 이들의 구조적 완전성을 유지하면서, 적용된 이방성 힘(예를 들어, 전지 내의 전극의 형태를 개선하기 위해 적용된 힘)을 견디도록 구성될 수 있다. 몇몇 실시양태들에서, 부동태화 층(예를 들어, 제 1 전극(예컨대, 애노드) 상에 배치된 부동태화 층, 제 2 전극(예컨대, 캐소드) 상에 배치된 부동태화 층)은 구조적 완전성을 유지하면서, 적용된 이방성 힘을 견디도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 부동태화제를 포함하는 전기화학 전지에 힘을 적용하면, (예를 들어, 힘의 부재 하에 형성되는 부동태화 층에 비해) 유리한 특성을 갖는 부동태화 층이 형성될 수 있고/있거나, 능력을 향상시킬 수 있다 전극(들)을 부동태화하는 부동태화제(들)의 능력이 개선될 수 있다. 전극 상에 배치된 부동태화 층에 힘을 적용하는 것은, 상부에 부동태화 층이 배치된 전극을 부동태화하는 부동태화제의 능력을 개선할 수 있다.

[0185] 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 임의의 전극은, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 적어도 하나의 기간 동안 전기화학 전지 내의 전극(예컨대, 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함하는 애노드)의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘이 상기 전지에 적용되도록 구성되고 배열된 전기화학 전지의 일부일 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 임의의 부동태화 층은, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 적어도 하나의 기간 동안 전기화학 전지 내의 전극(예컨대, 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함하는 애노드)의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘이 상기 전지에 적용되도록 구성되고 배열된 전기화학 전지의 일부일 수 있다. 하나의 세트의 실시양태에서, 적용된 이방성 힘은, 전극(예를 들어, 애노드, 예컨대 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 애노드) 및/또는 부동태화 층(예를 들어, 애노드(예컨대, 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 애노드) 상에 배치된 부동태화 층)의 형

태를 개선하도록 선택될 수 있다.

- [0186] "이방성 힘"은, 당분야에 통상적인 의미로 제시되며, 모든 방향에서 동일한 것은 아닌 힘을 의미한다. 모든 방향에서 동일한 힘은, 예를 들어 유체 또는 물질 내의 유체 또는 물질의 내부 압력, 예를 들어 물체의 내부 기계 압력이다. 모든 방향으로 동일한 것은 아닌 힘의 예는 특정 방향으로 유도된 힘, 예를 들어 중력을 통해 탁자 상의 물체에 의해 적용되는 탁자 상의 힘을 포함한다. 이방성 힘의 다른 예는, 물체의 주변 둘레에 배열된 밴드에 의해 적용되는 힘을 포함한다. 예를 들어, 고무 밴드 또는 턴버클은, 감싸지는 물체의 주변 둘레에 힘을 적용할 수 있다. 그러나, 상기 밴드는, 상기 밴드와 접촉하지 않는 물체의 외부 표면의 임의의 부분 상에는 임의의 직접적인 힘을 적용할 수 없다. 또한, 상기 밴드가 제 1 축을 따라 제 2 축보다 더 큰 정도로 확장될 때, 상기 밴드는 제 2 축에 평행하게 적용되는 힘보다 더 큰 힘을 제 1 축에 평행한 방향으로 적용할 수 있다.
- [0187] 이러한 특정 경우, 이방성 힘은 전기화학 전지 내의 전극의 활성 표면에 수직인 성분을 포함한다. 본원에서 용어 "활성 표면"은, 전기화학 반응이 일어날 수 있는 전극의 표면을 기술하는 데 사용된다. 예를 들어, 도 4d를 참조하면, 전기화학 전지(9210)에서는, 제 2 전극(9212)이 활성 표면(9218)을 포함할 수 있고/있거나 제 1 전극(9216)이 활성 표면(9220)을 포함할 수 있다. 전기화학 전지(9210)는 전해액(9214)을 추가로 포함한다. 도 4d에서, 이방성 힘(9250)의 성분(9251)은 제 2 전극의 활성 표면과 제 1 전극의 활성 표면 둘 다에 수직이다. 몇몇 실시양태에서, 이방성 힘은, 전해액과 접촉하는 부동태화 층의 표면에 수직인 성분을 포함한다.
- [0188] 표면에 "수직인 성분"을 갖는 힘은, 당업자가 이해하는 이의 통상적인 의미로 제시되며, 예를 들어, 표면에 실질적으로 직각인 방향으로 적어도 부분적으로 작용하는 힘을 포함한다. 예를 들어, 탁자 상에 놓인 물체를 갖고 중력에 의해서만 영향을 받는 수평 탁자의 경우, 상기 물체는 상기 탁자 표면에 본질적으로 완전히 수직인 힘을 가한다. 상기 물체가 수평 탁자 표면을 가로질러 측면으로 유도되면 탁자에 힘을 가하게 되는데, 이는 상기 탁자 표면에 완전히 직각은 아니지만 탁자 표면에 수직인 성분을 포함한다. 당업자는, 특히 본 문서의 설명에 적용되는 이러한 용어의 다른 예를 이해할 수 있다. 만곡된 표면(예를 들어, 오목한 표면 또는 볼록한 표면)의 경우, 전극의 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은, 이방성 힘이 적용되는 지점에서, 만곡된 표면에 접선인 평면에 수직인 성분에 해당할 수 있다. 이방성 힘은, 몇몇 경우, 하나 이상의 사전-결정된 위치에 적용될 수 있으며, 임의적으로, 애노드의 활성 표면 위쪽 및/또는 부동태화 층의 표면 위쪽에 분배될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 이방성 힘은 제 1 전극(예를 들어, 애노드)의 활성 표면 위쪽에 균일하게 및/또는 전해액과 접촉하는 부동태화 층의 표면 위쪽에 균일하게 적용된다.
- [0189] 본원에 기술된 임의의 전기화학 전지 특성 및/또는 성능 매트릭스는 단독으로 또는 서로 조합으로 달성될 수 있고, 이방성 힘은 충전 및/또는 방전 동안(예를 들어, 전지의 충전 및/또는 방전 동안) 전기화학 전지에 적용된다. 특정 실시양태에서, (예를 들어, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 적어도 하나의 기간 동안) 전극, 부동태화 층 및/또는 전기화학 전지에 적용되는 이방성 힘은 전극(예를 들어, 애노드, 예컨대 전기화학 전지 내의 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 애노드)의 활성 표면에 수직인 성분을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전극의 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은 약 1 kg/cm^2 이상, 약 2 kg/cm^2 이상, 약 4 kg/cm^2 이상, 약 6 kg/cm^2 이상, 약 8 kg/cm^2 이상, 약 10 kg/cm^2 이상, 약 12 kg/cm^2 이상, 약 14 kg/cm^2 이상, 약 16 kg/cm^2 이상, 약 18 kg/cm^2 이상, 약 20 kg/cm^2 이상, 약 22 kg/cm^2 이상, 약 24 kg/cm^2 이상, 약 26 kg/cm^2 이상, 약 28 kg/cm^2 이상, 약 30 kg/cm^2 이상, 약 32 kg/cm^2 이상, 약 34 kg/cm^2 이상, 약 36 kg/cm^2 이상, 약 38 kg/cm^2 이상, 약 40 kg/cm^2 이상, 약 42 kg/cm^2 이상, 약 44 kg/cm^2 이상, 약 46 kg/cm^2 이상, 또는 약 48 kg/cm^2 이상의 압력을 정의한다. 특정 실시양태에서, 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은, 예를 들어 약 50 kg/cm^2 미만, 약 48 kg/cm^2 미만, 약 46 kg/cm^2 미만, 약 44 kg/cm^2 미만, 약 42 kg/cm^2 미만, 약 40 kg/cm^2 미만, 약 38 kg/cm^2 미만, 약 36 kg/cm^2 미만, 약 34 kg/cm^2 미만, 약 32 kg/cm^2 미만, 약 30 kg/cm^2 미만, 약 28 kg/cm^2 미만, 약 26 kg/cm^2 미만, 약 24 kg/cm^2 미만, 약 22 kg/cm^2 미만, 약 20 kg/cm^2 미만, 약 18 kg/cm^2 미만, 약 16 kg/cm^2 미만, 약 14 kg/cm^2 미만, 약 12 kg/cm^2 미만, 약 10 kg/cm^2 미만, 약 8 kg/cm^2 미만, 약 6 kg/cm^2 미만, 약 4 kg/cm^2 미만, 또는 약 2 kg/cm^2 미만의 압력을 정의한다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 1 kg/cm^2 이상 약 50 kg/cm^2 미만, 약 1 kg/cm^2 이상 약 40 kg/cm^2 미만, 약 1 kg/cm^2 이상 약 30 kg/cm^2 미만, 약 1 kg/cm^2 이상 약 20 kg/cm^2 미만, 또는 약 10 kg/cm^2 이상 약 20 kg/cm^2 미만). 다른 범위도 가능하다.

[0190] 특정 실시양태에서, (예를 들어, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 적어도 하나의 기간 동안) 전극, 부동태화 층 및/또는 전기화학 전지에 적용되는 이방성 힘은, 전해액과 접촉하는 부동태화 층(예를 들어, 애노드 상에 배치된 부동태화 층, 예컨대 전기화학 전지 내의 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 애노드)의 표면에 수직인 성분을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전해액과 접촉하는 부동태화 층의 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은 약 1 kg/cm^2 이상, 약 2 kg/cm^2 이상, 약 4 kg/cm^2 이상, 약 6 kg/cm^2 이상, 약 8 kg/cm^2 이상, 약 10 kg/cm^2 이상, 약 12 kg/cm^2 이상, 약 14 kg/cm^2 이상, 약 16 kg/cm^2 이상 또는 약 18 kg/cm^2 이상의 압력을 정의한다. 특정 실시양태에서, 전해액과 접촉하는 부동태화 층의 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은, 예를 들어 약 20 kg/cm^2 미만, 약 18 kg/cm^2 미만, 약 16 kg/cm^2 미만, 약 14 kg/cm^2 미만, 약 12 kg/cm^2 미만, 약 10 kg/cm^2 미만, 약 8 kg/cm^2 미만, 약 6 kg/cm^2 미만, 약 4 kg/cm^2 미만, 또는 약 2 kg/cm^2 미만의 압력을 정의한다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 1 kg/cm^2 이상 약 20 kg/cm^2 미만, 또는 약 10 kg/cm^2 이상 약 20 kg/cm^2 미만). 다른 범위도 가능하다.

[0191] 본원에 기술된 충전 및/또는 방전 동안 적용되는 이방성 힘은 당분야에 공지된 임의의 방법을 사용하여 적용될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 힘은 압축 스프링을 사용하여 적용될 수 있다. 상기 힘은 다른 부재(격납 구조물의 내측 또는 외측), 예컨대, 비제한적으로, 특히 벨레빌 와셔(Belleville washer), 기계 나사, 공압 장치 및/또는 추(weight)를 사용하여 적용될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 전지는, 격납 구조물에 삽입되기 이전에 사전-압축될 수 있고, 격납 구조물에 삽입될 때 팽창하여 전지에 알짜 힘을 생성한다. 상기 힘을 적용하기에 적합한 방법은, 예를 들어 미국 특허 제 9,105,938 호에 자세히 기술되어 있으며, 상기 특허 전체를 본원에 참조로 인용한다.

[0192] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 비-수성 전해액을 포함한다. 적합한 비-수성 전해액은 유기 전해액, 예컨대 액체 전해액, 겔 고분자 전해질, 및 고체 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 상기 전해액은 임의적으로, (예를 들어, 이온 전도도를 제공하거나 개선하기 위해) 본원에 기술된 바와 같은 하나 이상의 이온성 전해질 염을 포함할 수 있다. 유용한 비-수성 액체 전해액 용매의 예는, 비제한적으로, 비-수성 유기 용매, 예를 들면, N-메틸 아세트아마이드, 아세트나이트릴, 아세탈, 케탈, 에스터(예컨대, 카본산 에스터), 카보네이트(예컨대, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트), 설펜, 설파이트, 설포란, 설포니미드(예컨대, 비스(트라이플루오로메탄)설포니미드 리튬 염), 지방족 에터, 비환형 에터, 환형 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이 트 에스터(예컨대, 헥사플루오로포스페이 트), 실록산, 다이옥솔란, N-알킬피롤리돈, 나이트레이트-함유 화합물, 전술된 것들의 치환된 형태, 및 이들의 블렌드를 포함한다. 사용될 수 있는 비환형 에터의 예는, 비제한적으로, 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이메톡시메탄, 트라이메톡시메탄, 1,2-다이메톡시메탄, 다이에톡시메탄, 1,2-다이메톡시프로판, 및 1,3-다이메톡시프로판을 포함한다. 사용될 수 있는 환형 에터의 예는, 비제한적으로, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥솔란, 및 트라이옥산을 포함한다. 사용될 수 있는 폴리에터의 예는, 비제한적으로, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(다이글라임), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(트라이글라임), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(테트라글라임), 더 고차의 글라임, 에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터, 및 부틸렌 글리콜 에터를 포함한다. 사용될 수 있는 설포니의 예는, 비제한적으로, 설포란, 3-메틸설포란, 및 3-설포렌을 포함한다. 전술된 것들의 불화된 유도체 역시 액체 전해액 용매로서 유용하다.

[0193] 몇몇 경우, 본원에 기술된 용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 용매들의 혼합물은, 1,3-다이옥솔란과 다이메톡시메탄, 1,3-다이옥솔란과 다이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 1,3-다이옥솔란과 트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 및 1,3-다이옥솔란과 설포란으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 용매들의 혼합물은 다이메틸 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 용매들의 혼합물은 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트를 포함한다. 혼합물 중 두 용매의 중량비는, 몇몇 경우, 약 5 중량%:95 중량% 내지 95 중량%:5 중량%의 범위일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 다이메틸 카보네이트:에틸렌 카보네이트의 50 중량%:50 중량%의 혼합물을 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트:에틸 메틸 카보네이트의 30 중량%:70 중량% 혼합물을 포함한다. 상기 전해액은 다이메틸 카보네이트:에틸렌 카보네이트의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이때 다이메틸 카보네이트:에틸렌 카보네이트의 비율은 50 중량% 이하:50 중량% 및 30 중량% 이상:70 중량%이다.

- [0194] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 플루오로에틸렌 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 플루오로에틸렌 카보네이트 대 다이메틸 카보네이트의 중량비는 약 20 중량%:80 중량% 또는 약 25 중량%:75 중량%일 수 있다. 플루오로에틸렌 카보네이트 대 다이메틸 카보네이트의 중량비는 20 중량% 이상:80 중량% 이상 및 약 25 중량% 이하: 75 중량%일 수 있다.
- [0195] 적합한 겔 고분자 전해질의 비제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설포네이트화된 폴리이미드, 과불화된 멤브레인(나피온(NAFION) 수지), 폴리다비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 전술된 것들의 유도체, 전술된 것들의 공중합체, 전술된 것들의 가교결합된 및 네트워크 구조, 및 전술된 것들의 블렌드를 포함한다.
- [0196] 적합한 고체 고분자 전해질의 비제한적인 예는 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리실록산, 전술된 것들의 유도체, 전술된 것들의 공중합체, 전술된 것들의 가교결합된 및 네트워크 구조, 및 전술된 것들의 블렌드를 포함한다.
- [0197] 몇몇 실시양태에서, 부동태화제(예를 들어, 제 1 부동태화제 및/또는 제 2 부동태화제)는 전해액에 적어도 부분적으로 가용성이다. 특정 실시양태에서, 상기 부동태화제는 전해액에 실질적으로 가용성이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 부동태화제는 전해액에서 약 1 중량% 이상, 약 2 중량% 이상, 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 또는 약 15 중량% 이상의 용해도를 가진다. 특정 실시양태에서, 상기 부동태화제는 전해액에서 약 20 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 5 중량% 이하 또는 약 2 중량% 이하의 용해도를 가진다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 1 중량% 이상 약 20 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다. 본원에 사용된 용해도는 25°C 및 1 기압에서 측정된다.
- [0198] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은, 특정 두께를 갖는 층 형태이다. 상기 전해액 층은, 예를 들어, 1 μm 이상, 5 μm 이상, 10 μm 이상, 15 μm 이상, 20 μm 이상, 25 μm 이상, 30 μm 이상, 40 μm 이상, 50 μm 이상, 70 μm 이상, 100 μm 이상, 200 μm 이상, 500 μm 이상, 또는 1 mm 이상의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액 층의 두께는 1 mm 이하, 500 μm 이하, 200 μm 이하, 100 μm 이하, 70 μm 이하, 50 μm 이하, 40 μm 이하, 30 μm 이하, 20 μm 이하, 10 μm 이하, 또는 50 μm 이하이다. 다른 값도 가능하다. 상기 언급된 범위들의 조합도 가능하다.
- [0199] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 하나 이상의 리튬 염을 포함한다. 예를 들어, 몇몇 경우, 상기 하나 이상의 리튬 염은 LiSCN, LiBr, LiI, LiSO₃CH₃, LiNO₃, LiPF₆, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiClO₄, LiAsF₆, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, 리튬 비스(옥살레이트)보레이트, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC(CnF_{2n+1}SO₂)₃(이때, n은 1 내지 20의 정수임) 및 (CnF_{2n+1}SO₂)_mXLi(이때, n은 1 내지 20 범위의 정수이고, m은 X가 산소 또는 황으로부터 선택될 때는 1이고, m은 X가 질소 또는 인으로부터 선택될 때는 2이고, m은 X가 탄소 또는 실리콘으로부터 선택될 때는 3임)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0200] 상기 리튬 염은, 존재하는 경우, 다양한 적합한 농도로 전해액에 존재할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 리튬 염은 0.01 M 이상, 0.02 M 이상, 0.05 M 이상, 0.1 M 이상, 0.2 M 이상, 0.5 M 이상, 1 M 이상, 2 M 이상 또는 5M 이상의 농도로 전해액에 존재한다. 상기 리튬 염은 10 M 이하, 5 M 이하, 2 M 이하, 1 M 이하, 0.5 M 이하, 0.2 M 이하, 0.1 M 이하, 0.05 M 이하 또는 0.02 M 이하의 농도로 전해액에 존재한다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.01 M 이상 10 M 이하, 또는 0.01 M 이상 5 M 이하). 다른 범위도 가능하다.
- [0201] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 유리한 양으로 LiPF₆를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 0.01 M 이상, 0.02 M 이상, 0.05 M 이상, 0.1 M 이상, 0.2 M 이상, 0.5 M 이상, 1 M 이상 또는 2 M 이상의 농도로 LiPF₆를 포함한다. 상기 전해액은 5 M 이하, 2 M 이하, 1M 이하, 0.5M 이하, 0.2M 이하, 0.1M 이하, 0.1M 이하, 0.05 M 이하 또는 0.02 M 이하의 농도로 LiPF₆를 포함할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.01 M 이상 5 M 이하). 다른 범위도 가능하다.
- [0202] 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은, 조합에 특히 유리한 몇몇 화학종을 함께 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시양태에서, 상기 전해액은 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트 및 LiPF₆를 포함한다. 플루오로에틸렌 카보네이트 대 다이메틸 카보네이트의 중량비는 20 중량%:80 중량% 내지 25 중량%:75 중량%일 수 있고, 상기 전해액 중의 LiPF₆의 농도는 대략 1 M(예를 들어, 0.05 M 내지 2 M)일 수 있다. 상기 전해액은 리튬 비스

(옥살레이토)보레이트(예를 들어, 전해액 중 0.1 중량% 내지 6 중량%, 0.5 중량% 내지 6 중량%, 또는 1 중량% 내지 6 중량%의 농도로) 및/또는 리튬 트리스(옥살레이토)포스페이트(예를 들어, 전해액 중 1 중량% 내지 6 중량%의 농도로)를 추가로 포함할 수 있다.

[0203] 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 이전 단락에 기술된 바와 같은 전해액(예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, LiPF_6 , 및 임의적으로 리튬 비스(옥살레이토)보레이트 및/또는 리튬 트리스(옥살레이토)포스페이트를 포함함) 및 보호 층을 포함한다. 보호 층은 다공성일 수 있고/있거나 이방성 힘 하에 놓일 수 있다. 보호 층의 다공도는 약 25%(또는 그 이상)일 수 있다. 이방성 힘은 약 10 kg/cm^2 이상 약 20 kg/cm^2 미만의 크기를 가질 수 있다.

[0204] 본원에 기술된 바와 같이, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기화학 전지는 분리막을 포함한다. 분리막은 일반적으로 중합체성 물질(예컨대, 전해액에 노출시 팽윤되거나 팽윤되지 않는 중합체성 물질)을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 분리막은 전해액과 전극 사이(예컨대, 전해액과 제 1 전극 사이, 전해액과 제 2 전극 사이, 전해액과 애노드 사이, 또는 전해액과 캐소드 사이)에 배치된다.

[0205] 분리막은, 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 물리적 접촉(이는, 전기화학 전지의 단락을 제공할 수 있음)을 억제(예컨대, 방지)하도록 구성될 수 있다. 분리막은, 실질적으로 전기 비-전도성이 되도록 구성될 수 있으며, 이는, 분리막이 전기화학 전지의 단락을 유발하는 정도를 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 분리막의 전부 또는 일부는, 약 $10^4 \Omega\text{-m}$ 이상, 약 $10^5 \Omega\text{-m}$ 이상, 약 $10^{10} \Omega\text{-m}$ 이상, 약 $10^{15} \Omega\text{-m}$ 이상, 또는 약 $10^{20} \Omega\text{-m}$ 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 물질로 형성될 수 있다. 벌크 전자 저항률은 실온(예컨대, 25°C)에서 측정될 수 있다.

[0206] 몇몇 실시양태에서, 분리막은 이온 전도성일 수 있고, 다른 실시양태에서, 분리막은 실질적으로 이온 비-전도성일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 분리막의 평균 이온 전도도는 약 10^{-7} S/cm 이상, 약 10^{-6} S/cm 이상, 약 10^{-5} S/cm 이상, 약 10^{-4} S/cm 이상, 약 10^{-2} S/cm 이상, 또는 약 10^{-1} S/cm 이상이다. 특정 실시양태에서, 분리막의 평균 이온 전도도는 약 1 S/cm 이하, 10^{-1} S/cm 이하, 약 10^{-2} S/cm 이하, 약 10^{-3} S/cm 이하, 약 10^{-4} S/cm 이하, 약 10^{-5} S/cm 이하, 약 10^{-6} S/cm 이하, 약 10^{-7} S/cm 이하, 또는 약 10^{-8} S/cm 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 약 10^{-8} S/cm 이상 약 10^{-1} S/cm 이하의 평균 이온 전도도). 다른 이온 전도도 값도 가능하다. 전도도는 실온(예를 들어, 25°C)에서 측정될 수 있다.

[0207] 몇몇 실시예들에서, 분리막의 평균 이온 전도도는, 3 ton/cm^2 이하의 압력에서 2개의 구리 실린더들 사이에서 가압된 분리막 상에서 1 kHz 로 작동하는 전도도 브릿지(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용하여 결정될 수 있다. 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항률의 역수)는 500 kg/cm^2 증분으로 측정할 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 샘플에서 상기 평균 이온 전도도의 변화가 더이상 관찰되지 않을 때까지 압력이 증가된다.

[0208] 몇몇 실시양태에서, 분리막은 고체일 수 있다. 분리막은 다공성이어서, 전해액 용매가 이를 통과하도록 할 수 있다. 몇몇 경우, 분리막은 실질적으로 용매를 포함하지 않되(겔에서와 같이), 단, 분리막의 공극을 통과할 수 있거나 이에 존재할 수 있는 용매는 제외한다. 다른 실시양태에서, 분리막은 겔 형태일 수 있다.

[0209] 분리막은 다양한 물질로 제조될 수 있다. 분리막은, 몇몇 경우, 중합체성일 수 있거나, 다른 경우, 무기 물질(예를 들어, 유리 섬유 여과지)로 형성될 수 있다. 적합한 분리막 물질의 예는, 비제한적으로, 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리(ϵ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리이미드, 폴리나이트릴, 및 폴리(파이로멜리트아마이드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(Kapton)(등록상표))(노멕스(NOMEX)(등록상표))(케블라(KEVLAR)(등록상표))); 폴리에터 에터 케톤(PEEK); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로

필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸스타이렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라미드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헤테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헤테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀계 중합체(예컨대, 페놀-폼알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리다이엔(예컨대, 1,2-폴리부타다이엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타다이엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라잔)를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 중합체는 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리(ϵ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리나이트릴, 및 폴리(파이로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노벡스(등록상표))(케블라(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0210] 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 저항률)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는, 이들의 기계적 및/또는 전자적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전자 전도도/저항률)에 기초하여 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 당분야의 기술에 기초하여, 본원의 설명과 조합하여, 상기 중합체가 이온 전도성(예컨대, 단일 이온에 대한 전도성)이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들어, 필요한 경우, 이온 전도도를 개선하기 위해, 상기 열거된 중합체 물질은 추가로 염, 예를 들어, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiSO₃CH₃, LiNO₃, LiPF₆, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiClO₄, LiAsF₆, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, 리튬 비스(옥살레이토)보레이트, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, LiC(CnF_{2n+1}SO₂)₃(이때, n은 1 내지 20 범위의 정수임), 및 (CnF_{2n+1}SO₂)_mXLi(이때, n은 1 내지 20 범위의 정수이고, m은 X가 산소 또는 황으로부터 선택될 때는 1이고, m은 X가 질소 또는 인으로부터 선택될 때는 2이고, m은 X가 탄소 또는 규소에서 선택될 때는 3임) 및/또는 본원에 기술된 다른 것들을 포함할 수 있다.

[0211] 분리막은 다공성일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 분리막의 공극 크기는, 예를 들어, 5 μ m 미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 분리막의 공극 크기는 50 nm 내지 5 μ m, 50 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 300 nm, 300 nm 내지 1 μ m, 500 nm 내지 5 μ m일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 공극 크기는 5 μ m 이하, 1 μ m 이하, 500 nm 이하, 300 nm 이하, 100 nm 이하, 또는 50 nm 이하일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 공극 크기는 50 nm 초과, 100 nm 초과, 300 nm 초과, 500 nm 초과, 또는 1 μ m 초과일 수 있다. 다른 값도 가능하다. 전술된 범위들의 조합도 가능하다(예컨대, 300 nm 미만 내지 100 nm 초과). 특정 실시양태에서, 분리막은 실질적으로 비-다공성일 수 있다.

[0212] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지는 하나 이상의 집전체를 포함한다. 집전체를 위한 물질은, 몇몇 경우, 금속(예컨대, 구리, 니켈, 알루미늄, 부동태화된 금속, 및 다른 적절한 금속), 금속화된 중합체, 전기 전도성 중합체, 내부에 분산된 전도성 입자를 포함하는 중합체, 및 다른 적절한 물질로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 집전체는, 물리적 증착, 화학적 증착, 전기화학적 침착, 스퍼터링, 닥터 블레이딩(doctor blading), 플래시(flash) 증발, 또는 선택된 물질에 대한 임의의 다른 적절한 침착 기술을 이용하여 상기 전극 층 상에 침착된다. 몇몇 경우, 집전체는 상기 전극 구조물과 별도로 및 이에 결합되어 형성될 수 있다. 그러나, 몇몇 실시양태에서, 상기 전기활성 층으로부터 분리된 집전체가 필요하지 않거나 존재하지 않을 수 있음을 이해해야 한다.

[0213] 본원에 기술된 특정 실시양태는, 전극 슬러리, 예를 들면, 슬러리의 형성과 집전체에 슬러리의 적용 사이의 시간 동안에 걸쳐 유체-유사 특성을 유지하는 전극 슬러리의 형성에 관한 것이다. 상기 슬러리는, 유체-유사 특성을 유지하지 않는 슬러리(예를 들어, 겔화되고/되거나 응고된 적어도 일부를 갖는 슬러리)보다 처리하기 쉬울 수 있다(예를 들어, 혼합하기 쉽고, 적용하기 쉽고, 균일하게 적용하기 쉬움). 상기 슬러리는 미립자 전기활성 물질 및 용매를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 결합제 및/또는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 슬러리 내의 미립자 전기활성 물질은, 겔화를 촉진시키는 경향이 있는 하나 이상의 특징을 가질 수 있지만(예를 들어, 작은 평균 입자 크기를 가질 수 있고, 특정 양의 니켈을 포함할 수 있음), 여전히 유체-유사 특성을 갖는 슬러리의 성분일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 미립자 전기활성 물질의 표면 상에 존재하는 하나 이상의 반응성 기(예를 들어, -OH 기, -COOH 기)는 슬러리 형성 이전에 (예를 들어, 본원에 기술된 제 2 부동태화제에 노출시킴으로써, 실란 화합물에 노출시킴으로써) 부동태화될 수 있다.

[0214] 본원에서 사용되는 슬러리는 전형적으로, 항상은 아니지만, 하나 이상의 액체 성분 및 하나 이상의 고체 성분을

포함하는 물질이다. 상기 고체 성분은 액체에 적어도 부분적으로 현탁될 수 있고/있거나 액체에 적어도 부분적으로 용해될 수 있다.

[0215] 도 5a 내지 5c는, 유체-유사 특성을 포함하는 슬러리를 형성하는 방법의 하나의 비제한적인 실시양태를 도시한다. 도 5a에서, 전기활성 물질(210)은 부동태화제(220)(예를 들어, 실란 화합물)에 노출된다. 부동태화제는, (예를 들어, 전기활성 물질의 표면 상에 실란 코팅을 형성하여 하나 이상의 표면 기를 제거 또는 개질함으로써) 겔화 또는 고화되는 경향이 감소되도록 개질되는 방식으로, 전기활성 물질의 표면에서 하나 이상의 기(예를 들어, -OH 기, -COOH 기)와 반응할 수 있다. 변형될 수 있다.

[0216] 도 5b는, 부동태화된 전기활성 물질(212)을, 결합제(230) 및 용매(240)를 포함하는 유체에 첨가하는 것을 도시한다. 이 단계가 종료되면, 도 5c에 예시적으로 도시된 바와 같이 유체-유사 슬러리(2000)가 형성된다. 도 5b 또는 5c에 도시되어 있지 않지만, 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 하나 이상의 첨가제(예를 들어, 전자 전도성 물질)를 추가로 포함할 수 있다.

[0217] 전술된 바와 같이, 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 유체-유사 특성을 가질 수 있다. 즉, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한(또는 주파수 범위 내의) 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 0.001 s^{-1} 이상, 0.01 s^{-1} 이상, 0.1 s^{-1} 이상, 1 s^{-1} 이상, 10 s^{-1} 이상 또는 100 s^{-1} 이상의 주파수에서 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한(또는 주파수 범위 내의) 상기 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 1000 s^{-1} 이하, 100 s^{-1} 이하, 10 s^{-1} 이하, 1 s^{-1} 이하, 0.1 s^{-1} 이하 또는 0.01 s^{-1} 이하의 주파수에서 진동 전단 변형될 때 하나 이상의 주파수에 대한(또는 주파수 범위 내의) 상기 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.01 s^{-1} 이상 100 s^{-1} 이하, 또는 0.1 s^{-1} 이상 10 s^{-1} 이하). 다른 범위도 가능하다. 상기 슬러리의 손실 모듈러스 및 저장 모듈러스는, 1° 의 콘 각도를 갖는 동심성(concentric) 실린더 유동계를 사용하여 슬러리를 25°C 에서 진동 전단 레올로지에 적용함으로써 결정될 수 있다. 상기 슬러리는 0.1 내지 1000 rad/s 에서 각도 주파수를 증가시키면서 선형 점탄성 체제로 변형될 수 있다.

[0218] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 0.001 s^{-1} 이상, 0.01 s^{-1} 이상, 0.1 s^{-1} 이상, 1 s^{-1} 이상, 10 s^{-1} 이상, 또는 100 s^{-1} 이상의 주파수에서 진동 전단 변형될 때, 각각의 주파수에 대한 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 상기 슬러리가 1000 s^{-1} 이하, 100 s^{-1} 이하, 10 s^{-1} 이하, 1 s^{-1} 이하, 0.1 s^{-1} 이하 또는 0.01 s^{-1} 이하의 주파수에서 진동 전단 변형될 때, 각각의 주파수에 대한(또는 주파수 범위 내의) 슬러리의 저장 모듈러스보다 클 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.01 s^{-1} 이상 100 s^{-1} 이하, 또는 0.1 s^{-1} 이상 10 s^{-1} 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0219] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 저장 모듈러스보다 실질적으로 더 큰 손실 모듈러스를 가질 수 있다. 예를 들어, (예컨대, 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서, 또는 0.1 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서) 진동 전단 변형될 때, 하나 이상의 주파수에 대한(또는 주파수의 범위 내의) 상기 슬러리의 저장 모듈러스에 대한 상기 슬러리의 손실 모듈러스의 비는 2 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상, 50 이상, 100 이상, 200 이상, 500 이상, 1000 이상, 2000 이상 또는 5000 이상일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, (예컨대, 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서, 또는 0.1 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서) 진동 전단 변형될 때, 하나 이상의 주파수에 대한(또는 주파수의 범위 내의) 상기 슬러리의 저장 모듈러스에 대한 상기 슬러리의 손실 모듈러스의 비는 10,000 이하, 5000 이하, 2000 이하, 1000 이하, 500 이하, 200 이하, 100 이하, 50 이하, 20 이하, 10 이하 또는 5 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2 이상 10,000 이하). 다른 범위도 가능하다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리가 다른 범위의 진동 주파수에 적용될 때, 상기 언급된 비의 범위가 가능하다.

[0220] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 저장 모듈러스보다 실질적으로 더 큰 손실 모듈러스를 가질 수 있다. 예를 들어, (예컨대, 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서, 또는 0.1 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서) 진동 전단 변형될 때, 각각의 주파수에 대한 상기 슬러리의 저장 모듈러스에 대한 상기 슬러리의 손실 모듈러스의 비는 2 이상, 5 이상, 10 이상, 20 이상, 50 이상, 100 이상, 200 이상, 500 이상, 1000 이상, 2000 이상, 또는 5000

이상일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, (예컨대, 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서, 또는 0.1 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서) 진동 전단 변형될 때, 각각의 주파수에 대한 상기 슬러리의 저장 모듈러스에 대한 상기 슬러리의 손실 모듈러스의 비는 10,000 이하, 5000 이하, 2000 이하, 1000 이하, 500 이하, 200 이하, 100 이하, 50 이하, 20 이하, 10 이하 또는 5 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2 이상 10,000 이하). 다른 범위도 가능하다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리가 다른 범위의 진동 주파수에 적용될 때, 상기 언급된 비의 범위가 가능하다.

[0221] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 일정 기간(예를 들어, 상기 슬러리의 모든 성분을 조합한 후의 기간)에 걸쳐 이의 저장 모듈러스(예를 들어, 전술된 하나 이상의 비의 범위 내)보다 더 큰 손실 모듈러스를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 1시간 이상, 2시간 이상, 6시간 이상, 12시간 이상, 1일 이상 또는 1주일 이상의 기간 동안 하나 이상의 주파수(또는 주파수 범위)에 대해 상기 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다(예를 들어, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우, 또는 상기 슬러리가 0.1 s^{-1} 내지 10 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우). 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 1개월 이하, 1주일 이하, 1일 이하, 12시간 이하, 6시간 이하, 또는 2시간 이하의 기간 동안 하나 이상의 주파수에 대해 슬러리의 저장 모듈러스보다 더 클 수 있다(예를 들어, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우, 또는 상기 슬러리가 0.1 s^{-1} 내지 10 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우). 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1시간 이상 1개월 이하). 다른 범위도 가능하다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는, 상기 슬러리가 다른 범위의 진동 주파수에 적용될 때, 상기 언급된 기간 동안 이의 저장 모듈러스보다 더 큰 손실 모듈러스를 가질 수 있다.

[0222] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 1시간 이상, 2시간 이상, 6시간 이상, 12시간 이상, 1일 이상, 또는 1주일 이상의 기간 동안 각각의 주파수에 대해 상기 슬러리의 저장 모듈러스보다 클 수 있다(예를 들어, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우, 또는 상기 슬러리가 0.1 s^{-1} 내지 10 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우). 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 손실 모듈러스는, 1주일 이하, 1일 이하, 12시간 이하, 6시간 이하, 또는 2시간 이하 동안 각각의 주파수에 대해 상기 슬러리의 저장 모듈러스보다 클 수 있다(예를 들어, 상기 슬러리가 0.01 s^{-1} 내지 100 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우, 또는 상기 슬러리가 0.1 s^{-1} 내지 10 s^{-1} 의 주파수에서 진동 전단 변형되는 경우). 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1시간 이상 1개월 이하). 다른 범위도 가능하다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리가 다른 범위의 진동 주파수에 노출될 때, 상기 슬러리는 상기 언급된 기간에 걸쳐 이의 저장 모듈러스보다 더 큰 손실 모듈러스를 가질 수 있다.

[0223] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 비교적 낮은 점도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리의 점도는 $10^8 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $5 \times 10^7 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $10^7 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $5 \times 10^6 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $10^6 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $5 \times 10^5 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, $10^5 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하, 또는 $5 \times 10^4 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 점도는 $10^4 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $5 \times 10^4 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $10^5 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $5 \times 10^5 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $10^6 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $5 \times 10^6 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, $10^7 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상, 또는 $5 \times 10^7 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, $10^4 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이상 $10^8 \text{ MPa} \cdot \text{초}$ 이하). 다른 범위도 가능하다. 점도는 포드(Ford) 점도 컵을 사용하여 측정할 수 있다.

[0224] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 일정 기간(예를 들어, 슬러리 형성과 집전체와의 적용 사이의 기간)에 걸쳐 비교적 일정한 점도를 유지할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 점도는 1시간 이상, 2시간 이상, 4시간 이상, 8시간 이상, 12시간 이상, 1일 이상 또는 1주 이상 1개월 이하에 걸쳐 1000% 이하, 500% 이하, 200% 이하, 100% 이하, 50% 이하, 또는 25% 이하로 증가할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 점도는 1시간 이상, 2시간 이상, 4시간 이상, 8시간 이상, 12시간 이상, 1일 이상 또는 1주 이상 1개월 이하에 걸쳐 10% 이상, 25% 이상, 50% 이상, 100% 이상, 200% 이상 또는 500% 이상 증가할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1시간 이상 1개월 이하의 기간에 걸쳐 10% 이상 1000% 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0225] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 슬러리는 미립자 전기활성 물질을 포함할 수 있다. 미립자 전기활성

물질은, 제 1 전극 또는 제 2 전극에 사용하기에 적합한 것으로 본원에 기술된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질은 리튬 이온 충전삽입 물질, 예컨대 리튬 이온 충전삽입 캐소드 물질일 수 있다. 상기 물질의 비제한적인 예는 리튬 전이 금속 옥사이드 및 리튬 전이 금속 포스페이트를 포함한다. 추가의 예는 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xCoPO_4 , Li_xMnPO_4 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (예컨대, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{4/5}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/10}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$), Li_xNiPO_4 (이때, $0 < x \leq 1$), $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ (이때, $x + y = 2$ (예컨대, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (이때, $x + y + z = 1$), LiFePO_4 및 이들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 제 2 전극 내의 전기활성 물질은 리튬 전이 금속 포스페이트(예를 들어, LiFePO_4)를 포함할 수 있으며, 이는, 특정 실시양태에서, 보레이트 및/또는 실리케이트로 치환될 수 있다.

[0226] 몇몇 실시양태에서, 본원에 기술된 미립자 전기활성 물질은 니켈을 포함할 수 있다. 미립자 전기활성 물질의 니켈 함량은, 예를 들어 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질의 니켈 함량은 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 33 중량% 이상 80 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다. 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 더 높은 니켈 함량을 갖는 미립자 전기활성 물질은 더 높은 비 방전 용량(specific discharge capacity)을 가질 수 있지만, 전기화학 전지에 존재하는 전해액과의 반응성이 향상될 수 있다.

[0227] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리의 미립자 전기활성 물질은 비교적 작은 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 예를 들어, 미립자 전기활성 물질의 평균 입자 직경은 20 μm 이하, 15 μm 이하, 13 μm 이하, 10 μm 이하, 8 μm 이하, 4 μm 이하, 2 μm 이하, 1 μm 이하, 500 nm 이하, 또는 200 nm 이하일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질의 평균 입자 직경은 100 nm 이상, 200 nm 이상, 500 nm 이상, 1 μm 이상, 2 μm 이상, 4 μm 이상, 8 μm 이상, 10 μm 이상, 13 μm 이상, 또는 15 μm 이상일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 100 nm 이상 20 μm 이하, 100 nm 이상 8 μm 이하, 또는 13 μm 이상 15 μm 이하). 다른 범위도 가능하다. 미립자 전기활성 물질의 평균 입자 직경은 SEM에 의해 결정될 수 있다.

[0228] 임의의 이론에 얽매고자 하지 않으면서, 중간 또는 많은 양의 니켈을 포함하고/하거나 비교적 낮은 평균 입자 직경을 갖는 미립자 전기활성 물질은, 이들 특성 중 하나를 갖지 않는 미립자 전기활성 물질에 비해, 겔화된 슬러리를 형성하는 경향이 향상될 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 유체-유사 특성을 갖는 이들 특성 중 하나 또는 둘 다를 갖는 미립자 전기활성 물질을 포함하는 슬러리를 형성하는 방법은 특별한 유용성을 가질 수 있다.

[0229] 미립자 전기활성 물질은 상기 슬러리의 임의의 적합한 중량%를 구성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질은 상기 슬러리의 2 중량% 이상, 상기 슬러리의 5 중량% 이상, 상기 슬러리의 10 중량% 이상, 상기 슬러리의 15 중량% 이상, 상기 슬러리의 20 중량% 이상, 상기 슬러리의 25 중량% 이상, 상기 슬러리의 30 중량% 이상, 상기 슬러리의 35 중량% 이상, 상기 슬러리의 40 중량% 이상, 상기 슬러리의 45 중량% 이상, 상기 슬러리의 50 중량% 이상, 상기 슬러리의 55 중량% 이상을 구성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질은 상기 슬러리의 60 중량% 이하, 상기 슬러리의 55 중량% 이하, 상기 슬러리의 50 중량% 이하, 상기 슬러리의 40 중량% 이하, 상기 슬러리의 35 중량% 이하, 상기 슬러리의 30 중량% 이하, 상기 슬러리의 25 중량% 이하, 상기 슬러리의 20 중량% 이하, 상기 슬러리의 15 중량% 이하, 상기 슬러리의 10 중량% 이하, 또는 상기 슬러리의 5 중량% 이하를 구성한다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 상기 슬러리의 2 중량% 이상 60 중량% 이하, 또는 상기 슬러리의 2 중량% 이상 30 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0230] 전술된 바와 같이, 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리에 존재하는 미립자 전기활성 물질은, 부동태화된 표면 및/또는 슬러리의 겔화를 촉진하는 비교적 적은 기(예를 들어, 작용기)를 포함하는 표면을 가질 수 있다. 미립자 전기활성 물질의 표면은 임의의 적합한 방식으로 처리될 수 있다. 예를 들어, 미립자 전기활성 물질은 전술된 바와 같이 제 2 부동태화제에 노출됨으로써 부동태화될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 미립자 전기활성 물질의 표면은 실란 화합물에 노출됨으로써, (예를 들어, 슬러리에 혼입되기 이전 또는 슬러리에 혼입된 이후에) 처리될 수 있거나, 또는 미립자 전기활성 물질의 표면이 실란 화합물에 의해 코팅될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 실리콘-함유 화합물)은, 미립자 전기활성 물질 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응할 수 있다(예를 들어, 반응하도록 구성될 수 있다). 예를 들어, 실란 화합물(또는 실리콘-함유 화합물)은, 미립자 전기활성 물질 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응성인 반응성 기를 가질 수

있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 실란 화합물(또는 실리콘-함유 화합물)은, -OH 및 -COOH 기와 반응하기에 적합한 하나 이상의 작용기(예컨대, 이탈기)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 이탈기는 알콕시 기 및/또는 할로젠 기를 포함할 수 있다. 적합한 알콕시 기의 비제한적인 예는 선형 알콕시 기, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 기뿐만 아니라, 분지형 알콕시 기, 예컨대 3급-부톡시 기를 포함한다. 적합한 할로젠 기의 비제한적인 예는 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴 기를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 이탈기는 -OH 및 -COOH 기와 반응할 수 있는 것에 더하여, 다른 이탈기와도 반응할 수 있다.

[0231] 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물로 처리하면 미립자 전기활성 물질의 표면에서 -OH 기의 수를 감소시킬 수 있다. 실란 화합물은, 미립자 전기활성 물질이 실란에 노출된 후 실란 노출 이전에 함유된 -OH 기의 95% 이하, 90% 이하, 85% 이하, 80% 이하, 70% 이하, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 30% 이하, 20% 이하 또는 10% 이하를 함유하도록, 미립자 전기활성 물질과 반응할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물은, 미립자 전기활성 물질이 실란에 노출된 후 실란 노출 이전에 함유된 -OH 기의 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 40% 이상, 60% 이상 또는 80% 이상을 함유하도록, 미립자 전기활성 물질과 반응할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 5% 이상 95% 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0232] 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물로 처리하면 미립자 전기활성 물질의 표면에서 -COOH 기 수를 감소시킬 수 있다. 실란 화합물은, 미립자 전기활성 물질이 실란에 노출된 후 실란 노출 이전에 함유된 -COOH 기의 95% 이하, 90% 이하, 85% 이하, 80% 이하, 70% 이하, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 30% 이하, 20% 이하, 또는 10% 이하를 차지하도록 미립자 전기활성 물질과 반응할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물은, 미립자 전기활성 물질이 실란에 노출된 후 실란 노출 이전에 함유된 -COOH 기의 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 40% 이상, 60% 이상 또는 80% 이상을 함유하도록, 미립자 전기활성 물질과 반응할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 5% 이상 95% 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0233] 실란 화합물(또는 실리콘 함유 화합물)은 임의의 적합한 개수의 이탈기를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물은 하나의 이탈기를 가질 수 있다(즉, 실란 분자는, 이탈기인 정확히 하나의 기를 포함할 수 있고, 실란 분자상의 다른 작용기는, 이탈기가 아닌 기일 수 있다). 특정 실시양태에 따르면, 미립자 전기활성 물질의 표면에 결합하는 상기 실란 화합물은, 슬러리에 존재하는 다른 화학종에 임의의 추가 결합을 형성하지 못할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 단일 이탈기를 갖는 실란 화합물은 미립자 전기활성 물질의 표면과 반응하여 단층을 형성할 수 있다. 상기 단층은 미립자 전기활성 물질의 표면의 적어도 일부를 피복할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 실질적으로 연속적이다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층은 본원에 기술된 바와 같이 실질적으로 불연속적이다. 특정 실시양태에 따르면, 상기 단층, 또는 실란 또는 규소-함유 화합물을 포함하는 임의의 다른 적합한 층은 전지 조립 이전에(예를 들어, 미립자 전기활성 물질의 표면 상에) 형성될 수 있다.

[0234] 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은 2개의 이탈기 또는 3개의 이탈기를 가질 수 있다(즉, 실란 분자는 실란 상에, 이탈기 및 다른 작용기(들)인 2개 또는 3개의 기를 포함할 수 있음). 이러한 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, 단일 이탈기의 반응에 의해 미립자 전기활성 물질의 표면에 결합하도록 구성될 수 있고/있거나 결합할 수 있고; 이어서, 나머지 하나 또는 두개의 이탈기는 화학종(예컨대, 다른 실란 분자)과의 결합에 이용가능할 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서, 2개 또는 3개의 이탈기를 포함하는 실란 화합물은 서로(및 가능하게는, 미립자 전기활성 물질 표면과) 반응하여, 상기 표면에 다층을 형성할 수 있다. 특정 실시양태에 따르면, 상기 다층은 슬러리 형성 이전에(예를 들어, 미립자 전기활성 물질의 표면 상에) 형성될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물은 하나 초과와 이탈기를 가질 수 있지만, 하나의 유형의 이탈기만 가질 수 있다(즉, 각각의 이탈기가 동일한 화학 구조를 가질 수 있음). 예를 들어, 이탈기의 하나의 유형은 전술된 바와 같은 할로젠 기 또는 알콕시 기일 수 있다. 특정 실시양태에서, 실란 화합물은 2개 이상의 유형의 이탈기, 3개 이상의 유형의 이탈기 또는 4 개 이상의 유형의 이탈기를 포함할 수 있다.

[0235] 특정 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, 미립자 전기활성 물질의 표면을 부동태화시키도록, 하나 이상의 표면-반응성 기, 또는 이탈기는 아니지만 미립자 전기활성 물질의 표면에 존재하는 잔류 -OH 및/또는 -COOH 기와 반응할 수 있거나 상호작용할 수 있는 작용기를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에 따르면, 상기 표면-반응성 기는 -OH 및/또는 -COOH 기와 공유 결합 및/또는 반 데르 발스 결합을 형성할 수 있다. 이탈기가 아닌 표면-반응성 기의 비제한적 예는 아미노 기, 선형 및 분지형 알킬아미노 기, 선형 및 분지형 아릴아미노 기, 예컨대 아미노프로필 기, 실록시 기, 머캅토 기, 산, 선형 및 분지형 아릴옥시 기, 하이드록실 기, 포스페이트 기 및 설페이트 기를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 단층 및/또는 다층은, 하나 이상의 표면-반응성 기를 포함하는 실란 화합물에 의해 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 단층 및/또는 다층은, 하나 이상

의 표면-반응성 기를 포함하고 이탈기를 함유하지 않는 실란 화합물에 의해 형성될 수 있다.

- [0236] 몇몇 실시양태에서, 실란 화합물(또는 규소-함유 화합물)은, 이탈기가 아니고 표면-반응성 기도 아닌 하나 이상의 작용기를 가질 수 있다. 이러한 기의 비제한적인 예는 선형 및 분지형 알킬 기 및 선형 및 분지형 아릴 기를 포함한다.
- [0237] 적합한 실란 화합물의 비제한적인 예는 클로로트라이메틸실란, 테트라에틸오르쏘실리케이트, 아미노프로필트라이에톡시 실란, 트리클로로옥타데실 실란, 헥사메틸다이실라잔, (3-머캅토프로필)트라이메톡시 실란 및 다이메틸옥타데실((3-(트라이메톡시실릴)프로필)암모늄 클로라이드를 포함한다.
- [0238] 전술된 바와 같이, 본원에 기술된 특정 슬러리는 용매(예를 들어, 유기 용매)를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 N-메틸-2-피롤리돈 및/또는 N-에틸-2-피롤리돈을 포함한다.
- [0239] 상기 슬러리는 임의의 적합한 양의 용매를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 용매는 상기 슬러리의 40 중량% 이상, 상기 슬러리의 45 중량% 이상, 상기 슬러리의 50 중량% 이상, 상기 슬러리의 55 중량%, 슬러리 60 중량% 이상, 상기 슬러리의 65 중량% 이상, 상기 슬러리의 70 중량% 이상, 상기 슬러리의 75 중량% 이상, 상기 슬러리의 80 중량% 이상, 상기 슬러리의 85 중량% 이상, 상기 슬러리의 90 중량% 이상, 또는 상기 슬러리의 95 중량% 이상을 구성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 용매는 상기 슬러리의 98 중량% 이하, 상기 슬러리의 95 중량% 이하, 상기 슬러리의 90 중량% 이하, 상기 슬러리의 85 중량%, 상기 슬러리의 80 중량% 이하, 상기 슬러리의 75 중량% 이하, 상기 슬러리의 70 중량% 이하, 상기 슬러리의 65 중량% 이하, 상기 슬러리의 55 중량% 이하, 상기 슬러리의 50 중량% 이하, 또는 상기 슬러리의 45 중량% 이하를 구성할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 상기 슬러리의 40 중량% 이상 내지 상기 슬러리의 98 중량% 이하, 또는 상기 슬러리의 70 중량% 이상 내지 상기 슬러리의 98 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다.
- [0240] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 결합제를 포함할 수 있다. 결합제는, 미립자 전기활성 물질을 최종 전극 내에 함께 유지하여 단일화된 구조를 형성할 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 결합제는 중합체, 예를 들면 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드 공중합체), 예를 들면 헥사플루오로포스페이트와의 공중합체, 폴리(스타이렌)-폴리(부타디엔) 공중합체, 폴리(스타이렌)-폴리(부타디엔) 고무, 카복시메틸 셀룰로스 및 폴리(아크릴산) 중 하나 이상을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 결합제는 상기 슬러리의 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하를 구성한다. 몇몇 실시양태에서, 결합제는 상기 슬러리의 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상을 구성한다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1 중량% 이상 10 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다.
- [0241] 몇몇 실시양태에서, 상기 슬러리는 첨가제(즉, 미립자 전기활성 물질, 용매 또는 결합제가 아닌 성분)를 추가로 포함할 수 있다. 첨가제의 비제한적인 예는 전도성 물질, 예를 들면 탄소질 물질, 예컨대 탄소 나노튜브, 카본 블랙 및/또는 흑연을 포함한다.
- [0242] 첨가제는, 존재하는 경우, 상기 슬러리의 임의의 적합한 부분을 구성할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 첨가제는 상기 슬러리의 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하를 구성한다. 몇몇 실시양태에서, 첨가제는 상기 슬러리의 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상을 구성한다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1 중량% 이상 10 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다.
- [0243] 편의상, 명세서, 실시예 및 첨부된 청구범위에 사용된 특정 용어가 여기에 열거된다. 특정 작용기 및 화학적 용어의 정의가 하기에 더 상세히 기술된다. 본 발명의 목적을 위해, 화학 원소는 원소 주기율표, CAS 버전, 문헌[Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed]의 안쪽 커버에 따라 확인되며, 특정 작용기는 일반적으로 상기 문헌에 기술된 바와 같이 정의된다. 또한, 유기 화학의 일반적인 원리 및 특정 작용성 잔기 및 반응성은 문헌[Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito: 1999]에 기술되어 있다.
- [0244] 본원에서 용어 "지방족"은, 포화된 것 및 불포화된 것 둘 다의 비-방향족 직쇄(즉, 비-분지형), 분지형, 비환형 및 환형(즉, 탄소환형) 탄화수소를 포함하며, 이는 임의적으로 하나 이상의 작용기로 치환된다. 당업자가 이해하는 바와 같이, 본원에서 "지방족"은, 비제한적으로, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 및 사이클로알킨일 잔기를 포함하는 것으로 의도된다. 따라서, 본원에서 용어 "알킬"은, 직쇄, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함한다. 유사한 규칙이, 다른 포괄적인 용어, 예컨대 "알켄일", "알킨일" 등에도 적용된다. 또한, 본원에서 용어 "알킬", "알켄일", "알킨일" 등은, 치환된 및 비치환된 기 둘 다를 포함한다. 특정 실시양태에서, 본원에서 "지방족"은, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기(환형, 비환형, 치환된, 비치환된, 분지형 또는 비-분지형)를 나타내는데 사용된다. 지방족 기의 치환기는, 비제한적으로, 안정한 잔기(예컨대, 지방족,

알킬, 알켄일, 알킨일, 헤테로지방족, 헤테로환형, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 옥소, 이미노, 티오옥소, 시아노, 이소시아노, 아미노, 아자이도, 나이트로, 하이드록실, 티올, 할로, 지방족아미노, 헤테로지방족아미노, 알킬아미노, 헤테로알킬아미노, 아릴아미노, 헤테로아릴아미노, 알킬아릴, 아릴알킬, 지방족옥시, 헤테로지방족옥시, 알킬옥시, 헤테로알킬옥시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 지방족티옥시, 헤테로지방족티옥시, 알킬티옥시, 헤테로알킬티옥시, 아릴티옥시, 헤테로아릴티옥시, 아실옥시 등; 이들은 각각 추가로 치환되거나 치환되지 않을 수 있음)를 형성하는 본원에 기술된 임의의 치환기를 포함한다.

[0245] 용어 "알킬"은, 포화된 지방족 기, 예컨대 직쇄 알킬 기, 분지쇄 알킬 기, 사이클로알킬(지환족) 기, 알킬-치환된 사이클로알킬 기, 및 사이클로알킬-치환된 알킬 기의 라디칼을 지칭한다. 상기 알킬 기는, 하기에 충분히 더 기술되는 바와 같이, 임의적으로 치환될 수 있다. 알킬 기의 예는, 비제한적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 2-에틸헥실, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 포함한다. "헤테로알킬" 기는, 적어도 하나의 원자가 헤테로원자(예컨대, 산소, 황, 질소, 인 등)이고 나머지 원는 탄소 원자인, 알킬 기이다. 헤테로알킬 기의 예는, 비제한적으로, 알콕시, 폴리(에틸렌 글리콜)-, 알킬-치환된 아미노, 테트라하이드로퓨란일, 피페리딘일, 모폴린일 등을 포함한다.

[0246] 용어 "알켄일" 및 "알킨일"은, 전술된 알킬 기와 유사하지만 각각 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 함유하는 불포화된 지방족 기를 지칭한다. "헤테로알켄일" 및 "헤테로알킨일"은, 하나 이상의 원자가 헤테로원자(예컨대, 산소, 황, 질소, 인 등)인, 본원에 기술된 바와 같은 알켄일 및 알킨일 기를 지칭한다.

[0247] 용어 "아릴"은, 단일 고리(예컨대, 페닐), 다중 고리(예컨대, 바이페닐), 또는 다중 융합된 고리(이들 중 적어도 하나는 방향족(예컨대, 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸, 나프틸, 안트릴, 또는 페난트릴)이고, 이들 모두 임의적으로 치환됨)를 갖는 방향족 탄소환형 기를 지칭한다. "헤테로아릴" 기는, 방향족 고리에서 적어도 하나의 고리 원자가 헤테로원자이고 나머지 고리 원자는 탄소 원자인, 아릴 기이다. 헤테로아릴 기의 예는 퓨란일, 티엔일, 피리딘, 피롤릴, N-저급-알킬 피롤릴, 피리딘 N-옥사이드, 피리미딘, 피라진일, 이미다졸릴, 인돌릴 등을 포함하며, 이들은 모두 임의적으로 치환된다.

[0248] 용어 "아민" 및 "아미노"는, 비치환된 및 치환된 아민 둘 다를 지칭하며, 예를 들면, 일반식 $N(R')(R'')(R''')$ 으로 나타내어질 수 있는 잔기이며, 이때 R' , R'' , 및 R''' 는, 각각 독립적으로, 원자가 규칙에 의해 허용되는 기를 나타낸다.

[0249] 용어 "아실," "카복실 기" 또는 "카보닐 기"는 당분야에서 인식되며, 하기 구조식으로 나타내어질 수 있는 잔기를 포함할 수 있다:



[0250] 상기 식에서, W는 H, OH, O-알킬, O-알켄일, 또는 이들의 염이다.

[0252] W가 O-알킬인 경우, 상기 구조식은 "에스터"를 나타낸다. W가 OH인 경우, 상기 구조식은 "카복실산"을 나타낸다. 일반적으로, 상기 구조식의 산소 원자가 황으로 대체되는 경우, 상기 구조식은 "티올카보닐" 기를 나타낸다. W가 S-알킬인 경우, 상기 구조식은 "티올에스터"를 나타낸다. W가 SH인 경우, 상기 구조식은 "티올카복실산"을 나타낸다. 다른 한편으로, W가 알킬인 경우, 상기 구조식은 "케톤" 기를 나타낸다. W가 수소인 경우, 상기 구조식은 "알데하이드" 기를 나타낸다.

[0253] 본원에서 용어 "헤테로방향족" 또는 "헤테로아릴"은, 탄소 원자 고리 일원 및 하나 이상의 헤테로원자 고리 일원(예컨대, 예를 들어, 산소, 황 또는 질소)을 포함하는 일환형 또는 다환형 헤테로방향족 고리(또는 이의 라디칼)를 의미한다. 전형적으로, 상기 헤테로방향족 고리는 5 내지 약 14개의 고리 일원을 가지며, 여기서 적어도 하나의 고리 일원은, 산소, 황, 및 질소로부터 선택되는 헤테로원자이다. 또다른 실시양태에서, 상기 헤테로방향족 고리는 5원 또는 6원 고리이며, 1 내지 약 4개의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 상기 헤테로방향족 고리 시스템은 7 내지 14개의 고리 일원을 갖고, 1 내지 약 7개의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 대표적인 헤테로아릴은 피리딘, 퓨릴, 티엔일, 피롤릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌리진일, 티아졸릴, 이속사졸릴, 피라졸릴, 이소티아졸릴, 피리다진일, 피리미딘일, 피라진일, 트라이아진일, 트라이아졸릴, 피리딘일, 티아다리아졸릴, 피라진일, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 인다졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조퓨릴, 벤조티아졸릴, 인돌리진일, 이미다조피리딘일, 이소티아졸릴, 테트라졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조티아다리아졸릴, 벤즈옥사다리아졸릴, 카바졸릴, 인돌릴, 테트라하이드로인돌릴, 아자인돌릴, 이미다조피리딘,

원아졸린일, 푸린일, 피롤로[2,3]피리미딜, 피라졸로[3,4]피리미딜, 벤조(b)티엔일 등을 포함한다. 상기 헤테로아릴 기는 임의적으로 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0254] 용어 "치환된"은, 유기 화합물의 모든 허용가능한 치환기를 포함하며, "허용가능한"은, 당업자에게 공지된 원자의 화학적 규칙의 맥락 이내이다. 몇몇 경우, "치환된"은 일반적으로, 본원에 기술된 바와 같은 치환기로 수소를 대체하는 것을 지칭할 수 있다. 그러나, 본원에서 "치환된"은, 예를 들면, "치환된" 작용기가 치환을 통해 상이한 작용기가 되도록 하는, 핵심 작용기(이에 의해 분자가 확인됨)의 대체 및/또는 변경을 포함하지는 않는다. 예를 들어, "치환된 페닐"은, 여전히 페닐 잔기를 포함해야 하며, 상기 정의에서의 치환에 의해, 예를 들면, 헤테로아릴 기, 예컨대 피리딘이 되도록 개질되어서는 안된다. 광의의 양태에서, 상기 허용가능한 치환기는 유기 화합물의 비환형 및 환형, 분지형 및 비-분지형, 탄소환형 및 헤테로환형, 방향족 및 비-방향족 치환기를 포함한다. 예시적인 치환기는, 예를 들어, 본원에 기술된 치환기를 포함한다. 상기 허용가능한 치환기는 하나 이상일 수 있고, 적절한 유기 화합물에 대해 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 상기 헤테로원자, 예컨대 질소는, 수소 치환기, 및/또는 상기 헤테로원자의 원자가를 만족시키는 본원에 기술된 유기 화합물의 임의의 허용가능한 치환기를 가질 수 있다. 본 발명은, 어떠한 방식으로든, 유기 화합물의 허용가능한 치환기에 의해 제한되는 것으로 의도되지 않는다.

[0255] 치환기의 예는, 비제한적으로, 알킬, 아릴, 아르알킬, 환형 알킬, 헤테로사이클로알킬, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 퍼할로알콕시, 아르알콕시, 헤테로아릴, 헤테로아릴옥시, 헤테로아릴알킬, 헤테로아르알콕시, 아자이드, 아미노, 할로젠, 알킬티오, 옥소, 아실, 아실알킬, 카복시에스터, 카복실, 카복시아마이드, 나이트로, 아실옥시, 아미노알킬, 알킬아미노아릴, 알킬아릴, 알킬아미노알킬, 알콕시아릴, 아릴아미노, 아르알킬아미노, 알킬설폰일, 카복시아마이드알킬아릴, 카복시아마이드아릴, 하이드록시아릴, 할로알킬, 알킬아미노알킬카복시, 아미노카복시아마이드알킬, 알콕시아릴, 퍼할로알킬, 아릴알킬옥시아릴 등을 포함한다.

[0256] 실시예

[0257] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7

[0258] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7에서, 달리 언급되지 않는 한, 전기화학 전지를 하기 방법에 의해 제조하였다: 제 1 전극(애노드)은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판 상에 배치된 200 nm 두께의 Cu 집전체 상에 배치된 진공 침착된 Li(두께 15 또는 25 μm)였다. 다공성 분리막은 두께가 25 μm 인 폴리에틸렌 필름(셀가드(Celgard) 2325)이었고, 제 2 전극(캐소드)은, 집전체의 양쪽 면 상에 약 19.3 mg/cm²의 캐소드 활물질(ACM) 적재량을 갖는, 20 μm 두께의 알루미늄 기판 집전체 상에 코팅된 니켈 망간 코발트(BASF NCM622)였다. 상기 구성요소들을 애노드/분리막/캐소드/분리막/애노드의 적층된 층 구조로 조립하였다. 총 활성 캐소드 표면적은 100 cm²였다. 전지 구성요소를 호일 파우치에 밀봉한 후, 적절한 양(일반적으로, 25 μm 리튬 전지에는 0.55 mL를 사용하고, 15 μm 리튬 전지에는 0.6 mL를 사용함)의 전해액을 첨가하였다. 이어서, 전지 패키지를 진공 밀봉하였다. 상기 전지를 전해액에 24시간 동안 구속 없이(unrestrained) 침지하였다.

[0259] 비교예 1: 다이메틸 카보네이트(DMC)와 에틸렌 카보네이트(EC)(BASF LP30)의 50 중량%:50 중량% 혼합물 중 1 M 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 함유하는 전해액으로 상기 전지를 제조하였다.

[0260] 비교예 2: 전해액이 EC와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)(BASF LP57)의 30 중량%:70 중량% 혼합물 중의 1M LiPF₆인 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 1의 전지와 동일하였다.

[0261] 비교예 3: 전해액이 추가로 4 중량%의 LiNO₃를 현탁액 형태로 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 1의 전지와 동일하였다.

[0262] 비교예 4: 전해액이 추가로 4 중량%의 LiNO₃를 현탁액 형태로 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 2의 전지와 동일하였다.

[0263] 비교예 5: 전해액이 추가로 4 중량%의 LiBOB를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 1의 전지와 동일하였다.

[0264] 비교예 6: 전해액이 추가로 4 중량%의 LiBOB를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 2의 전지와 동일하였다.

[0265] 비교예 7: 전해액이 추가로 1 중량%의 LiBOB를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 2의 전지

와 동일하였다.

[0266] 실시예 1: 전해액이 추가로 LiBOB를 4 중량%의 농도로 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 3의 전지와 동일하였다.

[0267] 실시예 2: 전해액이 추가로 LiBOB를 4 중량%의 농도로 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 비교예 4의 전지와 동일하였다.

[0268] 전지를 상기 전해액에 침지하고, 이어서, 전지에 10 kg/cm^2 압력을 적용하고, 상기 압력 하에 전지를 사이클링시켰다. 충방전 사이클은 하기 조건 하에 수행하였다: 4.35V까지 C/3(100 mA) 충전, 이어서 4.35V에서 3 mA로 점점 줄어듦, 3.2V까지 C(100 mA) 방전. 표 2에 나타낸 바와 같이, 전해액에 LiNO_3 및 LiBOB 둘 다를 포함하는 배터리(실시예 1 및 2에서와 같이)는, LiNO_3 및 LiBOB 중 하나만을 포함하거나 LiNO_3 및 LiBOB 중 어느 것도 포함하지 않는 배터리(비교예에서와 같이)에 비해, 사이클 수명의 현저한 개선을 나타냈다.

표 2

실시예	기본 전해액	부동태화제	80% 용량까지의 사이클 수
비교예 1	LP30	없음	27
비교예 2	LP57	없음	3
비교예 3	LP30	4 중량% LiNO_3 현탁액	19
비교예 4	LP57	4 중량% LiNO_3 현탁액	22
비교예 5	LP30	4 중량% LiBOB 용액	73
비교예 6	LP57	4 중량% LiBOB 용액	26
비교예 7	LP57	1 중량% LiBOB 용액	9
실시예 1	LP30	4 중량% LiBOB + 4 중량% LiNO_3 현탁액	96
실시예 2	LP57	4 중량% LiBOB + 4 중량% LiNO_3 현탁액	111

[0270] 진술된 바와 같은 선택된 전기화학 전지에 대해 추가 분석을 수행하였다. 하나의 실험에서, 전지를 전해액에 하루 동안 침지하고, 이어서 10 kg/cm^2 의 압력을 전지에 적용하였다. 이어서, 전지에 C/8 충전 및 C/5 방전의 5 사이클을 수행하고, 이어서 6번째 사이클에서 72시간 동안 4.35V로 부동 충전하였다(float charged). 하기 표 3은, 상기 분석으로부터의 CO_2 방출량, N_2 방출량 및 N_2O 방출량을 보여준다.

표 3

실시예	기본 전해액	부동태화제	CO_2 방출량 (μL)	N_2 방출량 (μL)	N_2O 방출량 (μL)
비교예 1	LP30	없음	508	196	0
비교예 3	LP30	4 중량% LiNO_3 현탁액	469	287	41
비교예 5	LP30	4 중량% LiBOB 용액	649	79	0
실시예 1	LP30	4 중량% LiBOB + 4 중량% LiNO_3 현탁액	699	167	11

[0272] 상기 전지를 충전 및 방전시킨 후, 비교예 1, 비교예 3, 비교예 5 및 실시예 1의 전기화학 전지에 대해 기체 분석을 수행하였다. 이들 실시예에서, 전지를 전해액에 하루 동안 침지하고, 이어서 10 kg/cm^2 압력을 전지에 적용하였다. 이어서, 전지에 C/8 충전 및 C/5 방전의 5 사이클을 수행하였다. 이 단계 후, 전지를 9일 동안 손대지 않은 후, 이어서 C/3 충전 및 C 방전으로 추가로 20 사이클 동안 충전하였다. 하기 표 4는, 상기 전지들의 CO_2 , N_2 및 N_2O 기체 방출량을 보여준다. 4 중량% LiNO_3 현탁액을 갖는 LP30을 포함하는 전지는 13번째 사이클에서 낮은 용량 컷오프에 도달했음을 주목해야 한다.

표 4

실시에	기본 전해액	부동태화제	CO ₂ 방출량 (μ L)	N ₂ 방출량 (μ L)	N ₂ O 방출량 (μ L)
비교예 1	LP30	없음	0	155	0
비교예 3	LP30	4 중량% LiNO ₃ 현탁액	57	429	50
비교예 5	LP30	4 중량% LiBOB 현탁액	579	155	0
실시에 1	LP30	4 중량% LiBOB + 4 중량% LiNO ₃ 현탁액	589	228	24

[0274] 상기 결과는, N₂O 및 N₂(LiNO₃로부터의 주요 분해 생성물)의 감소된 양으로 표시되는 바와 같이, LiBOB(제 2 부동태화제)가 LiNO₃(제 1 부동태화제)의 분해를 억제함을 보여주었다.

[0275] LiBOB의 존재 하에 CO₂의 증가된 양은, LiBOB가 산화되어 캐소드 상에 필름을 형성할 수 있음을 시사한다. LiBOB 산화를 위한 하나의 가능한 공정은 1-전자 산화이며, 이는 CO₂의 방출 및 보레이트 라디칼의 생성을 유발할 수 있다. 이어서, 보레이트 라디칼을 후속적으로 커플링시키고 전파시키고 가교결합시켜, 캐소드의 표면에 부동태화 필름을 형성할 수 있다. 따라서, CO₂의 형성이 LiBOB의 존재에 의해 수반하는 샘플의 경우, CO₂ 형성은 용매 분해 대신 LiBOB 산화에 의한 것일 수 있다.

[0276] 실시예 3: 전해액이 추가로 4 중량% LiNO₃ 또는 4 중량% 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하는 것을 제외하고는, 비교예 1의 전지와 동일한 2개의 전기화학 전지를 구성하였다. DMC 중 1M LiPF₆를 함유하고 4 중량% LiNO₃ 및 18 중량% FEC를 포함하는 전해액으로 제조된 것을 제외하고는, 비교예 1의 전지와 동일한 하나의 전기화학 전지를 구성하였다. 이들 전지를 전해액에 하루 동안 침지하고, 이어서, 10 kg/cm²의 압력을 전지에 적용하였다. 이어서, 전지에 최초 3 사이클 동안에는 C/8 충전 및 C/5 방전시키고, 및 후속 사이클 동안에는 C/3 충전 및 C 방전시켰다. 이들 3개의 전지 및 비교예 1의 전지를 사이클링시켰다. 도 6은, 이들 전지의 사이클링 성능을 나타내며, LiNO₃ 및 FEC 둘 다를 포함하는 전지가, 이들 중 하나 또는 나머지만 함유하는 전지에 비해, 상당히 향상된 방전 용량 보존율을 나타냄을 보여준다.

[0277] 실시예 4 내지 7 및 비교예 8

[0278] 실시예 4: 분말 형태의 약 37 g의 니켈 망간 코발트 캐소드(NCM523, 바스프(BASF)로부터 입수)를 125℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 이어서, 17 g의 이 건조된 분말을 다이메틸 카보네이트(DMC) 중 0.5M 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)(100 mL) 중에서 교반하고, 35℃에서 밤새 유지하였다. 이 단계 후, 이 용액을 몇시간 동안 침전시키고, 경사 분리하였다. 남은 분말을 DMC로 세척하고, 125℃의 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. 이어서, 상기 분말을 사용하여 캐소드 슬러리를 형성하였다. 상기 슬러리는 유체-유사 특성을 나타내었고, 6시간 후에도 겔을 형성하지 않았다.

[0279] 실시예 5: TEOS 대신 0.5 M 머캅토프로필트라이메톡시실란(MPTS)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 4에 기술된 바와 같이, 약 17 g의 건조된 NCM523 분말을 처리하였다. 이어서, 상기 분말을 사용하여 캐소드 슬러리를 형성하였다. 상기 슬러리는 유체-유사 특성을 나타내었고, 겔을 형성하지 않았다.

[0280] 실시예 6: 45 cm × 43.45 cm의 치수를 갖고 2.5 g/cm³의 활물질 밀도를 갖는 3개의 NCM 622 캐소드를 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 상기 캐소드를, 무수 다이메틸 카보네이트(DMC)(99% 초과, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)) 중 (3-머캅토프로필) 트라이메톡시실란(MPTS)(95%, 시그마 알드리치)의 0.1M 용액(50 mL)에 40℃에서 밤새 침지하였다. 이어서, 상기 캐소드를 DMC로 잘 세척하고, 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0281] 실시예 7: 45 cm × 43.45 cm의 치수를 갖고 2.5 g/cm³의 활물질 밀도를 갖는 3개의 NCM 622 캐소드를, 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 상기 캐소드를, 무수 다이메틸 카보네이트(DMC)(99% 초과, 시그마 알드리치) 중 0.1M 트라이클로로로데실 실란(TCDS) 용액(TCDS)(95%, 시그마 알드리치)(50 mL)에 40℃에서 밤새 침지하였다. 이어서, 상기 캐소드를 DMC로 잘 세척하고, 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

- [0282] 비교예 8: 45 cm × 43.45 cm의 치수를 갖고 2.5 g/cm³의 활물질 밀도를 갖는 3개의 NCM 622 캐소드를, 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 상기 캐소드를 40℃에서 밤새 무수 다이메틸 카보네이트(DMC)(99% 초과, 시그마 알드리치)에 침지하였다. 이어서, 상기 캐소드를 DMC로 잘 세척하고, 120℃로 유지되는 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.
- [0283] 캐소드-중심(cathode-centered) 전지를, 실시예 6 및 7 및 비교예 8의 캐소드를 사용하여 제조하였다. 상기 전지는, 진공 침착된 리튬 애노드 및 셀가드 2325 분리막을 포함하였다. 전해액은, 50 중량% 에틸 카보네이트와 50 중량% 다이메틸 카보네이트 용액 중 1M LiPF₆에 4 중량% LiNO₃를 포함하였다. 상기 전지를 C/8의 속도로 충전하고 C/3의 속도로 4.35V까지 방전하는 3회의 초기 사이클을 수행하였다. 이어서, 상기 전지를 C/3의 속도로 충전하고 C의 속도로 방전하는 후속 사이클을 수행하였다. 도 7은, 상이한 전지의 용량 및 사이클 수명을 도시한다. 실시예 6 및 7은 비교예 8의 전지보다 더 긴 사이클 수명을 나타냈다.
- [0284] 실시예 8 내지 13
- [0285] 실시예 8 내지 13에서, 달리 언급되지 않는 한, 전기화학 전지를 하기 방법에 의해 제조하였다: PET 기판 상에 배치된 200 nm 두께의 Cu 집전체 상에 배치된 제 1 전극(애노드)을 Li(두께 14 μm)로 진공 침착하였다. 다공성 분리막은 9 μm 두께의 폴리올레핀 필름(엔텍(Entek) EP)였고, 제 2 전극(캐소드)은, 집전체의 각각의 측면 상에 약 20.1 mg/cm²의 적재량을 갖는, 20 μm 두께의 알루미늄 기판 집전체 상에 캐소드 활물질(ACM)로 코팅된 니켈 망간 코발트(BASF NCM721)였다. 상기 구성요소들을 애노드/분리막/캐소드/분리막/애노드의 적층된 층 구조로 조립하였다. 총 활성 캐소드 표면적은 100 cm²였다. 상기 전지 구성요소들을 호일 파우치에 밀봉한 후, 0.5 mL의 전해액을 첨가하였다. 이어서, 전지 패키지를 진공 밀봉하였다. 이들 전지를 전해액에 24시간 동안 구속 없이 침지하였다.
- [0286] 실시예 8: FEC와 DMC의 20 중량%:80 중량% 혼합물(Li-이온14) 중 1 M LiPF₆를 함유하는 전해액으로 전지를 제조하였다.
- [0287] 실시예 9: 전해액이 추가로 1 중량% LiBOB를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 실시예 8의 전지와 동일하였다.
- [0288] 실시예 10: 전해액이 추가로 1 중량% 비닐렌 카보네이트(VC)를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 실시예 8의 전지와 동일하였다.
- [0289] 실시예 11: 전해액이 추가로 1 중량%의 프로프-1-엔-1,3-설통(PES)을 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 실시예 8의 전지와 동일하였다.
- [0290] 실시예 12: 전해액이 추가로 1 중량% LiBOB 및 1 중량% VC를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 실시예 8의 전지와 동일하였다.
- [0291] 실시예 13: 전해액이 추가로 1 중량% LiBOB 및 1 중량% PES를 함유하는 것을 제외하고는, 본 전기화학 전지는 실시예 8의 전지와 동일하였다.
- [0292] 상기 전지를 전해액에 침지하고, 이어서, 전지에 10 kg/cm²의 압력을 적용하고, 상기 압력 하에 전지를 사이클링시켰다. 충방전 사이클은 하기 조건 하에 수행하였다: 4.4V까지 30 mA 충전, 이어서 4.4V에서 10 mA까지 점점 줄어듦, 이어서 3.2V까지 120 mA 방전의 3 사이클; 4.4V까지 75 mA 충전, 이어서 4.4V에서 10 mA까지 점점 줄어듦, 3.2V까지 300 mA 방전의 추가 사이클. 표 5에 나타난 바와 같이, 배터리는 전해액에 VC, LiBOB 및 FEC를 포함한다(실시예 12). FEC를 포함하고 VC 또는 LiBOB 중 하나만 포함하거나, FEC를 포함하고 VC 및 LiBOB 중 어느 것도 포함하지 않는 배터리에 비해 사이클 수명의 현저한 개선을 보여주었다(실시예 8 내지 10). 표 5에 제시된 바와 같이, 전해액(실시예 13)에 PES, LiBOB 및 FEC를 포함하는 배터리는, FEC 및 PES 및 LiBOB 중 하나만을 포함하거나, FEC를 포함하고 PES 및 LiBOB 중 어느 것도 포함하지 않는 배터리에 비해, 사이클 수명의 현저한 개선을 보여주었다(실시예 8, 9 및 11). 그러나, VC, PES, LiBOB 및 FEC 중 하나 이상이 없는 배터리가 또한 상당한 사이클 수명을 나타냈다.

표 5

[0293]	실시예	기본 전해액	부동태화제	80% 용량까지의 사이클 수
	실시예 8	Li-이온 14	17.52 중량% FEC	146

실시예 9	Li-이온 14	17.52 중량% FEC + 1 중량% LiBOB	170
실시예 10	Li-이온 14	17.52 중량% FEC + 1 중량% VC	185
실시예 11	Li-이온 14	17.52 중량% FEC + 1 중량% PES	162
실시예 12	Li-이온 14	17.52 중량% FEC + 1 중량% LiBOB + 1 중량% VC	231
실시예 13	Li-이온 14	17.52 중량% FEC + 1 중량% LiBOB + 1 중량% PES	218

[0294] 본 발명의 몇몇 실시양태를 본원에 기술하고 설명하였지만, 당업자는, 기능을 수행하고/하거나 본원에 기술된 결과 및/또는 하나 이상의 이점을 수득하기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 용이하게 구상할 것이며, 이러한 변형 및/또는 개질 각각은 본 발명의 범주 이내인 것으로 간주된다. 더욱 일반적으로, 당업자는, 본원에 기술된 모든 매개변수, 치수, 물질 및 구성이 예시적인 것이며 실제 매개변수, 치수, 물질 및/또는 구성은 본 발명의 교시가 이용되는 용도(들)에 의존함을 쉽게 인식할 것이다. 당업자는, 관행적인 실험만을 이용하여, 본원에 기술된 발명의 구체적인 실시양태에 대한 다수의 균등물을 인식하거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 전술된 실시양태는 단지 예로서 제시된 것이며, 첨부된 청구범위 및 이에 대한 균등물의 범위 내에서, 구체적으로 기술되고 청구된 것과 다르게 본 발명이 실행될 수 있음을 이해하여야 한다. 본 발명은, 본원에 기술된 각각의 개별적인 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 또한, 둘 이상의 이러한 특징들, 시스템들, 물품들, 물질들, 키트들 및/또는 방법들의 임의의 조합은, 이러한 특징들, 시스템들, 물품들, 물질들, 키트들 및/또는 방법들이 서로 모순되지 않는다면, 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0295] 본원에서 정의되고 사용되는 모든 정의가, 사전적 정의, 참고로 인용된 문헌에서의 정의 및/또는 정의된 용어의 통상적인 의미보다 우선함을 이해해야 한다.

[0296] 본원 명세서 및 청구범위에서 사용되는 "하나"는, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, "적어도 하나"를 의미함을 이해해야 한다.

[0297] 본원 명세서 및 청구범위에서 사용되는 어구 "및/또는"은, 이렇게 결합된 요소들(즉, 몇몇 경우에는는 결합적으로 존재하고 다른 경우에는는 분리적으로 존재하는 요소들) 중 "어느 하나 또는 둘 다"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. "및/또는"으로 열거된 복수개의 요소들(즉, 그렇게 결합된 요소들 중 "하나 이상")은 동일한 방식으로 해석되어야 한다. 구체적으로 확인된 요소들과 관련이 있든 관련이 없든 간에, 어구 "및/또는"에 의해 구체적으로 확인된 요소들 외에, 다른 요소들이 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로서, 개방-종지형 언어(예컨대, "포함하는")와 함께 사용될 때, "A 및/또는 B"에 대한 언급은, 하나의 실시양태에서는 A만(임의적으로, B 이외의 요소 포함); 다른 실시양태에서는 B만(임의적으로, A 이외의 요소 포함); 또 다른 실시양태에서는, A와 B 둘 다(임의적으로, 다른 요소 포함)를 지칭할 수 있다.

[0298] 본원 명세서 및 청구범위에서 사용된 "또는"은 상기 정의된 바와 같은 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 목록에서 항목들을 분리하는 경우, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로 해석될 수 있다(즉, 다수의 또는 목록의 요소들 중 적어도 하나뿐만 아니라 하나 초과를 포함하고, 임의적으로, 열거되지 않은 추가적 항목도 포함함). 명백히 달리 언급되는 용어(예컨대, "~ 중 단지 하나" 또는 "~ 중 정확히 하나", 또는 청구범위에서 사용되는 "~(으)로 이루어진")만, 다수의 요소들 또는 이의 목록 중 정확히 하나의 요소만을 포함하는 것을 지칭할 것이다. 일반적으로, 본원에서 용어 "또는"은, 독점 용어(예컨대, "또는", "~ 중 하나", "~ 중 단지 하나" 또는 "~ 중 정확히 하나")가 선행하는 경우, 배타적인 대안(즉, "하나 또는 다른 하나이지만 둘 다는 아님")을 나타내는 것으로 해석될 것이다. 청구범위에서 사용되는 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은, 특허법 분야에서 사용되는 그의 통상의 의미를 가질 것이다.

[0299] 본원 명세서 및 청구범위에 하나 이상의 요소의 목록과 관련하여 어구 "적어도 하나"는, 요소들의 목록 중 임의의 하나 이상의 요소들로부터 선택되는 하나 이상의 요소를 의미하지만, 요소들의 목록에 구체적으로 열거된 각각의 및 모든 요소 중 적어도 하나를 반드시 포함할 필요는 없으며, 요소들의 목록 중 요소들의 임의의 조합을 배제하지 않음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 구체적으로 확인된 요소와 관련되든 관련되지 않든 간에, 어구 "적어도 하나"가 지칭하는 요소들의 목록 이내의 구체적으로 확인되는 요소 이외에 다른 요소가 임의적으로 존재할 수 있음을 허용한다. 따라서, 비제한적인 예로서, "A 및 B 중 적어도 하나"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 적어도 하나" 또는 동등하게 "A 및/또는 B 중 적어도 하나")는, 하나의 실시양태에서, 적어도 하나(임의적으로, 하나 초과 포함)의 A 및 B의 부재(및 임의적으로, B 이외의 다른 요소들 포함)를 지칭하고; 다른 실시양태에서는, 적어도 하나(임의적으로, 하나 초과 포함)의 B 및 A의 부재(및 임의적으로, A 이외

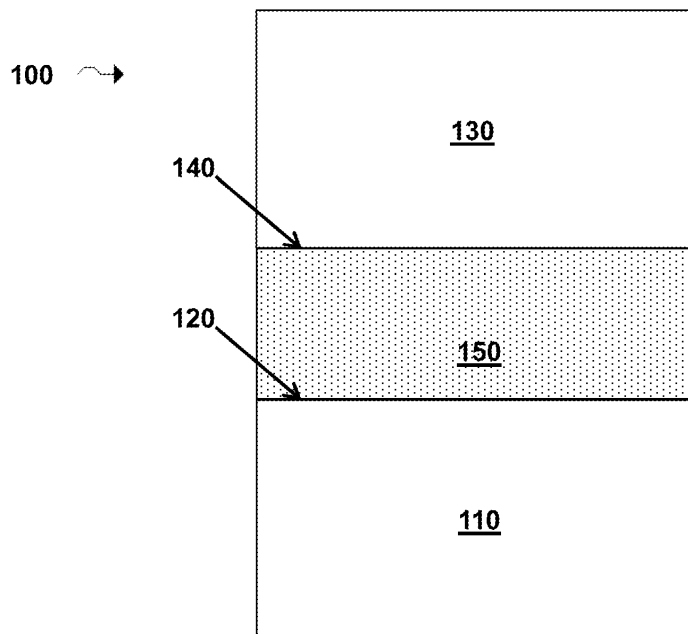
의 다른 요소들 포함); 또 다른 실시양태에서, 적어도 하나(임의적으로, 하나 초과 포함)의 A 및 적어도 하나(임의적으로, 하나 초과 포함)의 B(및 임의적으로 다른 요소들 포함)를 지칭할 수 있다.

[0300] 또한, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 하나 초과와 단계 또는 행위를 포함하는 본원에서 청구된 임의의 방법에서, 상기 방법의 단계들 또는 행위들의 순서는, 이러한 단계들 또는 행위들이 언급된 순서에 반드시 제한되는 것은 아님을 이해해야 한다.

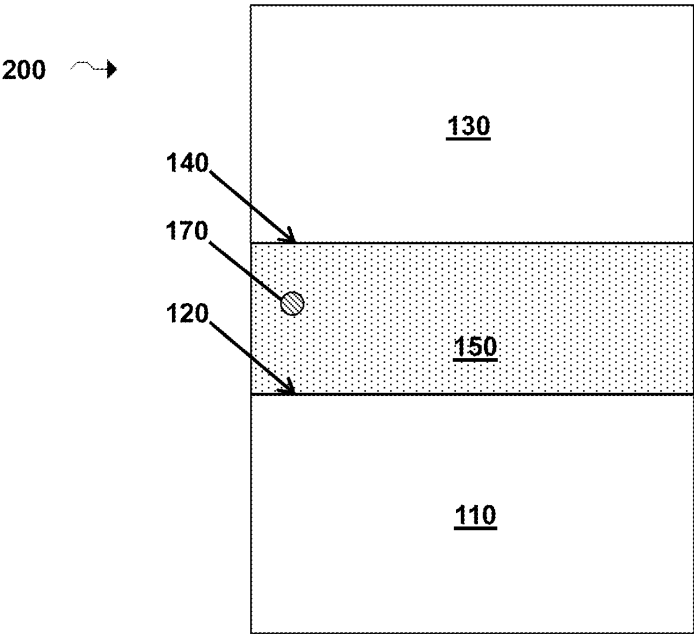
[0301] 상기 명세서에서뿐만 아니라 청구범위에서, 모든 전이 어구, 예를 들어 "포함하는", "수반하는", "갖는", "함유하는", "보유하는", "~로 구성된" 등은 개방-종지형(즉, 포함하나 이들로 국한되지 않음)인 것으로 이해되어야 한다. "~로 이루어진" 및 "본질적으로 ~로 이루어진"이라는 전이 어구만, 미국 특허 심사 절차에 관한 미국 특허청 매뉴얼(섹션 2111.03.)에 개시된 바와 같이, 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 전이 어구일 수 있다.

도면

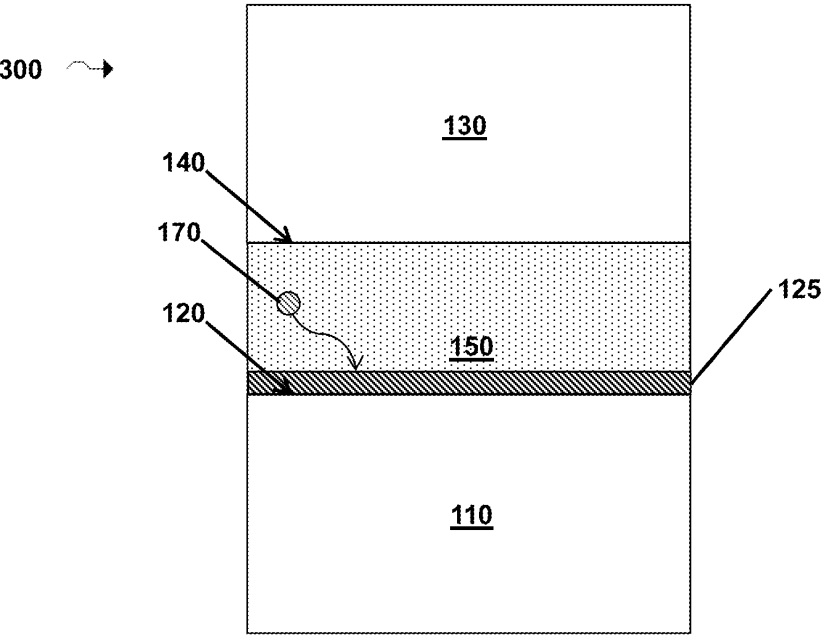
도면1a



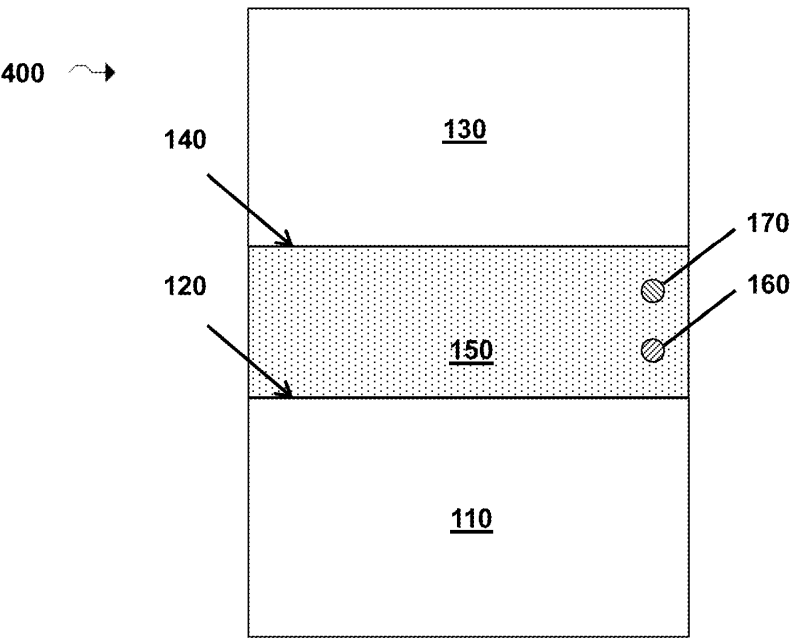
도면1b



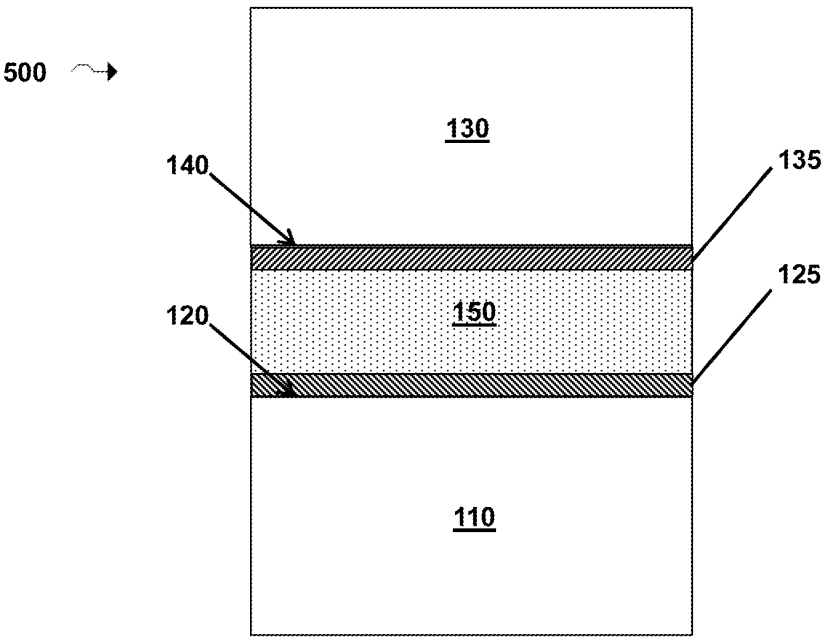
도면1c



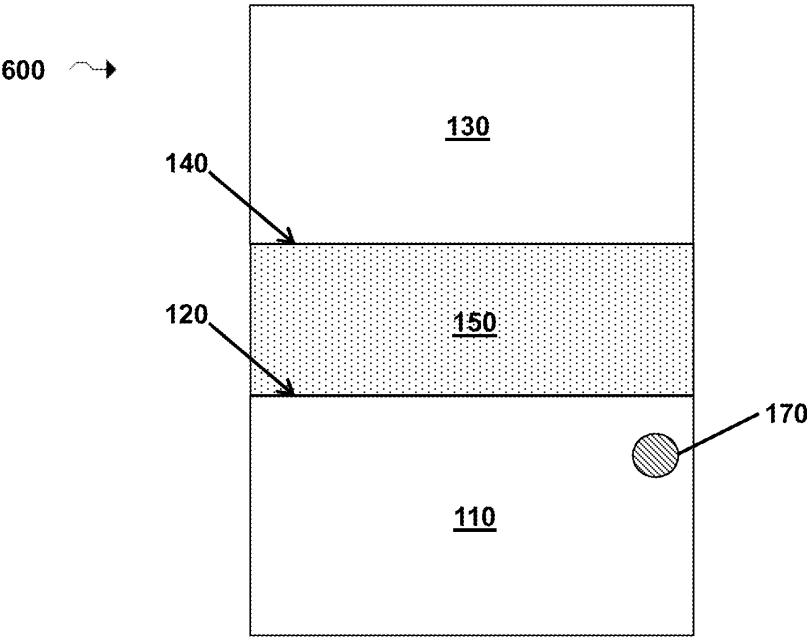
도면1d



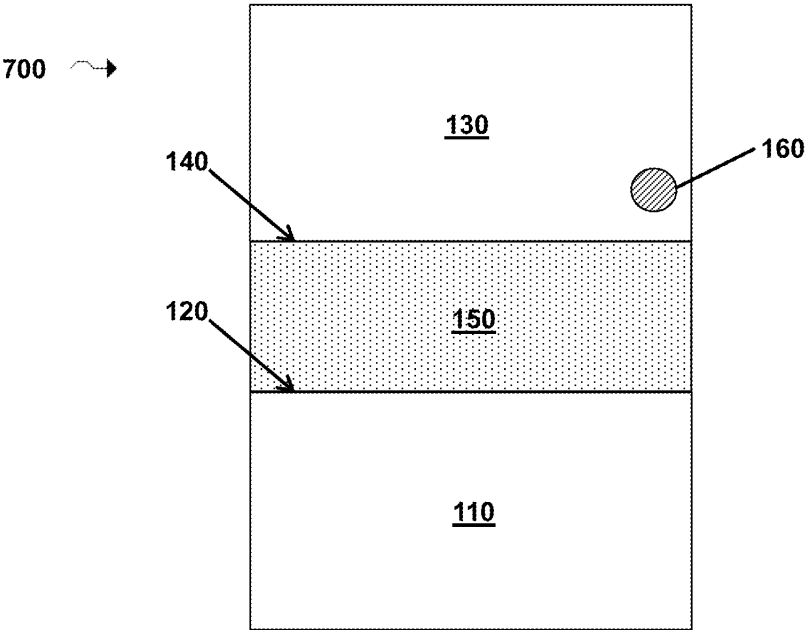
도면1e



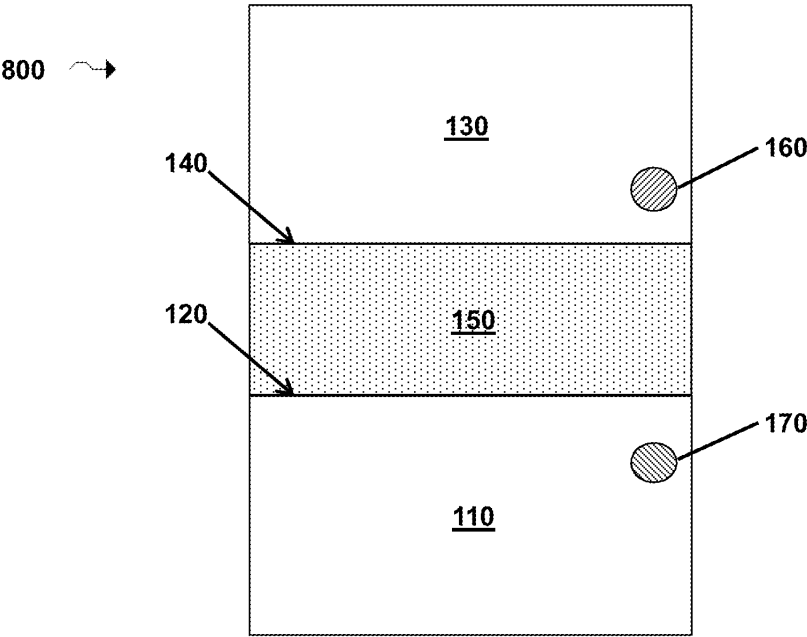
도면2a



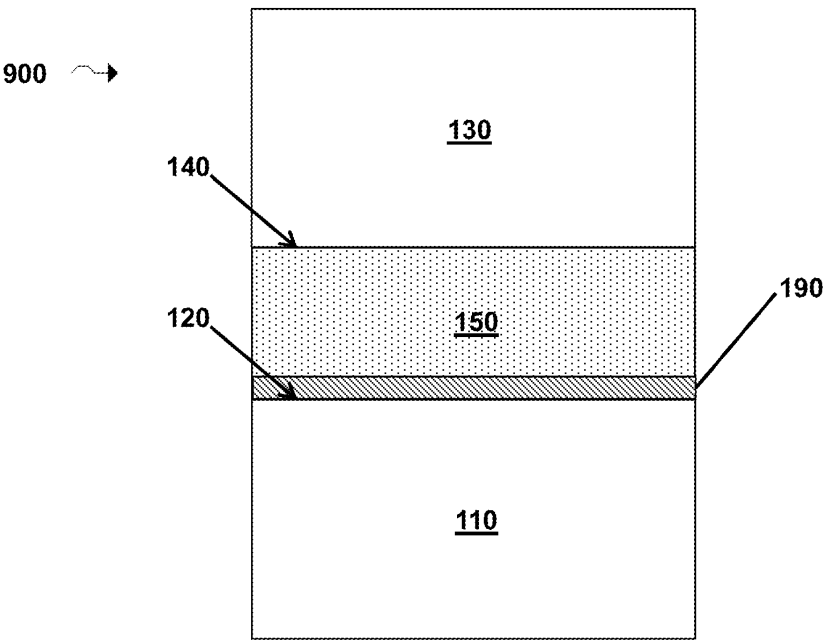
도면2b



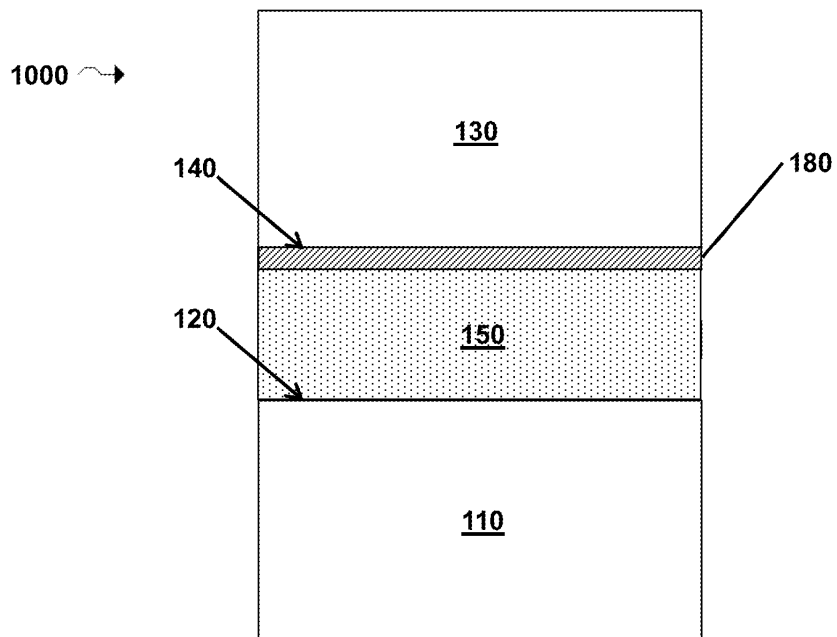
도면2c



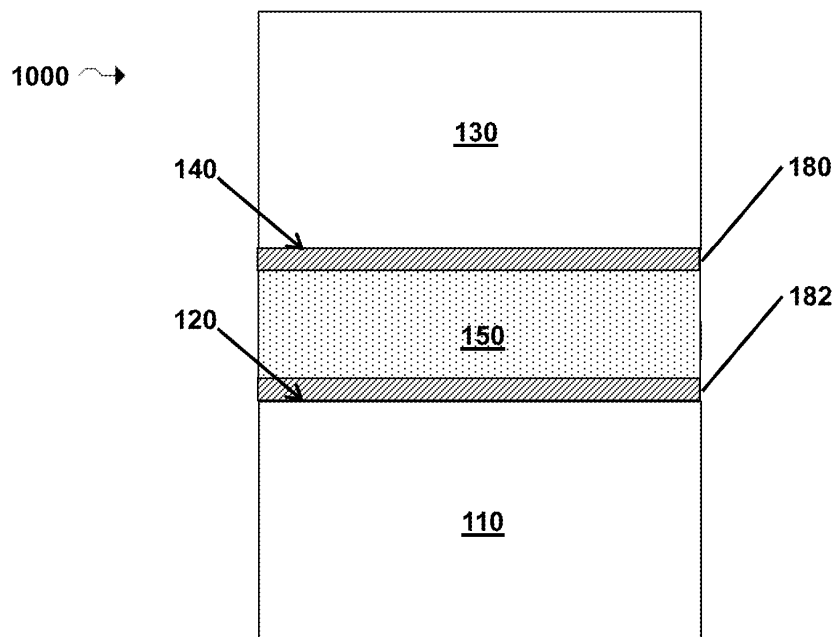
도면3a



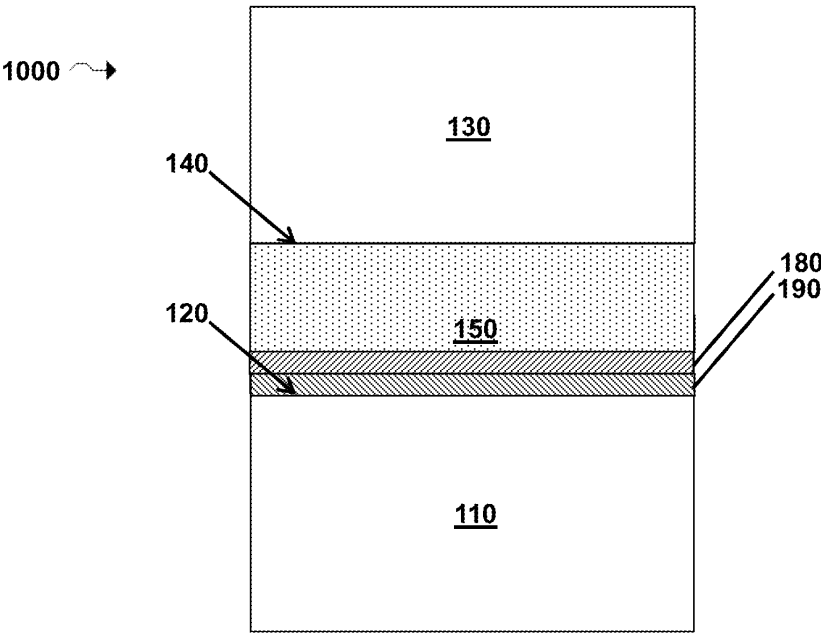
도면3b



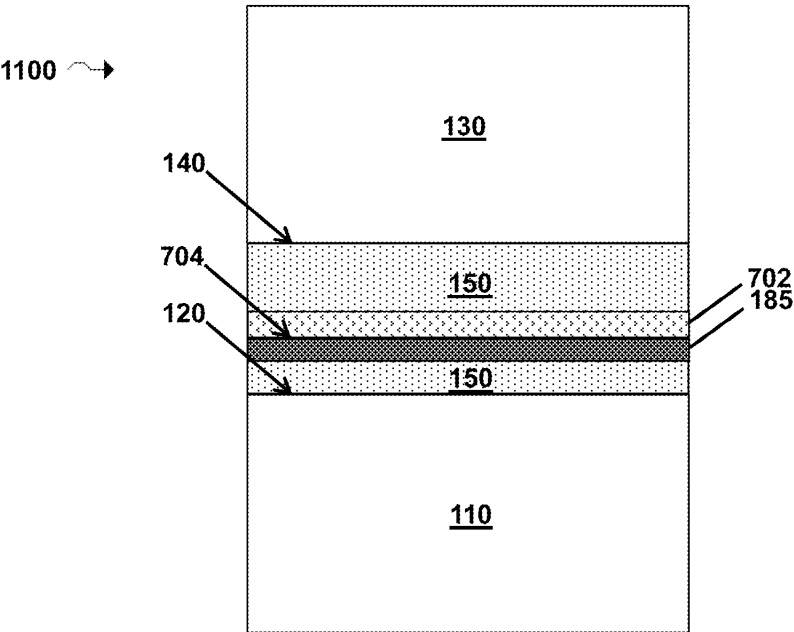
도면3c



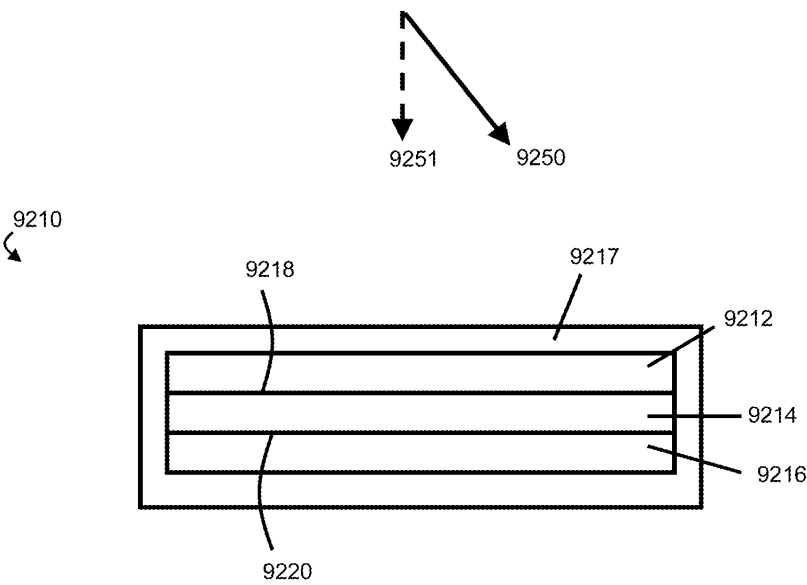
도면3d



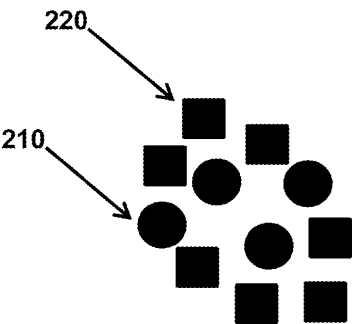
도면4a



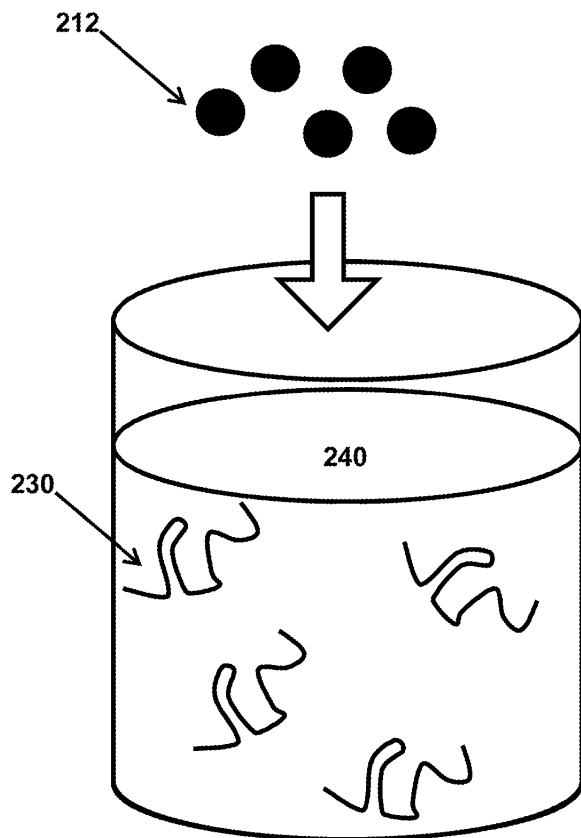
도면4d



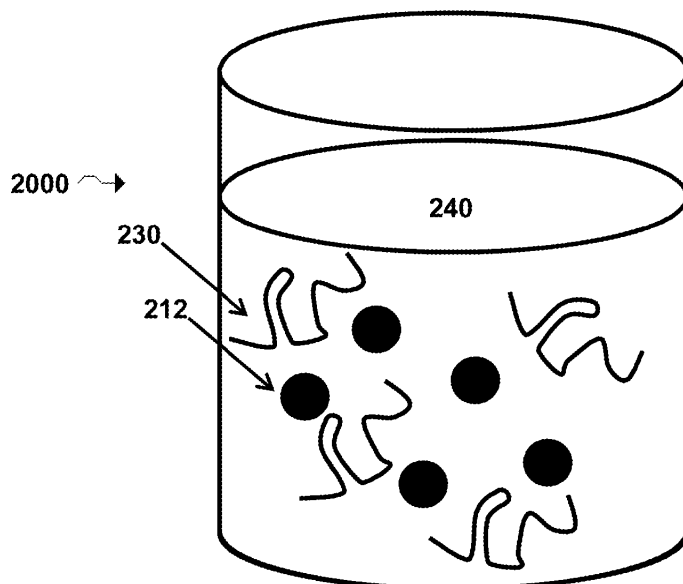
도면5a



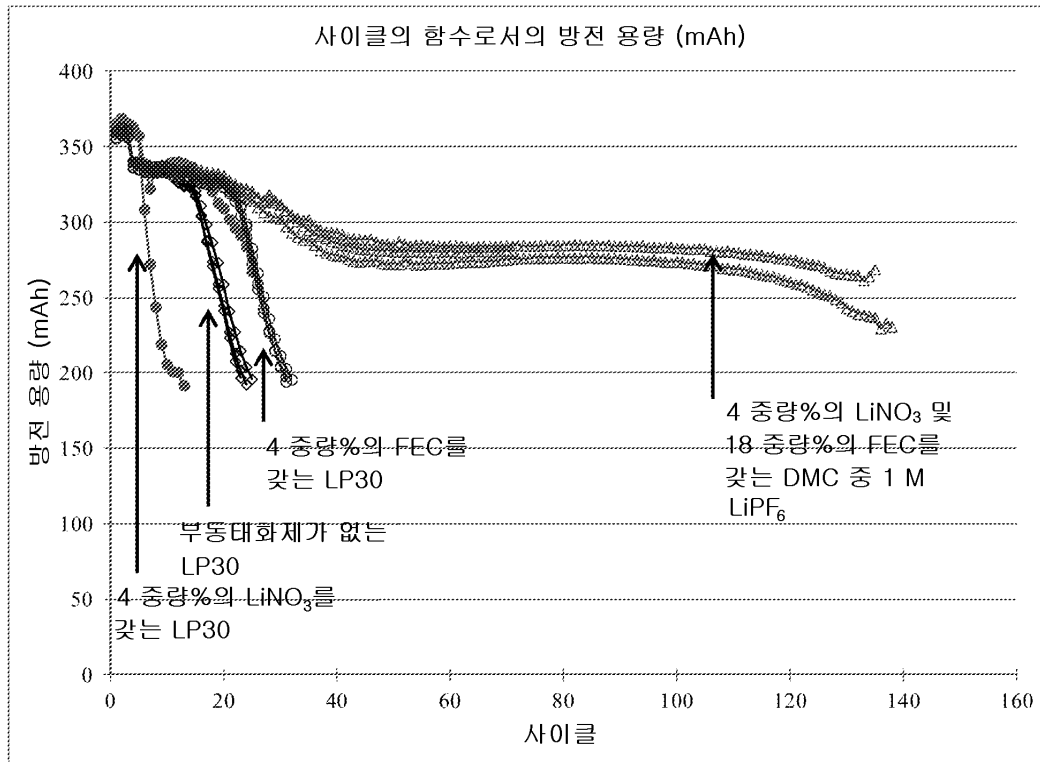
도면5b



도면5c



도면6



도면7

