



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128126
(43) 공개일자 2024년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027044(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년09월12일
심사청구일자 2024년08월13일
(62) 원출원 특허 10-2020-7010213
원출원일자(국제) 2018년09월12일
심사청구일자 2021년08월12일
(85) 번역문제출일자 2024년08월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/050770
(87) 국제공개번호 WO 2019/055580
국제공개일자 2019년03월21일
(30) 우선권주장
62/557,416 2017년09월12일 미국(US)
16/128,340 2018년09월11일 미국(US)

(71) 출원인
실라 나노테크놀로지스 인코포레이티드
미국 캘리포니아 앨러미다 마리너 스퀘어 루프 2470 (우: 94501)
(72) 발명자
유신, 글랩
미국 94501 캘리포니아 앨러미다 매리너 스퀘어 루프 2450
워드, 애슐리
미국 94501 캘리포니아 앨러미다 매리너 스퀘어 루프 2450
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

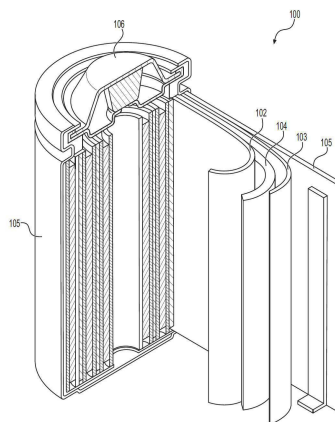
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 고용량, 마이크론-규모, 체적-변화 애노드 입자를 갖는 금속-이온 배터리 전지를 위한 전해질

(57) 요약

한 가지 구체예에서, 금속-이온 배터리 전지는 애노드 전극, 캐소드 전극, 분리막, 및 애노드 전극과 캐소드 전극을 이온적으로 커플링하는 전해질을 포함한다. 애노드 전극은 고용량 전극(예를 들어, 약 2 mAh/cm^2 내지 약 10 mAh/cm^2 의 범위)이다. 전해질은 용매 조성물을 포함하고, 이러한 용매 조성물은 용매 조성물의 약 10 vol. % 내지 약 80 vol. % 범위의 저-용점(LMP) 용매(들)뿐만 아니라 용매 조성물의 약 20 vol. % 내지 약 90 vol. % 범위의 일반-용점(RMP) 용매(들)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 전극 및 상기 캐소드 전극;

상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극을 전기적으로 분리하는 분리막(separator); 및

상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극을 이온적으로 커플링하는 전해질을 포함하는, 금속-이온 배터리 전지로서,

상기 애노드 전극이 약 2 mAh/cm^2 내지 약 10 mAh/cm^2 범위의 용량 로딩(capacity loading)을 갖고, (i) 약 0.2 마이크론 내지 약 20 마이크론 범위의 평균 입도를 갖고, (ii) 배터리 전지의 1회 이상의 충전-방전 사이클 동안 약 8 vol. % 내지 약 180 vol. % 범위의 체적 팽창을 나타내고, (iii) 약 550 mAh/g 내지 약 2200 mAh/g 범위의 비용량(specific capacity)을 나타내는 애노드 입자를 포함하고,

상기 전해질이 하나 이상의 금속-이온 염 및 용매 조성물을 포함하고, 상기 용매 조성물이

각각 약 -140°C 내지 약 -60°C 범위의 융점을 갖고, 상기 용매 조성물의 약 10 vol. % 내지 약 80 vol. % 범위인, 하나 이상의 저-융점 용매, 및

각각 약 -60°C 내지 약 -30°C 범위의 융점을 갖고, 상기 용매 조성물의 약 20 vol. % 내지 약 90 vol. % 범위인, 하나 이상의 일반-융점(regular-melting point) 용매를 포함하는, 금속-이온 배터리 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 저-융점 용매가 하나 이상의 인-포함 용매, 또는 하나 이상의 환형 또는 선형 에스테르, 또는 하나 이상의 환형 또는 선형 에테르, 또는 하나 이상의 불화 용매, 또는 하나 이상의 무수물, 또는 임의의 이들의 조합을 포함하는, 배터리 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 일반-융점 용매가 카보네이트, 설펜, 락톤, 인-포함 용매, 규소-포함 용매, 황-포함 용매, 에스테르, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 배터리 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 저-융점 용매가 전해질에서 용매 조성물의 약 20 vol. % 내지 약 60 vol. %의 범위인, 배터리 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 용매 조성물이 하나 이상의 기능성 첨가제를 추가로 포함하는, 배터리 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 하나 이상의 기능성 첨가제가 하나 이상의 전자 주개 물질(electron donating material) 또는 하나 이상의 전자 받개 물질(electron withdrawing material)을 포함하는, 배터리 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

하나 이상의 기능성 첨가제가 하나 이상의 전자 받개 물질을 포함하고,

하나 이상의 저-융점 용매 및/또는 하나 이상의 일반-융점 용매가 적어도 부분적으로 불화되는, 배터리 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 용매 조성물이 부가 용매 또는 용매 혼합물을 추가로 포함하는, 배터리 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 부가 용매 또는 용매 혼합물이 용매 조성물의 약 0 vol. % 내지 약 5 vol. %의 범위인, 배터리 전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 저-용점 용매 및/또는 하나 이상의 일반-용점 용매가 하나 이상의 이중 결합을 나타내는 하나 이상의 용매 분자를 포함하는, 배터리 전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 하나 이상의 용매 분자가 적어도 부분적으로 불화되고, 분자 당 하나 이상의 불소 원자를 포함하는, 배터리 전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 하나 이상의 저-용점 용매 및/또는 하나 이상의 일반-용점 용매가 개환 중합을 거치는 하나 이상의 용매 분자를 포함하는, 배터리 전지.

청구항 13

제1항에 있어서, 하나 이상의 저-용점 용매 및/또는 하나 이상의 일반-용점 용매가 (i) 하나 이상의 금속-이온 염과 조합하여 제1 전기화학적 안정성 윈도우(window)를 갖는 제1 용매, 및 (ii) 하나 이상의 금속-이온 염과 조합하여 제1 전기화학적 안정성 윈도우를 갖는 제2 용매를 포함하고, 상기 제1 전기화학적 안정성 윈도우가 상기 제2 전기화학적 안정성 윈도우보다 높은, 배터리 전지.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 및 제2 전기화학적 안정성 윈도우 간의 차이가 약 1 볼트 초과인, 배터리 전지.

청구항 15

제13항에 있어서, 제1 용매가 하나 이상의 저-용점 용매 중 하나 이상이고, 제2 용매가 하나 이상의 일반-용점 용매들 중 하나 이상인, 배터리 전지.

청구항 16

제1항에 있어서, 하나 이상의 금속-이온 염이 약 1.2M 내지 약 1.8M 범위의 농도로 전해질에 존재하는, 배터리 전지.

청구항 17

제1항에 있어서, 하나 이상의 금속-이온 염이 LiPF_6 또는 LiFSI 를 포함하는, 배터리 전지.

청구항 18

제1항에 있어서, 하나 이상의 금속-이온 염이 둘 이상의 금속-이온 염을 포함하는, 배터리 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 둘 이상의 금속-이온 염이 LiPF_6 및 LiFSI 를 포함하는, 배터리 전지.

청구항 20

제1항에 있어서, 전해질이 하나 이상의 추가 염을 추가로 포함하는, 배터리 전지.

청구항 21

제20항에 있어서, 하나 이상의 추가 염이 약 0.001M 내지 약 0.500M 범위의 농도로 전해질에 존재하는, 배터리 전지.

청구항 22

제20항에 있어서, 하나 이상의 추가 염이 Mg, K, Ca 또는 Na, 하나 이상의 희토류 금속, 또는 임의의 이들의 조합을 포함하는, 배터리 전지.

청구항 23

제1항에 있어서, 애노드 입자가 약 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 비표면적을 갖는, 배터리 전지.

청구항 24

제1항에 있어서,

애노드 입자가 변환형 활성 물질(conversion-type active material)을 포함하거나,

상기 애노드 입자가 합금형 활성 물질(alloying-type active material)을 포함하는, 배터리 전지.

청구항 25

제1항에 있어서, 애노드 전극 중 바인더의 양이 약 0.5 wt. % 내지 약 14 wt. %의 범위인, 배터리 전지.

청구항 26

제1항에 있어서, 애노드 전극에서 바인더가 전해질에 노출될 때 약 30 vol.% 미만까지 팽윤되는, 배터리 전지.

청구항 27

제1항에 있어서, 배터리 전지가 Li-이온 배터리 전지인, 배터리 전지.

청구항 28

제1항에 있어서, 캐소드 전극이 인터칼레이션형(intercalation-type)이고, 니켈(Ni) 또는 코발트(Co)를 포함하고, Li/Li+ 대비 약 4.2 V 내지 Li/Li+ 대비 약 5.1 V의 범위인 최고 충전 전위를 나타내는, 배터리 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 특허 출원은 발명의 명칭이 "Electrolyte for a Metal-Ion Battery Cell with High-Capacity, Micron-Scale, Volume-Changing Anode Particles"인 2018년 9월 11일자 출원된 미국 비-가출원 제16/128,340호 및 발명의 명칭이 "Improved Liquid Electrolytes for Cells with High-Capacity Anodes based on Micron-Scale Volume-Changing Particles"인 2017년 9월 12일자 출원된 미국 가출원 제62/557,416호의 우선권을 주장하고, 상기 출원들은 명시적으로 각각 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 분야

[0004] 본 개시내용은 일반적으로 에너지 저장 디바이스(energy storage device), 더욱 특히, 배터리 기술 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 배경

[0006] 부분적으로 상대적으로 높은 에너지 밀도, 상대적으로 높은 비에너지(specific energy), 경량 및 오랜 수명 잠재력으로 인해, 고급 재충전 가능한 배터리는 광범위한 가전 제품, 전기 자동차, 그리드 저장장치(grid

storage) 및 그 밖의 중요한 용도에 바람직하다.

[0007] 그러나, 배터리의 상업용 보급이 증가하고 있음에도 불구하고, 특히 저- 또는 무-방출, 하이브리드 전기 또는 완전 전기 차량, 가전 제품, 착용 가능한 디바이스, 에너지 효율적인 화물선 및 기관차, 드론, 우주 항공 애플리케이션 및 전력망에서의 적용을 위한 이러한 배터리의 추가 개발이 요구된다. 특히, 몇 가지 예를 들자면, 다양한 재충전 가능한 배터리, 예컨대, 재충전 가능한 Li 및 Li-이온 배터리, 재충전 가능한 Na 및 Na-이온 배터리, 재충전 가능한 K 및 K-이온 배터리, 재충전 가능한 Ca 및 Ca-이온 배터리, 및 재충전 가능한 Mg 및 Mg-이온 배터리에 대한 추가 개선이 요망된다.

[0008] 광범위한 전해질 조성은 Li 및 Li-이온 배터리 및 그 밖의 금속 및 금속-이온 배터리의 구성에 이용될 수 있다. 그러나, 개선된 전극 성능(예를 들어, 낮은 안정한 저항성, 높은 사이클링 안정성, 높은 속도 능력(high rate capability) 등)을 위해, 애노드와 캐소드 둘 모두에서 활성 입자의 특정 유형 및 특정 크기, 뿐만 아니라 특정 작동 조건(예를 들어, 온도, 충전 속도, 방전 속도, 전압 범위, 용량 이용률 등)에 대한 최적의 선택의 전해질이 개발될 필요가 있다. 많은 경우에, 전해질 성분 및 이들의 비율에 대한 선택은 단순하지 않고, 직관에 반대될 수 있다.

[0009] 특정 유형의 재충전 가능한 배터리에서, 전하 저장 애노드 물질은 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 8 내지 180 vol. %) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 5 내지 50 vol. %)를 나타내는 고용량 (나노)복합체 분말로서 생산될 수 있다. 이러한 전하-저장 애노드 입자의 서브셋은 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(예를 들어, 직경 또는 두께)를 갖는 애노드 입자를 포함한다. 이러한 부류의 전하-저장 입자는 확장 가능한 제조 및 높은 전지-수준의 에너지 밀도 및 다른 전극 성능 특성을 달성하는 데 큰 가능성을 제공한다. 불행히도, 이러한 입자는 비교적 새로운 것이고, 통상적인 전해질을 사용하는 전지에서 이들의 사용은 비교적 불량한 전지 성능 특징 및 제한된 사이클 안정성을 야기할 수 있다. 전지 성능은 고-용량 (나노)복합체 애노드 용량 로딩(capacity loading)(면적당 용량)이 적당해지는 경우(예를 들어, 2 내지 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$)에 특히 불량해질 수 있고, 면적당 용량이 높아지는 경우(예를 들어, 4 내지 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$)에 더욱 더 저하될 수 있다. 그러나, 더 높은 용량 로딩은 전지 에너지 밀도를 증가시키고, 전지 제조 비용을 절감하는 데 유리하다. 마찬가지로, 전지 성능은, 그러한 애노드의 공극률(예를 들어, 전극에서 (나노)복합체 활성 애노드 입자들 간의 간격에 의해 점유되고 전해질로 채워진 체적)이 적당히 작아지는 경우(예를 들어, 제1 충전-방전 사이클 이후 25 내지 35 vol. %) 저하될 수 있고, 애노드의 공극률이 작아지는 경우(예를 들어, 제1 충전-방전 사이클 이후 5 내지 25 vol. %) 또는 전극 중 바인더 및 전도성 첨가제의 양이 적당히 작아지는 경우(예를 들어, 5 내지 15 wt. %) 더 저하될 수 있고, 전극 중 바인더 및 전도성 첨가제의 양이 작아지는 경우(예를 들어, 0.5 내지 5 wt. %) 더 저하될 수 있다. 그러나, 더 높은 전극 밀도 및 더 낮은 바인더 및 전도성 첨가제 함량이 전지 에너지 밀도를 증가시키고 비용을 절감하는 데 유리하다. 더 낮은 바인더 함량은 또한 전지 속도 성능을 증가시키는 데 유리할 수 있다.

[0010] 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 8 내지 180 vol. %) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 5 내지 50 vol. %)를 나타내는 물질의 예는 소위 *변환형(conversion-type)* 활성 전극 물질(이는 소위 *화학 변환(chemical transformation)* 및 소위 "*참변환(true conversion)*" 하위-부류를 포함함), 및 소위 *합금형(allying-type)* 활성 전극 물질을 포함하는 (나노)복합체를 포함한다. 금속-이온 배터리(예컨대, Li-이온 배터리)의 경우, 이러한 *변환형* 활성 전극 물질의 예는 금속 불화물(예컨대, 불화리튬, 불화철, 불화구리, 불화비스무트, 이들의 혼합물 및 합금 등), 금속 염화물, 금속 요오드화물, 금속 불화물, 금속 칼코게나이드(예컨대, 황화리튬 및 그 밖의 금속 황화물을 포함하는, 황화물), 황, 셀레늄, 금속 산화물(산화리튬 및 산화규소를 포함하지만, 이로 제한되지 않음), 금속 질화물, 금속 인화물(인화리튬 포함), 금속 수소화물 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 금속-이온 배터리(예컨대, Li-이온 배터리)의 경우에, 이러한 *합금형* 전극 물질의 예는 규소, 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 갈륨, 비소, 인, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 납, 비스무트, 이들의 합금 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 이러한 물질은 전형적으로 상업용 금속-이온(예를 들어, Li-이온) 배터리에 흔히 사용되는 소위 인터칼레이션(*intercalation*)형 전극보다 더 높은 중량(*gravimetric*) 및 체적 용량을 제공한다. 합금형 전극 물질은 Li-이온 배터리용 특정 고-용량 애노드에서 사용하는 데 특히 유리하다. 규소-기반 합금형 애노드가 그러한 적용에 특히 매력적일 수 있다.

[0011] 따라서, 개선된 배터리, 구성요소, 및 그 밖의 관련된 물질 및 제조 공정이 여전히 필요하다.

발명의 내용

[0012] 요약

[0013] 본원에서 개시되는 구체예는 개선된 배터리, 구성요소 및 그 밖의 관련된 물질 및 제조 공정을 제공함으로써 상기 언급된 요구를 해결한다.

[0014] 예로서, 금속-이온 배터리 전지는 애노드 전극 및 캐소드 전극을 포함하고, 여기서 애노드 전극은 약 2 mAh/cm^2 내지 약 10 mAh/cm^2 범위의 용량 로딩을 갖고, (i) 약 0.2 마이크론 내지 약 20 마이크론 범위의 평균 입도를 갖고, (ii) 배터리 전지의 1회 이상의 충전-방전 사이클 동안 약 8 vol. % 내지 약 180 vol. % 범위의 체적 팽창을 나타내고, (iii) 약 550 mAh/g 내지 약 2200 mAh/g 범위의 비용량(specific capacity)을 나타내는 애노드 입자를 포함한다. 금속-이온 배터리 전지는 애노드 전극과 캐소드 전극을 전기적으로 분리하는 분리막(separator) 및 애노드 전극과 캐소드 전극을 이온적으로 커플링하는 전해질을 추가로 포함하고, 여기서 전해질은 하나 이상의 금속-이온 염 및 용매 조성물을 포함한다. 용매 조성물은, 각각 약 -140°C 내지 약 -60°C 범위의 융점을 갖고 용매 조성물의 약 10 vol. % 내지 약 80 vol. % 범위인, 하나 이상의 저-융점 용매; 및 각각 약 -60°C 내지 약 $+30^\circ\text{C}$ 범위의 융점을 갖고 용매 조성물의 약 20 vol. % 내지 약 90 vol. % 범위인, 하나 이상의 일반-융점(regular-melting point) 용매를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 첨부된 도면은 개시내용의 구체예의 설명을 돕기 위해 제시된 것이며, 단지 구체예의 예시를 위해 제공되는 것이지 한정하기 위한 것은 아니다. 문맥에 의해 달리 언급되거나 암시되지 않는 한, 도면의 상이한 해칭(hatching), 음영 및/또는 채움 패턴은 상이한 구성요소, 엘리먼트, 특징들 등 간의 대조를 이끌어 내기 위한 것일 뿐 특정 물질, 색상, 또는 사용된 특정 패턴에 대해 본 개시내용의 외부에서 정의될 수 있는 다른 특성들의 사용을 전달하는 것을 의미하지 않는다.

도 1은 본원에 기재된 구성요소, 물질, 방법 및 그 밖의 기술이 구현될 수 있는 예시적인 Li-이온 배터리를 예시한 것이다.

도 2는 적합한 전해질 구성요소의 선택된 예를 예시한 것이다.

도 3a 내지 3b, 4a 내지 4b, 5, 6, 및 7a 내지 7c는 고용량 및 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화를 나타내는 (나노)복합체 애노드를 갖는 완전 전지(full cell)의 성능 특징에 대한 예시적인 전해질 조성의 영향을 예시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**[0016] 상세한 설명**

[0017] 본 발명의 양태는 본 발명의 특정 구체예에 대한 하기 설명 및 관련 도면에서 기술된다. 용어 "본 발명의 구체예"는 본 발명의 모든 구체예가 논의된 특징, 이점, 공정 또는 작동 모드를 포함할 것을 요구하지 않으며, 대안의 구체예가 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 고안될 수 있다. 추가로, 본 발명의 잘 알려진 요소들은 상세히 기술되지 않을 수 있거나, 보다 관련 있는 다른 세부 사항들을 모호하게 하지 않도록 생략될 수 있다.

[0018] 본 발명의 임의의 구체예에 대한 본원에 기재된 임의의 수치 범위는 관련된 수치 범위의 상한치 및 하한치를 규정할 뿐만 아니라, 상한치 및 하한치가 특정화되는 정밀도와 일치하는 단위 또는 증분에서 그러한 범위 내의 각각 별개의 값의 암시적인 개시로 의도된다. 예를 들어, 7 nm 내지 20 nm의 수직 거리 범위(즉, 한 자리수의 단위 또는 증분의 정밀도)는, 한자리수의 단위 또는 증분에서 사이 수 8 내지 19가 분명히 개시된 것처럼, 일련의 [7, 8, 9, 10, ..., 19, 20]을 포괄한다(nm). 또 다른 예에서, 약 -120°C 내지 약 -60°C 의 온도 범위는, 증분 범위에서 -120°C 내지 -60°C 의 사이 수($^\circ\text{C}$)가 분명히 개시된 것처럼, 약 -120°C 내지 약 -119°C , 약 -119°C 내지 약 -118°C , ..., 약 -61°C 내지 약 -60°C 의 일련의 온도 범위를 포괄한다($^\circ\text{C}$). 추가의 또 다른 예에서, 30.92% 내지 47.44% 범위의 수치 백분율 범위(즉, 소수점 두자리수의 단위 또는 증분의 정밀도)는, 소수점 두자리수의 단위 또는 증분에서 30.92 내지 47.44의 사이 수가 분명히 개시된 것처럼, 일련의 [30.92, 30.93, 30.94, ..., 47.43, 47.44]를 포괄한다(%). 그러므로, 임의의 개시된 수치 범위에 의해 포괄되는 임의의 사이 수는 그러한 사이 수가 분명히 개시된 것처럼 해석되는 것으로 의도되며, 임의의 그러한 사이 수는 이에 의해 더 넓은 범위 내에 속하는 하위-범위의 이들 자체의 상한치 및/또는 하한치를 구성할 수 있다. 각각의 하위-범위(예를 들어, 상한치 및/또는 하한치로서 더 넓은 범위로부터의 적어도 하나의 사이 수를 포함하는 각각의 범위)는 이에 의해

키기 위해 캐스팅된 전극을 건조시킴으로써 생산된다.

- [0026] Li-이온 배터리에 사용되는 통상적인 캐소드 물질은 인터칼레이션형이다. 금속 이온은 배터리의 충전 또는 방전 중에 그러한 물질의 틈새 위치(interstitial position)로 인터칼레이션되어 점유한다. 이러한 캐소드는 전극에 사용될 때 작거나 매우 작은 체적 변화를 겪는다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 및 카복시메틸 셀룰로스(CMC)가 이러한 전극에 사용되는 두 개의 가장 일반적인 바인더이다. 카본 블랙은 이러한 전극에서 사용되는 가장 일반적인 전도성 첨가제이다. 그러나, 이러한 애노드는 비교적 작은 중량 및 체적 용량(전형적으로, 그라파이트- 또는 경질 탄소-기반 애노드의 경우에 370 mAh/g 미만의 재충전 가능한 비용량, 및 집전체 호일의 체적을 고려하지 않은 전극 수준에서 600 mAh/cm³ 미만의 재충전 가능한 체적 용량)을 나타낸다.
- [0027] Li-이온 배터리에서 사용하기 위한 합금형 애노드 물질은 인터칼레이션형 애노드와 비교하여 보다 높은 중량 및 체적 용량을 제공한다. 예를 들어, 규소(Si)는 인터칼레이션형 그라파이트(또는 그라파이트-유사) 애노드와 비교하여 대략 10배 더 높은 중량 용량 및 대략 3배 더 높은 체적 용량을 제공한다. 그러나, Si는 Li 삽입 동안 유의한 체적 팽창을 겪고(대략 300 vol. % 까지), 이에 따라 Si-포함 애노드의 두께 변화 및 기계적 결함을 유발할 수 있다. 또한, Si(및 Si의 리튬화 동안 형성될 수 있는 일부 Li-Si 합금 화합물)는 비교적 낮은 전기 전도도 및 비교적 낮은 이온(Li-이온) 전도도를 겪는다. Si의 전기 및 이온 전도도가 그라파이트보다 더 낮다. (나노)복합체 Si-포함 입자(Si-C 복합체, Si-금속 복합체, Si-폴리머 복합체, Si-세라믹 복합체, 나노구조화된 Si, 탄소, 폴리머, 세라믹 및 금속의 다양한 조합을 포함하는 복합체 또는 다양한 모양 및 형태의 나노구조 Si 또는 나노구조 또는 나노-크기 Si 입자를 포함하는 다른 유형의 다공성 복합체를 포함하지만, 이로 제한되지 않음)의 형성은 Li-이온 삽입 및 추출 동안 체적 변화를 감소시킬 수 있는데, 이는 결과적으로 재충전 가능한 Li-이온 전지의 보다 우수한 사이클 안정성을 유도할 수 있다.
- [0028] Si-포함 나노복합체 애노드 외에, 합금형 활성 물질을 포함하는 이러한 나노복합체 애노드의 다른 예는 게르마늄, 안티몬, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 갈륨, 비소, 인, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 납, 비스무트, 이들의 합금 등을 포함하는 것들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0029] 합금형 활성 물질을 포함하는 (나노)복합체 애노드 외에, 고용량 (나노)복합체 애노드의 다른 적합한 유형은 금속 산화물(산화규소, 산화리튬 등), 금속 질화물, 금속 인화물(인화리튬 포함), 금속 수소화물 등을 포함할 수 있다.
- [0030] 특히, 고용량 (나노)복합체 애노드 분말은 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 180 vol. %)를 나타내고, 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %) 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크론 범위(일부 적용의 경우, 더욱 바람직하게는 대략 0.4 내지 대략 20 마이크론)의 평균 크기를 나타내는, 고용량 (나노)복합체 애노드 분말은 제조 능력 및 성능 특징 면에서 배터리 적용에 특히 매력적일 수 있다. 적당한(예를 들어, 2 내지 4 mAh/cm²) 내지 높은(예를 들어, 4 내지 10 mAh/cm²) 전극 면적당 용량 로딩을 갖는 전극이 또한 전지에서 사용하기에 특히 매력적이다. 일부 설계에서, 이러한 복합체 입자의 거의-구형(타원형) 모양은 추가로 전극의 속도 성능 및 체적 용량을 증가시키는 데 매우 매력적일 수 있다. 그러나, 나노복합체 애노드 물질뿐만 아니라 전극 포물레이션을 포함하는 이러한 합금형 또는 변환형 활성 물질의 형성 및 사용으로 달성될 수 있는 일부 개선에도 불구하고, 전지 성능 특징의 상당한 추가 개선은 통상적인 최신 기술에 의해 알려지거나 나타나는 것을 넘어서 전해질(예를 들어, 액체 전해질)의 개선된 조성물 및 제조로 달성될 수 있다. 불행히도, 고용량 (나노)복합체 애노드 및 캐소드 분말은 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 180 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %), 약 0.2 내지 약 40 마이크론 범위의 평균 크기, 및 비교적 낮은 밀도(예를 들어, 약 0.5 내지 3.8 g/cc)를 나타내는, 고용량 (나노)복합체 애노드 및 캐소드 분말은 비교적 신기한 것이고, 이들의 성능 특징 및 제한된 사이클 안정성은 전형적으로, 특히 애노드 면적당 용량 로딩이 적당한 경우(예를 들어, 약 2 내지 약 4 mAh/cm²) 비교적 불량하고, 높은 경우(예를 들어, 약 4 내지 약 10 mAh/cm²)인 경우 더욱 더 불량하다. 그러나, 더 높은 용량 로딩은 전지 에너지 밀도를 증가시키고, 전지 제조 비용을 감소시키는 데 유리하다. 마찬가지로, 전지 성능은, 그러한 애노드의 공극률(전극에서 (나노)복합체 활성 애노드 입자들 간의 간격에 의해 점유되고 전해질로 채워진 체적)이 적당히 작아지는 경우(예를 들어, 약 25 내지 약 35 vol. %) 저하될 수 있고, 이러한 공극률이 작아지거나(예를 들어, 약 5 내지 25 vol. %) 전극 중 바인더 및 전도성 첨가제의 양이 적당히 적은 경우(예를 들어, 총 약 6 내지 약 15 wt. %) 더 저하될 수 있고, 이

러한 양이 적어지는 경우(예를 들어, 총 약 0.5 내지 약 5 wt. %) 더 저하될 수 있다. 그러나, 더 높은 전극 밀도 및 더 낮은 바인더 함량이 특정 적용에서 전지 에너지 밀도를 증가시키고 비용을 절감하는 데 유리하다. 더 낮은 바인더 함량은 또한 전지 속도 성능(cell rate performance)을 증가시키는 데 유리할 수 있다. 더 큰 체적 변화는 일부 설계에서 낮은 성능을 초래할 수 있는데, 이는 애노드 상에 형성되는 고체 전해질 상간(solid electrolyte interphase: SEI)에서 손상, 전극 내 전극 입자의 불균일 리튬화 및 탈리튬화 및 기타 요인과 관련이 있을 수 있다.

[0031] 놀랍게도, 본 발명자들은 나노-크기의(예를 들어, 약 1 nm 내지 약 200 nm 범위) 변환형 애노드 물질 및 변환형 캐소드 물질 또는 나노-크기의(전형적으로 1 nm 내지 200 nm 범위) 합금형 애노드 물질에 대한 개선된 성능을 나타내는 전해질 뿐만 아니라 인터칼레이션형 애노드 및 캐소드 전극(다양한 입도의)에 대해 잘 작용하는 전해질 조성이 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 180 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %), 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기를 나타내는 고용량 (나노)복합체 애노드 입자(예를 들어, 분말)를 포함하는 전지에서 잘 수행되지 않는다는 것을 발견하였다. 게다가, 통상적인 나노-크기의(예를 들어, 약 1 nm 내지 약 200 nm 범위) 합금형 애노드를 갖는 전지에서 전형적으로 잘 수행되지 않는 전해질은 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 180 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %) 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기를 나타내는, 고용량 (나노)복합체 애노드 입자(예를 들어, 분말)를 포함하는 전지에서 두드러지게 더 잘 수행되는 것으로 밝혀졌다. 합금형 애노드 물질을 포함하는 그러한 (나노)복합체 애노드로의 달리 개선된 전지 성능에 대한 전해질 조성에서의 변화 영향은 특정 적용해서 특히 강한 것으로 밝혀졌다. 특히, 대략 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 대략 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 비표면적을 갖는 그러한 애노드 분말의 하위 부류의 개선된 성능에 대하여 전해질 조성을 확인하는 것은 우수한 안정성, 우수한 에너지 밀도, 및 다른 성능 특징의 조합을 달성하는 데 있어서 특히 가치 있고 영향력 있는 것으로 밝혀졌다. 예에서, 규소(Si)를 포함하는 그러한 애노드 물질의 경우, 대략 600 mAh/g 내지 대략 2200 mAh/g 또는 대략 2600 mAh/g 범위((나노)복합체 입자, 바인더 및 전도성 첨가제의 합한 총 질량으로 표준화됨)의 중량 용량을 갖는 (나노)복합체 전극은 그러한 애노드와 개시된 전해질 조성의 조합이 전지가 우수한 안정성, 우수한 에너지 밀도, 우수한 속도 성능, 및 다른 중요하고 요망되는 성능 특징의 매력적인 조합을 달성하는 것을 가능하게 했기 때문에 특히 가치 있었다.

[0032] 본 개시내용의 하나 이상의 구체예는 사이클링 동안 특정 체적 변화(예를 들어, 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 160 또는 약 180 vol. %) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %)), 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 입도 및 넓은 범위의 배터리에 대해 대략 0.5 내지 대략 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 비표면적을 겪는 나노복합체 애노드 물질(예를 들어, 변환형 및 합금형 활성 물질을 포함하는 물질)을 포함하는 다양한 유형의 전지로 상기 논의된 일부 난제를 극복한다. 하나 이상의 구체예에 따르면, 실질적으로 더욱 안정한 전지는 적당한(예를 들어, 약 2 내지 약 4 mAh/cm^2) 및 높은(예를 들어, 약 4 내지 약 10 mAh/cm^2) 용량 로딩, 높은 패킹 밀도(제1 충전-방전 사이클 후 약 5 내지 약 35 vol. % 범위에서 전해질로 채워진 전극 공극률) 및 비교적 낮은 바인더 함량(예를 들어, 약 0.5 내지 약 14 wt. %)의 그러한 전극으로 포물레이션될 수 있다.

[0033] Li-이온 배터리에 사용되는 통상적인 캐소드 물질은 인터칼레이션형이고, 흔히 결정질이다. 그러한 캐소드는 전형적으로 Li/Li⁺ 대비 대략 4.3 V 미만의 최고 충전 전위, 약 190 mAh/g 미만의 중량 용량(활성 물질 질량 기준) 및 약 800 mAh/cm^3 미만의 체적 용량(집전체 호일에 의해 점유되는 체적을 계수하지 않은 전극의 체적 기준)을 나타낸다. 주어진 애노드의 경우, Li-이온 배터리에서 더 높은 에너지 밀도는 고-전압 캐소드(Li/Li⁺ 대비 대략 4.35 V 내지 Li/Li⁺ 대비 대략 5.1 V의 최고 충전 전위를 갖는 캐소드)를 사용함으로써 또는 소위 변환형 캐소드 물질(이들의 조성에 F 또는 S를 포함하는 것들을 포함하지만, 이로 제한되지 않음)을 사용함으로써 달성될 수 있다. 일부 고-전압 인터칼레이션형 캐소드는 니켈(Ni)을 포함할 수 있다. 일부 고-전압 인터칼레이션형 캐소드는 망간(Mn)을 포함할 수 있다. 일부 고-전압 인터칼레이션형 캐소드는 코발트(Co)를 포함할 수 있다. 일부 설계에서, 고-전압 인터칼레이션형 캐소드 입자는 이들의 구조 또는 표면 층에 불소(F)를 포함할 수 있다. 일부 고-전압 인터칼레이션형 캐소드는 인(P)을 포함할 수 있다. 그러한 유형의 더 높은 에너지 밀도 캐소드와 고용량(예를 들어, Si 기반) 애노드의 조합은 높은 전지-수준 에너지 밀도를 야기할 수 있다. 불행히도, 그러한 전지의 사이클 안정성 및 다른 성능 특징은, 적어도 통상적인 전해질과 조합하여 사용될 때, 일부 적용에 충분하지 않을 수 있다.

[0034] 따라서, 본 개시내용의 하나 이상의 구체예는 고전압 인터칼레이션 캐소드(Li/Li⁺ 대비 약 4.2 V 내지 약 4.5 V, 및 일부 경우에 Li/Li⁺ 대비 약 4.5 V 내지 Li/Li⁺ 대비 약 5.1 V 범위의 최고 충전 전위를 갖는 캐소드)와 고용량 적당한 체적 변화 애노드의 하위부류(예를 들어, 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 160 또는 약 180 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %)), 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로 범위의 평균 크기(예를 들어, 평균 직경) 및 복합체 전극 입자의 질량으로 표준화되는 대략 0.5 내지 대략 50 m²/g 범위의 비표면적, 및 Si-포함 애노드의 경우에, 대략 550 내지 대략 2200 mAh/g 또는 대략 2700 mAh/g 범위(복합체 애노드 입자, 전도성 첨가제 및 바인더의 총 질량으로 표준화하는 경우) 또는 대략 650 내지 대략 2200 mAh/g 또는 대략 2900 mAh/g 범위(복합체 애노드 입자만의 질량으로 표준화하는 경우)의 비용량을 나타내는, (나노)복합체 애노드 분말을 포함하는 애노드)의 조합의 경우에 잘 작용하는 전해질 조성에 관한 것이다. 적어도 하나의 구체예에서, 특정 전해질 조성은 최고 캐소드 전하 전위의 값을 기준으로 선택될 수 있다.

[0035] 높은 비용량 및 높은 중량 용량 변환형 캐소드 물질의 예는 불화물, 염화물, 황화물, 셀렌화물 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예를 들어, 플루오라이드-기반 캐소드는 일부 경우에 300 mAh/g(전극 수준에서 1200 mAh/cm³ 초과)를 초과하는 이들의 매우 높은 용량으로 인해 뛰어난 기술적 잠재력을 제공할 수 있다. 예를 들어, Li-비함유 상태에서, FeF₃는 712 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고, FeF₂는 571 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; MnF₃는 719 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; CuF₂는 528 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; NiF₂는 554 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; PbF₂는 219 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; BiF₃는 302 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; BiF₅는 441 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; SnF₂는 342 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; SnF₄는 551 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; SbF₃는 450 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; SbF₅는 618 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; CdF₂는 356 mAh/g의 이론적 비용량을 제공하고; ZnF₂는 519 mAh/g의 이론적 비용량을 제공한다. AgF 및 AgF₂는 또한 이론적 비용량을 제공하고, 추가로 매우 높은 리튬화 가능성을 나타낸다. 불화물의 혼합물(예를 들어, 합금의 형태로)은 혼합물 규칙에 따라 대략적으로 산출된 이론적 용량을 제공할 수 있다. 혼합된 금속 불화물의 사용은 때때로 유리할 수 있다(예를 들어, 더 높은 속도, 더 낮은 저항, 더 높은 실제 용량, 또는 더 긴 안정성을 제공할 수 있다). 금속과 혼합된 금속 불화물의 사용은 또한 때때로 유리할 수 있다(예를 들어, 더 높은 속도, 더 낮은 저항, 더 높은 실제 용량, 또는 더 긴 안정성을 제공할 수 있다). 완전 리튬화된 상태에서, 금속 불화물은 금속 및 LiF 클러스터(또는 나노입자)의 혼합물을 포함하는 복합체로 변환된다. 변환형 금속 불화물 캐소드의 전체 가역적 반응의 예는 CuF₂-기반 캐소드의 경우 $2\text{Li} + \text{CuF}_2 \leftrightarrow 2\text{LiF} + \text{Cu}$ 또는 FeF₃-기반 캐소드의 경우 $3\text{Li} + \text{FeF}_3 \leftrightarrow 3\text{LiF} + \text{Fe}$ 를 포함할 수 있다. 금속 불화물-기반 캐소드는 Li-비함유 또는 부분적으로 리튬화되거나 완전히 리튬화된 상태 모두로 제조될 수 있음이 이해될 수 있다. 유망한 변환형 캐소드(또는, 일부 경우에, 애노드) 물질의 또 다른 예는 황(S)(Li-비함유 상태에서) 또는 황화리튬(Li₂S, 완전히 리튬화된 상태에서)이다. 사이클링 동안 활성 물질의 용해를 감소하거나, 전기 전도성을 개선시키거나, S/Li₂S 전극의 기계적 안정성을 개선시키기 위해, 다공성 S, Li₂S, 다공성 S-C 복합체, Li₂S-C 복합체, 다공성 S-폴리머 복합체, 또는 S 또는 Li₂S, 또는 이 둘 모두를 포함하는 다른 복합체의 형성이 이용될 수 있다.

[0036] 일부 설계에서, 상이한 전해질 조성은 동일한 애노드(예를 들어, Si-포함 나노복합체 애노드) 및 상이한 캐소드(인터칼레이션형, 고전압 인터칼레이션형, S를 포함하는 변환형, F를 포함하는 변환형 등)를 포함하는 전지에 대하여 가장 유리한 성능을 제공할 수 있음을 주지하라.

[0037] 불행히도, Li-이온 배터리에 사용되는 다수의 변환형 전극은 성능 제한으로 어려움을 겪는다. (나노)복합체의 형성은 이러한 제한을 적어도 부분적으로 극복할 수 있다. 예를 들어, 특정 (나노)복합체는 감소된 전압 이력(voltage hysteresis), 개선된 용량 이용률, 개선된 속도 성능, 개선된 기계적 및 때때로 개선된 전기 화학적 안정성, 감소된 체적 변화 또는 그 밖의 긍정적인 특성을 제공할 수 있다. 그러한 복합체 캐소드 물질의 예는 LiF-Cu-Fe-C 나노복합체, LiF-Cu-Fe-Ag-C 나노복합체, LiF-Cu-Fe-Ti-C 나노복합체, LiF-Cu-Fe-Mn-C 나노복합체, FeF₂-C 나노복합체, FeF₃-C 나노복합체, CuF₂-C 나노복합체, CuF₂-C-AlF₃ 나노복합체, CuF₂-C-Al₂O₃ 나노복합체, LiF-Cu-C 나노복합체, LiF-Cu-C-폴리머 나노복합체, LiF-Cu-또 다른 금속-C-폴리머 나노복합체, LiF-Cu-또 다른 금속 산화물-C-폴리머 나노복합체, LiF-Cu-또 다른 금속 불화물-C-폴리머 나노복합체, LiF-

Cu-금속-폴리머 나노복합체, 및 LiF, FeF₃, FeF₂, MnF₃, CuF₂, NiF₂, PbF₂, BiF₃, BiF₅, CoF₂, SnF₂, SnF₄, SbF₃, SbF₅, CdF₂, ZnF₂, AgF, AlF₃, AgF₂ 또는 다른 금속 불화물을 포함하는 다수의 다른 다공성 나노복합체 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 그러한 복합체는 또한 산화물 및 옥시플루오라이드를 포함할 수 있고, 전도성(대부분 sp²-결합된) 탄소를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 금속 불화물 나노입자는 다공성 탄소의 공극 내로(예를 들어, 활성 탄소 입자의 공극 내로) 침투되어, 다른 관련된 조성 중에서, 이들 금속-불화물-C 또는 혼합된 금속-LiF-또 다른 금속 산화물 또는 금속 불화물-C 나노복합체를 형성할 수 있다. 특히, 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은(캐소드에 대해) 체적 변화(예를 들어, 약 5 내지 약 100 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %) 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(예를 들어, 구형 입자의 경우에 직경, 또는 평평하거나 입자의 경우에 두께, 또는 무작위-모양 입자의 경우에 평균 치수)를 나타내는, 고-용량 (나노)복합체 캐소드 입자(예를 들어, 분말)는 제조 능력 및 성능 특징 면에서 배터리 적용에 특히 매력적일 수 있다. 일부 설계에서, 복합체 캐소드 입자의 거의-구형(타원형) 모양은 추가로 전극의 속도 성능 및 체적 용량을 최적화시키는 데 매우 매력적이다. 그러나, 이러한 변환형 나노복합체 캐소드 물질의 형성 및 이용 및 전극 최적화로 달성될 수 있는 일부 개선에도 불구하고, 전지 성능 특징에서 추가 개선이 통상적인 최신 기술에 의해 알려지거나 나타나는 것을 넘어서 전해질의 개선된 조성물 및 제조로 달성될 수 있다.

[0038] 따라서, 본 개시내용의 하나 이상의 구체예는 (i) 제1 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 5 내지 약 50 vol. %) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 작은-내지-적당한 체적 변화(예를 들어, 약 3 내지 약 40 vol. %) 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(예를 들어, 구형 입자의 경우에 직경)를 나타내는, 고용량 변환형 (나노)복합체 캐소드 물질과 (ii) 고용량 적당 체적 변화 충전 애노드의 하위부류, 즉, 예를 들어, 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 160 또는 약 180 vol. %), 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %), 약 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(예를 들어, 평균 직경) 및 활성 전극 입자의 질량으로 표준화되는 약 0.5 내지 대략 50 m²/g 범위의 비표면적, 및 Si-포함 애노드의 경우에, 약 550 내지 약 2200 mAh/g 또는 약 2700 mAh/g 범위(복합체 애노드 입자, 전도성 첨가제 및 바인더의 총 질량으로 표준화하는 경우) 또는 약 650 내지 약 2200 mAh/g 또는 약 2900 mAh/g 범위(복합체 애노드 입자만의 질량으로 표준화하는 경우)의 비용량을 나타내는, (나노)복합체 애노드 분말을 포함하는 애노드)의 조합의 경우에 잘 작용하는 전해질 조성에 관한 것이다.

[0039] 본 발명자들은 사이클링 동안 특정 체적 변화(제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 180 vol. %의 증가 또는 약 8 내지 약 70 vol. %의 감소) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %)), 및 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(예컨대, 다수의 다른 것들 중에서, Si-기반 나노복합체 애노드 분말)을 겪는 고용량 나노복합체 입자 또는 분말(변환형 또는 합금형 활성 물질 포함)을 기반으로 한 전극을 포함하는 전지가 상당히 개선된 성능(특히, 고용량 로딩에 대해)을 제공하는 전해질의 특정 조성으로부터 유리할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0040] 예를 들어, (i) 사이클링 동안 고용량 나노복합체 입자의 연속적인 체적 변화는 (ii) 전극 작동 전위에서 전기 전도성 전극 표면 상의 전해질 분해(예를 들어, Si-기반 애노드의 경우에 대부분의 전기화학적 전해질 감소)와 함께 나노복합체 입자 표면 상의 고체 전해질 상간(SEI) 층의 연속적인(비교적 느릴지라도) 성장 및 전지 용량의 비가역적 손실 생성을 야기할 수 있다.

[0041] 전해질에서 바인더의 팽윤은 바인더 조성에만 좌우되지 않고, 또한 전해질 조성에 좌우될 수 있다. 게다가, 그러한 팽윤(및 생성된 성능 감소)은 흔히 전해질에 대한 바인더의 노출 시에 탄성 모듈러스의 감소와 상관관계가 있다. 이러한 의미에서, 특정 전해질에서 모듈러스의 감소가 작을수록 바인더-결합된 (나노)복합체 활성 입자/전도성 첨가제 계면은 더 안정해진다. 바인더 모듈러스가 15 내지 20% 넘게 감소하면 성능이 현저하게 저하될 수 있다. 예에서, 바인더 모듈러스가 2배(2x) 감소하면 상당한 성능 저하가 초래될 수 있다. 추가 예에서, 모듈러스가 5배 이상(예를 들어, 5x-500x) 감소하면, 매우 상당한 성능 감소가 초래될 수 있다. 따라서, 상당한 바인더 팽윤을 유발하지 않는 전해질 조성을 선택하는 것이 특정 적용에서 매우 우선될 수 있다. 일부 예에서, 전해질에 노출될 때 바인더 모듈러스를 약 30 vol. % 미만(더욱 바람직하게는 10 vol. % 미만)으로 감소시키는 전해질 조성을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 하나 초과와 바인더 조성물을 포함하는 애노드에서, 적어도 하나의 바인더가 전해질에 노출될 때 모듈러스를 약 30 vol. % 미만(더욱 바람직하게는 10 vol. % 미만) 감소시키지 않는 전해질 조성을 선택하는 것이 바람직할 수 있다.

[0042]

하기 전해질 조성은 사이클링 동안 특정 체적 변화(제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화(예를 들어, 약 8 내지 약 160 또는 약 180 vol. % 증가 또는 약 8 내지 약 70 vol. % 감소) 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화(예를 들어, 약 4 내지 약 50 vol. %)), 대략 0.2 내지 대략 40 마이크로미터 범위의 평균 크기(일부 적용에서, 더욱 바람직하게는 대략 0.4 내지 대략 20 마이크로미터), 및 약 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 비표면적을 겪는 고용량 나노복합체 전극 분말(변환형 또는 합금형 활성 물질을 포함하는)을 갖는 Li 및 Li-이온 전지에서 사용하기에 이로울 수 있다. 이러한 전해질은 하나 이상의 다음 성분들 (a) 저-용점(LMP) 용매 또는 용매 혼합물; (b) 일반 용점(RMP) 용매 또는 용매 혼합물; (c) 부가(ADD) 용매 또는 용매 혼합물(예를 들어, 애노드 전해질 상간 특성을 개선하거나, 캐소드 전해질 상간 특성을 개선하거나, Li 염을 안정화시키거나, 다른 유용한 기능을 제공하기 위해 첨가됨); (d) 주요(MN) Li 염 또는 Li 염 혼합물; (e) 부가(ADD) 염 또는 염 혼합물(반드시 Li-기반은 아님)(예를 들어, 애노드 전해질 상간 특성을 개선하거나, 캐소드 전해질 상간 특성을 개선하거나, Li 염을 안정화시키거나, 다른 유용한 기능을 제공하기 위해 첨가됨); (f) 기타 기능성 첨가제(OFADD)(예를 들어, 전지 안전성을 향상시키기 위해 첨가됨)를 포함할 수 있고, 여기서 LMP 용매 또는 LMP 용매 혼합물은 바람직하게는 전해질 중의 모든 용매의 부피의 약 10 내지 약 95 vol. %에 기여할 수 있고(더욱 바람직하게는, 일부 설계에서, LMP 용매 또는 LMP 용매 혼합물은 전해질 중의 모든 용매의 부피의 약 10 내지 약 80 vol. %에 기여할 수 있고; 예를 들어, 고용량 나노구조화된 애노드를 갖는 전지의 경우, LMP 용매의 더 유리한 부피 분율은 약 20 vol. % 내지 약 60 vol. %의 범위일 수 있음); RMP 용매 또는 RMP 용매 혼합물은 바람직하게는 전해질 중의 모든 용매의 부피의 약 5 내지 약 90 vol. %에 기여할 수 있고(더욱 바람직하게는, 일부 설계에서, RMP 용매 또는 RMP 용매 혼합물은 전해질 중의 모든 용매의 부피의 약 20 내지 약 90 vol. %의 부피에 기여할 수 있음); ADD 용매 또는 용매 혼합물은 바람직하게는 전해질 중의 모든 용매의 부피의 약 0 내지 약 6 vol. %에 기여할 수 있다. 특정 적용에 대한 LMP, RMP 및 ADD 용매 또는 용매 혼합물의 최적의 체적 분율의 특정 값은 주어진 적용에서 전지에 요망되는 전지 작동 전위, 전지 작동(또는 전지 저장) 온도 및 충전 및 방전 속도에 좌우될 수 있다. LMP 용매(들) 또는 공용매(들)에 적합한 에스테르의 예는, 몇 가지 예를 들자면, 다양한 포메이트(예를 들어, 메틸 포메이트, 에틸 포메이트, 프로필 포메이트, 부틸 포메이트, 아밀 포메이트, 헥실 포메이트, 헵틸 포메이트 등), 다양한 아세테이트(예를 들어, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 헥실 아세테이트, 헵틸 아세테이트 등), 다양한 프로피오네이트(예를 들어, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 아밀 프로피오네이트, 헥실 프로피오네이트, 헵틸 프로피오네이트 등), 다양한 부티레이트(예를 들어, 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 프로필 부티레이트, 부틸 부티레이트, 아밀 부티레이트, 헥실 부티레이트, 헵틸 부티레이트 등), 다양한 발레레이트(예를 들어, 메틸 발레레이트, 에틸 발레레이트, 프로필 발레레이트, 부틸 발레레이트, 아밀 발레레이트, 헥실 발레레이트, 헵틸 발레레이트 등), 다양한 카프로에이트(예를 들어, 메틸 카프로에이트, 에틸 카프로에이트, 프로필 카프로에이트, 부틸 카프로에이트, 아밀 카프로에이트, 헥실 카프로에이트, 헵틸 카프로에이트 등), 다양한 헵타노에이트(예를 들어, 메틸 헵타노에이트, 에틸 헵타노에이트, 프로필 헵타노에이트, 부틸 헵타노에이트, 아밀 헵타노에이트, 헥실 헵타노에이트, 헵틸 헵타노에이트 등), 다양한 카프릴레이트(예를 들어, 메틸 카프릴레이트, 에틸 카프릴레이트, 프로필 카프릴레이트, 부틸 카프릴레이트, 아밀 카프릴레이트, 헥실 카프릴레이트, 헵틸 카프릴레이트 등), 다양한 노나오에이트(예를 들어, 메틸 노나오에이트, 에틸 노나오에이트, 프로필 노나오에이트, 부틸 노나오에이트, 아밀 노나오에이트, 헥실 노나오에이트, 헵틸 노나오에이트 등), 다양한 데카노에이트(예를 들어, 메틸 데카노에이트, 에틸 데카노에이트, 프로필 데카노에이트, 부틸 데카노에이트, 아밀 데카노에이트, 헥실 데카노에이트, 헵틸 데카노에이트 등), 및 상기 논의된 에스테르의 불화된 버전을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 전해질에서 RMP 용매로서(또는 전해질에서 RMP 용매 혼합물의 제조를 위해) 사용하기에 적합한 용매의 예는 다양한 카보네이트(불화 아크릴 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고전압 캐소드를 갖는 전지에서 사용하기에 특히 유리할 수 있음), 다양한 설펜(예를 들어, 디메틸 설펜, 에틸메틸 설펜 등) 및 다양한 설펜사이드, 다양한 락톤, 다양한 인기반 용매(예를 들어, 디메틸 메틸포스포네이트, 트리페닐 포스페이트 등), 다양한 규소 기반 용매, 다양한 유형의 더 높은 용점의 에스테르(예를 들어, 대략 마이너스(-)50°C 초과 용점을 갖는 에스테르), 다양한 에테르(예를 들어, 디옥솔란, 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 및 폴리에틸렌 옥사이드 등), 다양한 사이클릭 에스테르-기반 분자(예를 들어, 부티로락톤 및 발레로락톤), 다양한 디니트릴(예를 들어, 석시노니트릴, 아디포니트릴, 및 글루타로니트릴), 및 다양한 이온성 액체(예를 들어, 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄 등은 고전압 캐소드를 포함하는 전지에 특히 유용할 수 있음)를 포함할 수 있다. RMP 용매(들)는 또한(완전 또는 부분) 불화될 수 있다. 가장 광범위하게 사용되는(Li-이온 배터리에서) 불화 용매는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)이다. 이는 더 안정한(에틸렌 카보네이트(EC)에 비해 더 가교됨) SEI를 형성시키는 것을

하지만, 이의 과도한 사용(예를 들어, 대략 30 vol. % 초과)은 또한 특히 상승된 온도에서 및/또는 Li/Li+ 대비 대략 4.2 V 초과에서 작동하는 고전압 캐소드를 포함하는 전지에서 전지 성능 저하를 유발할 수 있다. 전해질에서 ADD 용매로서(또는 전해질에서 ADD 용매 혼합물의 제작을 위해) 사용하기에 적합한 용매의 예는 특히 다양한 카보네이트(불화 카보네이트 포함), 다양한 설펜(불화 설펜 포함), 다양한 설폭사이드(불화 설폭사이드 포함), 다양한 락톤(불화 락톤 포함), 다양한 인-기반 용매(불화 인-기반 용매 포함), 다양한 규소-기반 용매(불화 규소-기반 용매 포함) 및 다양한 에테르(불화 에테르 포함), 다양한 니트릴 및 디니트릴을 포함할 수 있다. 니트릴 및 디니트릴은 전형적으로 애노드에서는 바람직하지 않는 SEI 형성으로 어려움을 겪지만, 소량(예를 들어, 전형적으로 10 vol. % 미만, 더욱 전형적으로 5 vol. % 미만)으로 전해질 혼합물에서 이들의 적용은 특히 고전압 캐소드가 사용될 때 전해질 전도도 및 전지 성능을 개선할 수 있다. 일부 경우에(예를 들어, 소위 "SEI 형성제(SEI former)"가 고함량(예를 들어, 20 vol. % 초과)으로 전해질에 사용될 때), 니트릴 및 디니트릴은 또한 LMP 용매 혼합물의 성분일 수 있다.

[0043] 본원에서 사용되는 LMP는 일반적으로 역치 미만(예를 들어, 마이너스(-) 60℃ 미만), 및 전형적으로, 예를 들어, 대략 마이너스(-) 120℃ 내지 대략 마이너스(-) 60℃ 범위인 융점(용매 또는 용매 혼합물의)을 지칭한다. 본원에서 사용되는 RMP는 일반적으로 역치 초과(예를 들어, 마이너스(-) 60℃ 미만), 및 전형적으로, 예를 들어, 대략 마이너스(-) 60℃ 내지 대략 플러스(+) 30℃ 범위인 융점(용매 또는 용매 혼합물의)을 지칭한다. 추가의 예에서, LMP는 더 좁은 범위, 예컨대, 대략 마이너스(-) 110℃ 내지 대략 마이너스(-) 70℃ 또는 대략 마이너스(-) 100℃ 내지 대략 마이너스(-) 80℃의 융점(용매 또는 용매 혼합물)을 지칭할 수 있다.

[0044] 본 개시내용의 하나 이상의 구체예에서, 추가로 전해질에서 LMP 용매(들)(또는 LMP 용매 혼합물의 적어도 하나의 주성분)는 약 +50℃ 초과(더욱 바람직하게는, 약 +70℃ 초과; 및 더욱 더 바람직하게는 약 +80℃ 초과)의 비점을 나타내는 것이 유리할 수 있다.

[0045] 추가 논의가 상술된 것들과 같은 동일한 유형의 고용량 나노복합체 전극 입자 또는 분말을 갖는(예를 들어, 애노드에서 동일한 유형/부류의 고용량 나노복합체 애노드 분말을 갖는 또는 동일한 유형/부류의 고용량 나노복합체 캐소드 분말을 갖는) 전지와 관련하여 하기에서 제공된다.

[0046] 일부 설계에서, 다양한 환형 또는 선형 에스테르 (예를 들어, γ-발레로락톤, γ-메틸렌-γ-부티로락톤, γ-헥살락톤, α-안젤리카 락톤, α-메틸렌-γ-부티로락톤, ε-카프로락톤, 5,6-디하이드로-2H-피란-2-온, γ-부티로락톤, δ-헥살락톤, α-메틸-γ-부티로락톤, 프탈라이드, γ-카프로락톤, 에틸 프로피오네이트, 프로필 아세테이트, 메틸 포메이트, 에틸 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 발레레이트, 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 부틸 발레레이트, 부틸 부티레이트, 프로필 프로피오네이트 등), (일부 설계에서, 작용기 없음 및 일부 설계에서 추가 작용기 (예를 들어, 할로젠, 알코올, 알칸, 알켄, 알킨, 케톤, 알데하이드, 에테르, 아민, 아마이드, 이미드, 니트릴, 설포닐, 카복실산, 포스페이트 등) 있음), 다양한 환형 또는 선형 에테르 (예를 들어, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 푸란, 4-메틸피란, 피란, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 4-메틸-1,3-디옥산, 디메틸 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 디에틸 에테르, 메톡시에탄, 디옥산, 디옥솔란, 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등), (일부 설계에서 작용기 없음 및 일부 설계에서 추가 작용기 (예를 들어, 할로젠, 알코올, 알칸, 알켄, 알킨, 케톤, 알데하이드, 에테르, 아민, 아마이드, 이미드, 니트릴, 설포닐, 카복실산, 포스페이트 등) 있음), 다양한 무수물 (예를 들어, 글루타르산 무수물, 석신산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물 등), (일부 설계에서 작용기 없음 및 일부 설계에서 추가 작용기 (예를 들어, 할로젠, 알코올, 알칸, 알켄, 알킨, 케톤, 무수물, 에테르, 아민, 아마이드, 이미드, 니트릴, 설포닐, 카복실산, 포스페이트 등) 있음)는 LMP 용매로서 또는 LMP 혼합물에서 공용매로서 유리하게 사용될 수 있다.

[0047] 일부 설계에서, 선택된 전해질 용매에(예를 들어, LMP 또는 LMP 혼합물(들)에서 용매(들) 중 적어도 일부, 예컨대, 무수물, 에테르, 에스테르 등에 또는 RMP 또는 RMP 혼합물(들)로부터 선택된 용매들 중 적어도 일부에) 상이한 작용기를 첨가하는 것은 특정 적용에서 다양한 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전자 주개 물질(들)(예컨대, 알칸, 메톡시, 아민 등)을 첨가하는 것은 환원 전위를 감소시킬 수 있는데(즉, 환원되기 더 어렵게 만듦), 이는 특정 용매에 대한 그러한 환원이 방지되거나 최소화되어야 할 때(예를 들어, 그러한 용매(들)가 SEI를 형성시키는 데 사용되는 것은 아니지만, 전지 작동 온도에서 전극 공극 내 이온 전도도를 높게 유지하기 위해 첨가될 때) 유리할 수 있다. 또 다른 예에서, 전자 받개 물질(들)(예컨대, 불소, 에스테르, 니트로 기 등)을 첨가하는 것은 용매 환원 전위를 증가시킬 수 있는데(환원되기 더 쉽게 만듦), 이는 그러한 용매(들)가 안정한 SEI 형성의 성분으로서 사용될 때 유리할 수 있다. 예에서, 상승된 전위에서 그러한 SEI를 형성시키는 것은(다

른 전해질 용매 성분이 환원되기 전에) 전극 표면 상에서 다른 용매(예를 들어, 덜 안정한 SEI 또는 덜 이온적으로 전도성인 SEI 또는 덜 유리한 다른 특징을 갖는 SEI를 형성시키는 용매)의 바람직하지 않은 환원을 방지할 수 있다. 또한, 그러한 용매는 캐소드가 높은 전극 전위(예를 들어, Li/Li+ 대비 대략 4.4 V 초과)에 노출되는 경우 더 높은 산화 전위(개선된 안정성의 유지 및 누설율의 감소 등에 유리할 수 있음)를 제공할 수 있다.

[0048] 전자 받개 물질(들)의 경우에, 그러한 용매 또는 공용매에서 선택된 수소 원자의 불소 원자로의 치환은(예를 들어, 다양한 불화 반응 또는 다른 메커니즘을 이용함으로써) 일부 설계에서 특히 유리할 수 있다. 특히, 적용에서 이미 적절하게 잘 작용한(예를 들어, 다소 안정한 SEI를 형성시키는) 전해질 용매/공용매(예를 들어, LMP 및/또는 RMP 전해질 용매 성분)는 특히 고용량 나노구조화된 애노드(예를 들어, Si 포함 애노드)가 전지 구성에 이용된 경우 적어도 부분 불화로부터 추가로 이로울 수 있다(예를 들어, 증가된 사이클 안정성 또는 다른 이점을 나타냄). 그러한 반응은 사이클링 동안 SEI 형성 가능성을 증가시키고, 전극의 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있다(예를 들어, 보호 애노드 SEI 또는 캐소드 SEI 층의 향상된 안정성을 통해). 적합한 예는 다양한 불화 에스테르, 다양한 불화 에테르, LMP 성분의 경우 다양한 불화 무수물, 및 RMP 성분의 경우 다양한 다른 불화 용매(카보네이트, 니트릴, 설폰, 더 큰 에스테르 등 포함)를 포함한다. 최적의 불화 또는 불화 용매의 함량이 적용마다 다를 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 과도한 불화 또는 너무 많은 불화 용매의 사용은 일부 적용(예를 들어, 배터리 캐소드가 고온(예를 들어, 대략 40°C 초과) 및 높은 작동 전위(예를 들어, Li/Li+ 대비 대략 4.4 V 초과)에 노출되는 경우)에서 바람직하지 않을 수 있다. 또한, 과도한 불화 또는 너무 많은 불화 용매의 사용은 일부 분리막 또는 전극의 전해질 습윤을 감소시킬 수 있고, 그에 따라 특히 더 낮은 온도에서 용량 이용률 및 속도 성능을 감소시킬 수 있다. 불화 용매의 최적의 함량은 전지 작동, 뿐만 아니라 전극 및 분리막 표면 화학 및 특성에 좌우될 수 있다.

[0049] 일부 설계에서, 이들의 구조에서 이중 결합(들)(예를 들어, 용매 분자 당 하나, 하나 미만 또는 하나 초과)의 이중 결합)을 나타내는 용매(공용매)의 사용(예를 들어, LMP의 성분 또는 RMP 전해질 용매 성분으로서) 또는 화학 또는 전기화학 반응(들) 시 폴리머를 형성시키는 다른 기회들은 더 안정한 SEI의 형성(예를 들어, 알켄 중합을 통해)에 유리할 수 있다. 이중 결합과 불소 둘 모두를 함유하는 용매 분자는 유리한 특징(예를 들어, 개선된 안정성 등)을 갖는 SEI를 형성시키는 데 특히 매력적일 수 있다. 마찬가지로, 개환 중합(예를 들어, 알켄 또는 다양한 헤테로원자, 예컨대, 프로판 설폰을 함유하는 고리 구조를 갖는 용매에서)을 거칠 수 있는 용매(공용매)는 또한 일부 설계에서 더 안정한 SEI를 형성하는 이들의 능력으로 인해 전해질 성분으로서 유리하게 사용될 수 있다.

[0050] 용매(공용매)의 공극률(작용기에 의해 영향을 받음)은 전해질 특성에 대해 상당한 영향을 가질 수 있다. 예를 들어, 더 극성인 용매는 전해질 염에 대해 더 높은 가용성을 제공할 수 있고, 그에 따라 개선된 이온 전도도에 기여할 수 있다. 이와 동시에, 더 극성인 용매는 전형적으로 건조(잔여의 물 제거)시키기 더 어렵다(비용이 더 많이 든다). 또한, 다수의 극성 용매(예컨대, 아민 및 알코올 등)는 또한 양성자의 공급원일 수 있는데, 이는 바람직하지 않은 부반응(예를 들어, 수소 발생 등)을 유발할 수 있다.

[0051] 일부 설계에서, 하나 이상이 넓은 전기화학적 안정성 윈도우를 나타내고 다른 하나 이상이 더 좁은 전기화학적 안정성 윈도우를 나타내는 전해질 중의 용매의 혼합물을 갖는 것이 이로울 수 있다(적어도 전해질 염과 조합하여). 일부 설계에서, 전해질 용매 중 적어도 일부의 전기화학적 안정성 윈도우의 차이는 약 1V를 초과하는 것이 이로울 수 있다. 일부 설계에서, LMP 용매 혼합물의 적어도 하나의 성분은 RMP 용매 혼합물의 적어도 하나의 성분보다 높은 전기화학적 안정성 윈도우를 나타내는 것이 유리할 수 있다(적어도 동일한 전해질 염과 사용될 때).

[0052] 도 2는 본 개시내용의 구체예에 따른 적합한 전해질 조성물의 LMP(또는 RMP) 성분으로서 효과적으로 사용될 수 있는 이들의 융점 및 다른 특징들(예컨대, 비점, 인화점, 굴절률)을 갖는 선형 에스테르 용매(추가 작용기 없음)의 선택된 예를 나타낸 것이다.

[0053] 도 3a 및 3b는 인터칼레이션형 리튬 아이온 포스페이트(LFP) 분말 캐소드 및 고용량 나노복합체 Si-포함 분말 애노드를 포함하는 매칭된 완전 전지의 선택된 성능 특징의 예시적인 예를 나타낸 것이다. 전지는 1.85 내지 3.65 V의 전위 범위에서 사이클링되었다. 나노복합체 애노드는 제1 충전-방전 사이클 동안 적당히 높은 체적 변화 및 후속 충전-방전 사이클 동안 적당한 체적 변화를 나타냈다. 개별 애노드 입자들은 약 3 마이크론의 평균 입도 및 약 5 m²/g의 비표면적을 나타냈다. 애노드 코팅은 92 wt. %의 나노복합체 애노드 분말 및 8 wt. %의 비활성 성분(바인더 및 전도성 첨가제)을 포함하였다. 전지 전해질은 2 vol. %의 비닐렌 카보네이트(VC)(ADD 전해질 성분으로서), 40 vol. %의 환형 및 선형 카보네이트의 혼합물(각각 20 vol. %)(전해질의 RMP 성분으로서) 및

매우 높은 함량(58 vol. % 만큼 높은)의 메틸 부티레이트(MB)(전해질의 LMP 성분 및 선형 에스테르로서; 메틸 부티레이트는 약 -95°C 의 매우 낮은 융점을 나타냄)를 포함하였다. 사이클 안정성은 애노드 활성 물질의 비용량에 의해 예시된다. 도 3a는 사이클 1 동안(더 높은 충전 곡선) 및 사이클 5 동안의 전형적인 충전-방전 곡선을 나타낸다(비가역적인 제1 사이클 손실로 인해 더 낮은 전하 용량 곡선). 이러한 예시적인 전지는 88 %의 제1 충전-방전 사이클 효율을 나타냈다. 도 3b는 예시적인 전지의 전기화학적 안정성을 나타낸 것이고, 여기서 비용량은 활성 애노드 물질의 중량(애노드 코팅의 중량의 92 wt. %)으로 표준화된다. 전지는 0.5 C 레이트로 실온에서 사이클링되었고, 약 940회 사이클의 사이클 수명을 나타냈다(사이클 5 용량의 80%까지).

[0054] 일부 설계에서, 둘 이상의 염의 혼합물을 이용하는 동안, 약 0.8M 내지 약 2.0M 범위의 전해질 중 총 염 농도를 갖는 것이 유리할 수 있다. 전해질 중 약 0.8M 미만의 염 농도는 특히 높은 면적당 용량 전지가 사용될 때(예를 들어, 대략 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 초과) 전지 안정성 감소(예를 들어, 고용량 애노드 물질이 사용될 때)를 초래할 수 있다. 전해질 중 더 높은 염 농도는 속도 성능 감소, 및 일부 설계에서 전지 안정성 감소를 초래할 수 있다. 그러한 성능 특징 감소는 전해질에서 Li^+ 양이온의 이동도 감소와 관련이 있을 수 있다. 더 높은 염 농도는 또한 전해질 밀도 및 비용의 증가를 초래할 수 있는데, 이는 일부 적용에서는 바람직하지 않을 수 있다. 최적의 염 농도는 특정 전지 설계 및 전해질 조성에 좌우될 수 있다. 흥미롭게도, 일부 전지(예를 들어, 특히, Li_2S 또는 Li_2Se 또는 S 또는 Se 기반 변환형 캐소드 또는 Li 금속 애노드를 포함하는 것들)는 때때로(예를 들어, 빠른 충전이 필요하지 않은 경우에) 감소된 전해질 몰농도(예를 들어, 약 0.2 M 미만)가 이로울 수 있다.

[0055] 일부 경우에, 염들의 조합이 동일한 농도의 개별 염보다 향상된 Li^+ 이동도를 나타낼 수 있다. 일부 설계에서, 그러한 염은 Li 염(또는 이들의 용매화된 대응물)이 공용 시스템을 형성시키도록(감소된 융점으로) 선택될 수 있다. 일례에서, 여러 Li 이미드 염(예를 들어, $\text{SO}_2\text{FN}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{F}$ 와 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 염의 혼합물 또는 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 와 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 의 혼합물 또는 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 와 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 의 혼합물 등)이 그러한 시스템을 형성시킬 수 있다. 일부 설계에서, 그러한 염 및 이들의 상대 분율은 어느점 내림을 유도하도록 선택될 수 있다. 일부 설계에서, 염의 가장 유리한 상대 분율은 어느점을 최소화시키도록 선택될 수 있다(그러한 어느점 내림을 통해). 일부 설계에서, 다른 Li 및 비-Li 염은 추가로 전해질 융점을 내리고, SEI 특성을 향상시키고, 활성 물질 또는 이들의 성분의 용해를 감소시키기 위해 소량(예를 들어, 대략 0.001M 내지 대략 0.500M)으로 첨가될 수 있다. 일부 설계에서, 비-Li 염은 Mg, K, Ca 또는 Na의 염일 수 있다. 일부 설계에서, 비-Li 염은 희토류 금속(예를 들어, La)의 염일 수 있다.

[0056] 둘 이상의 염(예를 들어, 3개의 염 또는 4개의 염 또는 5개의 염 등)을 사용하는 일부 설계에서, 염들 중 적어도 하나는 LiPF_6 을 포함하는 것이 유리할 수 있다(재충전 가능한 Li 또는 Li-이온 배터리의 경우에). 일부 설계에서, 추가로 하나의 다른 염이 또한 Li의 염인 것이 유리할 수 있다. 추가로, 적어도 하나의 다른(비- LiPF_6) 염은 Li/Li+ 대비 약 0.3 내지 2.3 V 미만으로 애노드 전위의 감소 시 전해질에서 전기화학적으로 불안정한 것이(예를 들어, 애노드에서 분해되는) 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 염 분해는 Li/Li+ 대비 약 0.3 V 초과, 더욱 바람직하게는 Li/Li+ 대비 약 1V 초과(및 일부 설계에서, 더욱 바람직하게는 Li/Li+ 대비 약 1.5V 초과)에서 일어나는 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질에서 비- LiPF_6 염은 Li/Li+ 대비 약 0.3 V 초과, 더욱 바람직하게는 Li/Li+ 대비 약 1V 초과(및 일부 설계에서, 더욱 바람직하게는 Li/Li+ 대비 약 1.5 V 초과 또는 심지어 Li/Li+ 대비 약 2.0 V 초과)에서 전해질 감소를 유도하거나 촉매작용하는 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질에서 (예를 들어, 부분 분해된) 비- LiPF_6 염은 전해질에서 용매 분자의 적어도 일부와 반응하여 올리고머를 형성시키는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 비- LiPF_6 염은 LiFSI 염일 수 있다. 게다가, LiPF_6 염과 LiFSI 염 둘 모두를 포함하는 전해질의 경우에, LiPF_6 및 LiFSI 염의 몰 분율의 비는 바람직하게는 대략 100:1 내지 대략 1:1의 범위일 수 있다. 정확한 최적의 비는 전극 특징(예를 들어, 두께, 바인더의 양, 밀도, 애노드 및 캐소드 조성 및 용량 등), 사용되는 전해질 용매 혼합물 및 사이클링 방식(온도, 전지 전압 범위 등)에 좌우될 수 있다. 추가로, 전해질 용매는 LMP 및 RMP 용매 및 (임의로) ADD 및 다른 공용매의 혼합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 또한 LMP 용매 또는 용매 혼합물은 에스테르(들)를 포함하는 것이 유리할 수 있다.

[0057] 일부 설계에서, 전해질에서 모든 용매의 분율로서 대략 1 내지 대략 30 vol. % 범위의 적은 분율의 전해질 혼합물 중 적어도 하나의 적어도 부분 불화된 용매를 사용하는 동안, 대략 0.8M 내지 대략 2.0M 범위의 전해질 중 총 염 농도를 갖는 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질 용매 혼합물은 선형 분자와 환형 분자 둘 모두를 포함

하는 것이 유리할 수 있다. 환형 분자들 중 적어도 하나는 불소 원자를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질은 전해질에서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 공용매를 포함하는 것이 바람직할 수 있다(예를 들어, 전해질 중 모든 용매의 분율로서 대략 1 내지 대략 30 vol. % 범위로). 예에서, FEC의 최적량은 나노구조화된 애노드 입자의 표면적에 좌우될 수 있다. 더 낮은 표면적(예를 들어, 약 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만)을 갖는 나노구조화된 애노드 입자의 경우, FEC 함량은 형성 효율에 현저히 영향을 미치지 않을 수 있다. 그러나, 더 높은 표면적(예를 들어, 약 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과)을 나타내는 입자의 경우, 더 높은 FEC 함량이 개선된 형성 효율을 가능하게 할 수 있다. 더 낮은 표면적 및 더 적은 체적 변화가 또한 안정한 작동을 위해 더 작은 FEC 분율을 필요로 할 수 있다. 더 높은 FEC 함량(예를 들어, 20 내지 30 vol. % 초과)은 특히 전지의 캐소드가 높은 전위(예를 들어, Li/Li+ 대비 대략 4.3 내지 4.4 V 초과)에 노출되는 경우에 상승된 온도(예를 들어, 약 35°C 초과)에서 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 추가로, 전해질 용매는 LMP 및 RMP 용매 및 (임의로) ADD 용매의 혼합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 또한 LMP 용매 또는 용매 혼합물은 에스테르(들)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 또한 전해질은 FEC 외에 다른 사이클릭 카보네이트(또는 다른 불화된 사이클릭 카보네이트)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 다른 사이클릭 카보네이트는 약 $+34$ 내지 37°C 의 융점을 갖는 에틸렌 카보네이트(EC) 또는 고용점(예를 들어, 약 $+25^\circ\text{C}$ 초과)을 갖는 또 다른 사이클릭 카보네이트를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 게다가, FEC(또는 다른 불화된 사이클릭 카보네이트)의 체적 비는 바람직하게는 약 9:1 내지 약 1:50 범위일 수 있다. 정확한 최적의 비는 전극 특징(예를 들어, 두께, 바인더의 양, 밀도, 애노드 및 캐소드 조성 및 용량 등), 사용되는 전해질 용매 혼합물 및 전지 사이클링 방식(온도, 전압 범위 등)에 좌우될 수 있다.

[0058] 도 4a 내지 4b는 분말-기반 고용량, Si-포함 나노복합체 애노드 및 분말-기반 인터칼레이션형 캐소드(이러한 예에서, 리튬 코발트 옥사이드(LCO))를 포함하고 2.5 내지 4.4 V의 전압 범위에서 사이클링된 전지의 성능에 대한 몇몇 예시적인 전해질 조성의 영향을 예시한 것이다. 사이클 안정성은 "C/2" 레이트에서 사이클링된 여러 예시적인 전지에서 연구되었다. 2-내지-3(2-3)개의 거의 동일한 전지가 구성되었고, 컨시스턴시(consistency)에 대하여 시험되었다. 이러한 예에서, 모든 전해질은 1.2M 양의 동일한 염(LiPF_6), 58 vol. % (총 용매 부피의 분율로서) 양의 도 2로부터 선택된 에스테르(-90°C 미만의 융점을 갖는), 2 vol. % 양의 동량의 동일한 ADD 사이클릭 카보네이트 용매, 20 vol. % 양의 동량의 동일한 선형 카보네이트 및 가변량의 FEC(0 내지 30 vol. %의 범위) 및 가변량의 또 다른 사이클릭 카보네이트(EC)(0 내지 30 vol. %의 범위)를 포함한다(사이클릭 카보네이트의 총량은 30 vol. %로 일정하게 유지함). 도 4a는 더 높은 표면적의 나노구조화된 Si 애노드가 더 낮은 제1 충전-방전 사이클 효율(예를 들어, 도 4a에서 하단 곡선에 상응하는 데이터 값) 및 FEC 분율에 대한 효율의 더 강한 의존성을 나타낸다는 것을 예시한다. 더 낮은 표면적의 나노구조화된 Si 애노드는 더 높은 제1 사이클 효율(예를 들어, 도 4a에서 상단 곡선에 상응하는 데이터 값) 및 FEC 분율에 대한 효율의 더 약한 의존성을 나타낸다. 도 4b는 실온 및 45°C 에서 Si-포함 애노드를 갖는 Li-이온 전지의 성능을 나타낸 것이고, (이러한 예에서) 거의 동일한 Si-포함 애노드를 갖는 거의 동일한 전지에 대하여, 약 20 vol. % 미만의 FEC 함량은 실온에서 전지 사이클 안정성을 감소시키고(예를 들어, 도 4b에서 상단 곡선에 상응하는 데이터 값), 반면에 약 20 vol. % 초과인 FEC 함량은 45°C 에서 안정성을 약간 감소시킨다(예를 들어, 도 4b에서 하단 곡선에 상응하는 데이터 값)는 것을 예시한다.

[0059] 면적당 전극 용량이 약 $4 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 초과인 일부 설계에서, 전해질에서 모든 용매의 분율로서 약 1 vol. % 내지 약 30 vol. % 범위의 적은 분율의, 전해질 혼합물 중 적어도 하나의 적어도 부분 불화된 용매를 사용하는 동안, 대략 1M 초과(바람직하게는 약 1.1M 초과, 일부 설계에서 약 1.2M, 및 약 2.4M 미만; 일부 설계에서 약 1.8 M 미만)의 전해질 중 총 Li 염 농도를 갖는 것이 유리할 수 있다. 그러한 고용량 로딩에서, 1 내지 1.1M 이하의 Li 염 농도는 일부 설계에서 특히 고용량 Si-포함 복합체 애노드가 사용될 때 더 빠른 분해를 야기할 수 있다.

[0060] 도 5는 분말-기반 고용량, Si-포함 나노복합체 애노드 및 분말-기반 인터칼레이션형 캐소드(이러한 예에서, 리튬 코발트 옥사이드(LCO))를 포함하고 2.5 내지 4.4 V의 전압 범위에서 사이클링된 낮은 전극 용량 로딩 및 높은 전극 용량 로딩의 성능에 대한 염 농도의 영향을 예시한 것이다. 사이클 안정성은 "C/2" 레이트에서 사이클링된 여러 예시적인 전지에서 연구되었다. 두 개의 거의 동일한 전지가 구성되었고, 컨시스턴시에 대해 시험되었다. 이러한 예에서, 모든 전해질은 1M 또는 1.2M 양의 LiPF_6 염, 20 vol. %의 FEC, 78 vol. %의 DEC 및 2 vol. %의 VC를 포함한다. 도 5에 도시된 결과에 의해 입증된 바와 같이, 고용량 로딩(이러한 예에서 $5.7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 의 높은 질량 로딩) 애노드를 갖는 전지의 불량한 사이클 안정성은 LiPF_6 염 농도가 1M에서 1.2M로 증가되는 경

우에 유의하게 개선될 수 있다. 더 낮은 질량(용량) 로딩에서(이러한 예에서 2 mg/cm^2), 더 높은 염 농도의 긍정적인 영향은 유의하게 더 적다(예를 들어, 도 5에서, 1.2M LiPF_6 2 mg/cm^2 와 1.2M LiPF_6 5.7 mg/cm^2 에 대한 곡선 비교).

[0061]

일부 설계에서, 전해질에서 공용매(들)로서 적은 분율(예를 들어, 전해질에서 모든 용매의 분율로서 약 1 내지 약 30 vol. % 범위)의 불소-함유 사이클릭 카보네이트(들)(예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)), 대략 마이너스(-) 10°C 내지 대략 마이너스(-) 60°C 범위의 용점을 갖는 다른(예를 들어, 불소-비함유) 사이클릭 카보네이트 및 선형(예를 들어, 불소-함유 또는 불소-비함유) 카보네이트를 사용하는 동안, 대략 0.8M 내지 대략 2.0M 범위의 전해질 중 총 염 농도를 갖는 것이 유리할 수 있다. 카보네이트(예를 들어, 사이클릭 카보네이트)는 이들의 분자 구조에서 이중-결합된 산소(=O, 카보닐 기)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 또한, 카보네이트(예를 들어, 사이클릭 카보네이트)는 이들의 구조에서 적어도 하나의 메틸 측기($-\text{CH}_3$)를 포함하는 것이 또한 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 약 마이너스(-) 49°C 의 용점을 갖는 프로필렌 카보네이트(PC)는 전해질 혼합물에서 사이클릭 카보네이트 중 적어도 하나인 것이 또한 유리할 수 있다. PC의 양은 바람직하게는 약 0 내지 약 50 vol. %의 범위일 수 있다. 일부 설계에서, 대략 25 vol. % 내지 대략 50 vol. % 범위의 PC의 양이 유리할 수 있다. 이는 PC 양이 5 내지 20 vol. %를 초과할 때 유의하게 감소된 안정성을 전형적으로 나타내는 전지를 포함하는 통상적인 그래파이트 애노드와 대조적이다. 또한, 전해질은 FEC 외에 또는 FEC와 PC 혼합물 외에, 상이한 용점을 갖는 2 내지 5개의 사이클릭 카보네이트의 혼합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질 용매는 LMP 및 RMP 용매 및 (임의로) ADD 용매의 혼합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 또한 LMP 용매 또는 용매 혼합물은 에스테르(들)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, ADD 용매는 소량(예를 들어, 약 0.1 내지 약 5 vol. %)의 비닐렌 카보네이트(VC) 또는 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC) 사이클릭 카보네이트(일부 설계에서, VC의 사용이 바람직할 수 있음)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질 혼합물 중의 모든 사이클릭 용매의 총량은 약 10 내지 약 60 vol. %의 범위인 것이 유리할 수 있다. 추가로, 전해질 혼합물 중의 모든 사이클릭 카보네이트의 총량은 약 10 내지 약 50 vol. %의 범위인 것이 유리할 수 있다. 더 높은 양의 사이클릭 용매는 흔히 높은 사이클릭 C-레이트에서 용량 보유 또는 저온에서의 성능, 및 일부 경우에 심지어 사이클 안정성에 해롭다.

[0062]

일부 설계에서, 전해질에서 적은 분율의 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 공용매(예를 들어, 전해질 중의 모든 용매의 부피 분율로서 대략 1 내지 약 30 vol. %의 범위), 임의량의 비-FEC 사이클릭 카보네이트(예를 들어, 전해질 중의 모든 용매의 분율로서 대략 5 내지 약 30 vol. %의 범위) 및 임의량의 LMP 공용매(들)(예를 들어, 전해질 중의 모든 용매의 분율로서 대략 20 내지 약 70 vol. %의 범위)를 사용하는 동안, 대략 0.8M 내지 대략 2.0M 범위의 전해질 중 총 염 농도를 갖는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질 조성물은 적어도 하나의 선형 용매(예를 들어, LMP 또는 RMP 용매 또는 용매 혼합물의 성분으로서)를 추가로 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질 조성물은 적어도 하나의 선형 카보네이트(예를 들어, RMP 용매 혼합물의 성분으로서)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질은 둘 이상의 선형 카보네이트들의 혼합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 선형 카보네이트(들)의 분율은 약 5 vol. % 내지 약 60 vol. % (전해질 중의 모든 용매의 부피 분율로서)를 구성하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 모든 선형 카보네이트(들)의 총 분율은 약 10 vol. % 내지 약 30 vol. % (전해질 중의 모든 용매의 부피 분율로서)를 구성하는 것이 더욱 더 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질에서 선형 카보네이트들 중 적어도 하나 또는 선형 카보네이트만 또는 모든 선형 카보네이트의 혼합물이 대략 -10°C 내지 대략 -60°C 의 용점을 나타내는 것이 바람직할 수 있다. 예에서, 선형 카보네이트 분자의 크기는 전지 성능에서 중요한 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 전해질에서 더 짧은 사슬 선형 카보네이트는 더 우수한 속도 성능, 및 일부 경우에 더 우수한 사이클 안정성을 야기할 수 있다. 그러나, 너무 짧은 선형 카보네이트가 또한 사이클 안정성 감소를 초래할 수 있다. 일부 설계에서, 전해질 중 선형 카보네이트에서 평균 원자 수는 바람직하게는 카보네이트 분자 당 약 12개 내지 약 26개의 범위일 수 있다. 일부 설계에서, 전해질은 선형 카보네이트 또는 선형 카보네이트 혼합물의 성분으로서 디에틸 카보네이트(DEC)를 포함하는 것이 유리할 수 있다. DEC-포함 전해질은 더 우수한 속도 성능(예를 들어, 더 높은 속도에서 더 우수한 용량 보유)을 나타낼 수 있다. 추가로, DEC를 포함하는 전해질은 특정 적용에서 높은 사이클 안정성을 제공할 수 있다.

[0063]

도 6은 분말-기반 고용량, Si-포함 나노복합체 애노드 및 분말-기반 인터칼레이션형 캐소드(이러한 예에서, 리튬 코발트 옥사이드(LCO))를 포함하고 2.5 내지 4.4 V의 전압 범위에서 사이클링된 전지의 성능에 대한 예시적인 전해질 조성의 영향을 예시한 것이다. 사이클 안정성은 45°C 로 "C/2" 레이트에서 사이클링된 여러 예시적인

전지에서 연구되었다. 2-내지-3(2-3)개의 거의 동일한 전지가 구성되었고, 각 전해질 조성에 대한 컨시스턴시에 대하여 시험되었다. 전해질 B(도 6에서 상단 곡선)는 1M LiPF_6 , 0.2M LiFSI , 20 vol. %의 PC, 10 vol. %의 FEC, 20 vol. %의 선형 카보네이트(이러한 예에서 DEC), 2 vol. %의 VC 및 48 vol. %의 선형 에스테르(MB)를 포함한다. 전해질 A(도 6에서 하단 곡선)는 1.2M LiPF_6 , LiFSI 부재, 20 vol. %의 FEC 및 동일한 선형 에스테르(MB)를 포함하고, 감소된 사이클 안정성을 나타낸다.

[0064]

일부 설계에서, 적합한 전해질 조성물에서 LMP 용매는 최적의 성능을 위해 특정 분자 크기를 나타내는 것이 유리할 수 있다. LMP 분자의 최적의 크기 또는 크기 분포는 전극 특징(예를 들어, 두께, 바인더의 양, 밀도, 애노드 및 캐소드 조성 및 용량 등), 사용되는 전해질 용매 혼합물 및 전지 사이클링 방식(온도, 전압 범위 등)에 좌우될 수 있다. 예에서, 평균 LMP 분자(예를 들어, 하나 초과와 LMP 용매가 사용되는 경우 LMP 용매 혼합물에서, 또는 단일-용매 LMP 조성물에서)는 바람직하게는 용매 분자 당 대략 9개의 원자 내지 대략 30개의 원자를 포함할 수 있다. 일부 설계에서, 평균 LMP 분자(예를 들어, LMP 용매 혼합물에서 또는 단일-용매 LMP 조성물에서)는 이의 분자 구조에서 대략 3개 내지 대략 10개의 탄소 원자를 포함하는 것이 또한 유리할 수 있다. 더 작은 LMP 분자(특히 더 작은 선형 분자)는 감소된 전지 사이클 안정성을 야기할 수 있다. 더 큰 LMP 분자(특히 더 큰 선형 분자)는 전지의 바람직하지 않은 감소된 속도 성능을 야기할 수 있다. 선형 에스테르가 LMP 용매(들)의 성분으로서 사용되는 경우, 그러한 에스테르는 평균적으로 분자 당 약 3개 내지 약 9개의 탄소 원자를 포함하는 것이 유리할 수 있다. LMP 용매(들)가 측면 분지(추가 작용기)를 갖는 에스테르를 포함하는 경우, 그러한 에스테르는 평균적으로 분자 당 약 4개 내지 약 12개의 탄소 원자를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 분자 당 4 내지 7개의 탄소 원자(평균적으로)를 갖는 평균 에스테르 분자(LMP 공용매에서)는 전지에 가장 적합한 성능을 제공할 수 있다. 일부 설계에서, 분자 당 5 내지 6개의 탄소 원자(평균적으로)를 갖는(일부 설계에서 분자 당 5개의 탄소 원자를 갖는) 평균 에스테르 분자(LMP 공용매에서)는 전지에 가장 적합한 성능을 제공할 수 있다. 일부 설계에서, 약 50 vol. % 이상의 LMP 용매는 분자 당 5개의 탄소 원자(평균적으로)를 갖는 에스테르 분자를 포함하는 것이 유리할 수 있다.

[0065]

도 7a 내지 7c는 분말-기반 고용량, Si-포함 나노복합체 애노드 및 분말-기반 인터칼레이션형 캐소드(이러한 예에서, 리튬 코발트 옥사이드(LCO))를 포함하고 2.5 내지 4.4 V의 전압 범위에서 사이클링된 전지의 성능에 대한 다른 예시적인 전해질 조성의 영향을 예시한 것이다. 사이클 안정성은 실온 및 45°C로 "C/2" 레이트에서 사이클링된 여러 예시적인 전지에서 연구되었다. 2-내지-3(2-3)개의 거의 동일한 전지가 구성되었고, 컨시스턴시에 대하여 시험되었다. 이러한 예에서, 모든 전해질은 1.2M LiPF_6 , 20 vol. %의 FEC, 20 vol. %의 선형 카보네이트, ADD 용매로서 2 vol. %의 사이클릭 카보네이트(이러한 예에서 VC), 및 48 vol. %의 선형 에스테르를 포함한다. 각 도면에 나타나 있는 바와 같이, 상이한 분자 크기(및 분자량)의 에스테르가 각 전해질에 사용되었다. 이러한 예시적인 예에서 단지 한 가지 유형의 에스테르(에스테르의 혼합물 아님)가 각 전해질 조성물에 사용되었다. 이러한 일련의 전해질을 갖는 전지의 속도 성능은 에스테르의 탄소 사슬 길이와 강하게 상관 관계가 있었다. 에스테르에서 가장 짧은 탄소 사슬 길이를 갖는 전해질을 기반으로 한 전지는 더 높은 속도에서 가장 우수한 용량 보유를 나타낸 반면, 에스테르에서 가장 긴 탄소 사슬 길이를 갖는 전해질을 갖는 전지는 가장 낮은 용량 보유를 나타낸다. 이러한 예에서, 분자 내 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 에스테르는 바람직하지 않게 감소된 성능을 나타냈다. 분자 당 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 에스테르를 포함하는 전해질은 실온에서 가장 우수한 사이클 안정성을 나타냈다. 분자 당 3개의 탄소 원자를 갖는 에스테르를 포함하는 전해질은 실온 및 45°C에서 매우 빠른 분해를 나타냈다. 분자 당 8 내지 9개의 탄소 원자를 갖는 에스테르를 포함하는 전해질은 실온에서 두드러지게 더 빠른 분해 및 45°C에서 훨씬 더 빠른 분해를 나타냈다.

[0066]

에스테르(들)가 적합한 전해질 혼합물에서 공용매(들)로서 사용되는 일부 설계에서(예를 들어, 고용량 나노구조화된 애노드 및 고전압 인터칼레이션 캐소드를 갖는 일부 전지의 경우), 전해질 용매 중의 에스테르의 총 분율은 전해질에서 모든 용매의 총 부피 분율로서 약 20 vol. % 내지 약 70 vol. %의 범위인 것이 유리할 수 있다(선형 에스테르만을 포함하는 일부 설계에서, 약 30 vol. % 내지 약 60 vol. %). 더 낮은 에스테르 분율과 더 높은 에스테르 분율 둘 모두 특히 상승된 온도에서 두드러지게 감소된 사이클 안정성을 야기할 수 있다.

[0067]

일부 설계에서, 동일한 화학식이지만 전해질 용매 혼합물에서 상이한 분자 구조식인 두 개, 세 개 또는 그 초과와 에스테르의 조합을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여). 예를 들어, 에틸 프로피오네이트 ($\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$)와 또는 프로필 아세테이트 ($\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$)와 또는 부틸 포메이트 ($\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$)와 메틸 부티레이트 ($\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$)가 조합되거나, 이들의 다양한 혼합물(또는 조합물)이 사용된다. 또는, 또 다른 예에서, 다음 에스테르들 중 두 개, 세 개 또는 그 초과와 조합이 사용된다: 메틸 발레레이트 ($\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$), 에틸 부티레이트 ($\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$),

프로필 프로피오네이트 ($C_6H_{12}O_2$), 부틸 아세테이트 ($C_6H_{12}O_2$) 및 아밀 포메이트 ($C_6H_{12}O_2$). 또는, 추가의 또 다른 예에서, 다음 에스테르 중 두 개, 세 개 또는 그 초과 조합이 사용된다: 메틸 카프로에이트 ($C_7H_{14}O_2$), 에틸 발레레이트 ($C_7H_{14}O_2$), 프로필 부티레이트 ($C_7H_{14}O_2$), 부틸 프로피오네이트 ($C_7H_{14}O_2$), 아밀 아세테이트 ($C_7H_{14}O_2$), 헥실 포메이트 ($C_7H_{14}O_2$).

- [0068] 일부 설계에서, 전해질에서 유사한 화학식, 예를 들어, 탄소 원자의 수가 3개 이하 상이한 화학식을 갖는 두 개, 세 개 또는 그 초과 에스테르의 조합(및 일부 설계에서, 에테르 또는 무수물의 조합)을 사용하는 것이(예를 들어, $C_5H_{10}O_2$, $C_6H_{12}O_2$ 및 $C_7H_{14}O_2$ 의 화학식을 갖는 에스테르의 조합을 사용하는 것이) 유리할 수 있다(개선된 전지 성능, 예를 들어, 개선된 속도 또는 개선된 안정성 등을 위하여). 일부 설계에서, 그러한 에스테르(또는 에테르 또는 무수물)의 조합이 각각의 개별 용매(예를 들어, 개별 에스테르 또는 개별 에테르 또는 개별 무수물)보다 낮은 용점을 나타내는 경우가 유리할 수 있다.
- [0069] 일부 설계에서, 전해질에서 작용기가 있는 또는 없는 에스테르의 조합(및 일부 설계에서 에테르의 조합 또는 무수물의 조합)을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여). 일부 설계에서, 그러한 에스테르(또는 에테르)의 선형(또는 환형) 부분은 (예를 들어, 상이한) 작용기의 존재가 이러한 에스테르(또는 에테르)를 멀리 설정하도록 동일하거나 유사한 것이 유리할 수 있다.
- [0070] 일부 설계에서, 선형 및 환형 에스테르의 조합(및 일부 설계에서 에스테르와 에테르의 조합)이 사용되는 경우, 및 이들이 작용기를 갖는 경우, 에스테르 또는 에테르 중 적어도 일부는 비작용성화된 상태로 존재하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여).
- [0071] 일부 설계에서, 전해질에서 선형 및 환형 에스테르의 조합을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여).
- [0072] 일부 설계에서, 선형 및 환형 에스테르의 조합이 사용되는 경우 및 이들 중 적어도 일부가 작용기를 갖는 경우, 선형 및 환형 에스테르 중 적어도 일부는 동일한 작용기를 갖는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여).
- [0073] 일부 설계에서(다양한 에스테르들의 혼합물이 사용되는 경우), 전해질 혼합물에서 선형 에스테르는 동일한 화학 꼬리(chemical tail)(동일한 R 기)를 나타내거나 동일한 하위부류에 속하는 것이 유리할 수 있다.
- [0074] 일부 설계에서, 전해질에서 에테르와 에스테르의 조합을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여). 일부 설계에서, 에스테르 분자 내 탄소 원자의 수는 에테르 분자에서 탄소 원자의 수를 5개 넘게 초과하지 않는 것이 유리할 수 있다(예를 들어, 에테르 분자에서 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖고 에스테르 분자에서 5 또는 6 또는 7개의 탄소 원자를 가짐).
- [0075] 일부 설계에서, 전해질에서 에스테르, 에테르 및 무수물의 조합(예를 들어, 작용기 있음 및/또는 없음)을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여).
- [0076] 일부 설계에서, 에스테르, 에테르 및 무수물의 조합이 사용되는 경우, 그러한 에스테르(또는 에테르 또는 무수물)의 선형(또는 환형) 부분은 (예를 들어, 상이한) 작용기의 존재가 이러한 에스테르(또는 에테르 또는 무수물)를 멀리 설정하도록 동일하거나 유사한 것이 유리할 수 있다.
- [0077] 일부 설계에서, 전해질에서 선형 및 환형 무수물의 조합을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여).
- [0078] 일부 설계에서(예를 들어, 고전압 캐소드를 갖는 전지의 경우), RMP 용매의 성분으로서 설펜을 사용하는 것이 유리할 수 있다(개선된 전지 성능을 위하여). 일부 설계에서, 설펜은 전해질 포플레이션에서 모든 RMP 용매의 약 17 vol. % 내지 약 97 vol. %인 것이 유리할 수 있다. 일부 설계에서, 설펜은 환형 설펜과 선형 설펜 둘 모두(또는, 더욱 일반적으로, 환형은 아님)를 포함하는 것이 유리할 수 있다.
- [0079] 상술된 예시적인 나노복합체 입자(예를 들어, 애노드 또는 캐소드 입자)는 일반적으로 임의의 모양(예를 들어, 거의 구형, 원통형, 판형, 무작위 모양을 갖는 등등) 및 임의의 크기일 수 있다. 입자의 최대 크기는 속도 성능 요건에, 부분적으로 채워진 입자로의 이온 확산의 속도에, 및/또는 그 밖의 파라미터에 좌우될 수 있다. 대부분의 적용의 경우, 고체-전해질 상간으로부터(예를 들어, 복합체 입자의 표면으로부터) 복합체 입자의 내부 코어까지의 평균 확산 거리는 최적의 성능을 위하여 10 마이크로미터보다 작을 수 있다.

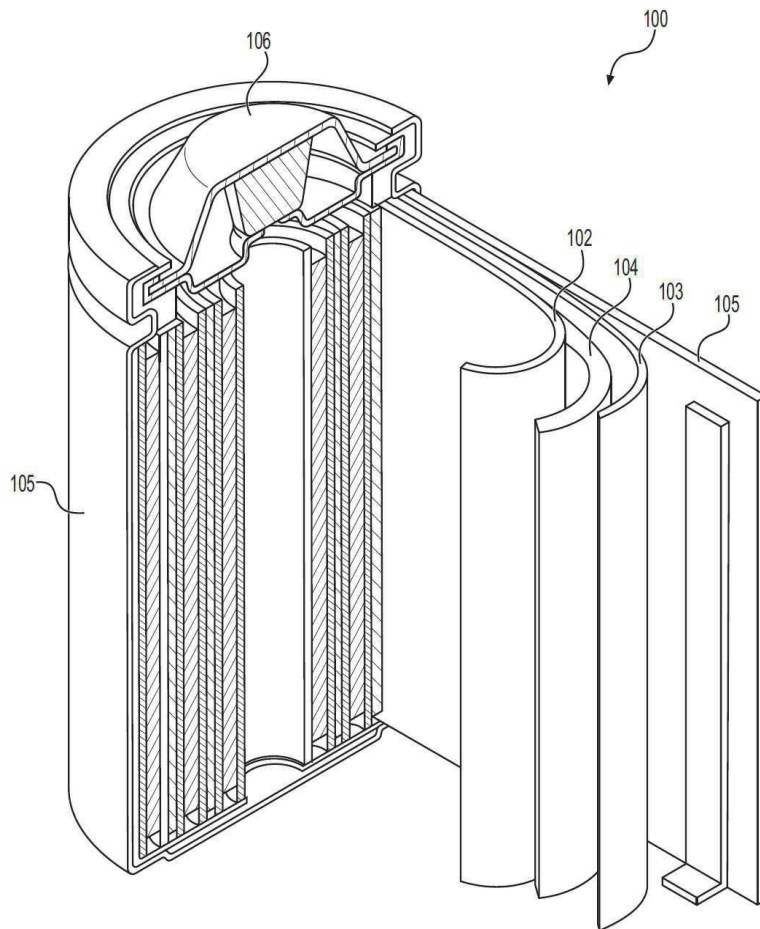
[0080] 본 개시내용의 일부 양태는 또한 통상적인 인터칼레이션형 전극에 적용 가능할 수 있으며, 특히 중간 및 고용량 로딩(예를 들어, 3 mAh/cm^2 초과)를 갖는 전극에 대해 개선된 속도 성능 또는 개선된 안정성의 이점을 제공할 수 있다.

[0081] 예에서, 나노복합체 입자의 "크기"는 임의의 다양한 방식으로 결정될 수 있다. 일례에서, 개별 입자의 크기는 입자가 구형 또는 거의 구형인 경우 입자의 직경을 지칭할 수 있다. 또 다른 예에서, 개별 입자의 크기는 입자가 비-구형(예를 들어, 타원형, 직사각형 등)인 경우 입자의 등가 부피 구형(예를 들어, 입자의 대표적인 동일 부피 크기 구형)의 직경을 지칭할 수 있다. 등가 부피 구형 접근이 이용되는 경우, 입자로부터의 총 공극 부피는 입자의 등가 부피 구형에서 유지된다. 추가의 또 다른 예에서, 불규칙적 모양 입자(예를 들어, 직사각형 입자)의 경우, 개별 입자의 크기는 입자의 최저 치수(예를 들어, 폭) 또는 입자의 길이(예를 들어, 길이)를 지칭할 수 있다. 따라서, 본 개시내용의 구체예와 관련하여 기재된 다양한 입도 범위는 각 입자의 모양 및/또는 다른 특징을 기초로 임의의 상기 언급된 방법에 따라 결정된 크기를 지칭할 수 있다.

[0082] 이 설명은 임의의 당업자가 본 발명의 구체예를 만들거나 사용할 수 있도록 제공된다. 그러나, 본 발명은 이들 구체예에 대한 다양한 변형이 당업자들에게 용이하게 명백해질 것이므로, 본원에 개시된 특정 포물레이션, 공정 단계 및 물질에 제한되지 않는 것으로 이해될 것이다. 즉, 본원에서 정의된 일반적인 원리는 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않고 다른 구체예에 적용될 수 있다.

도면

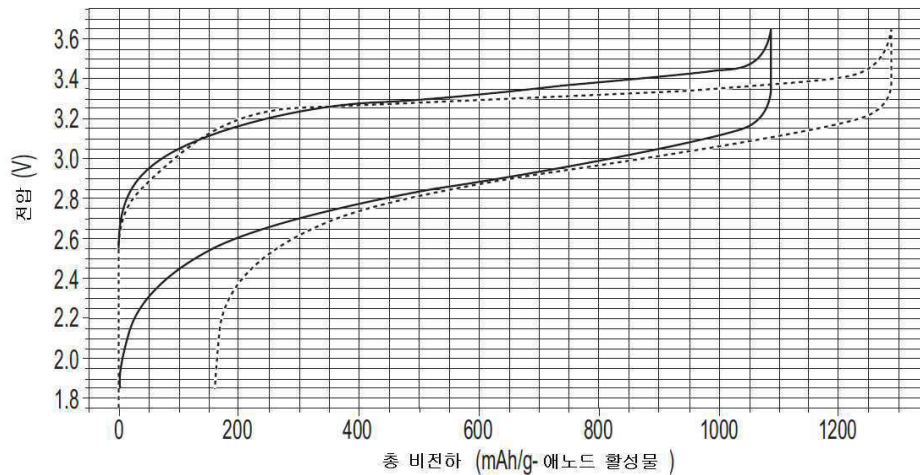
도면1



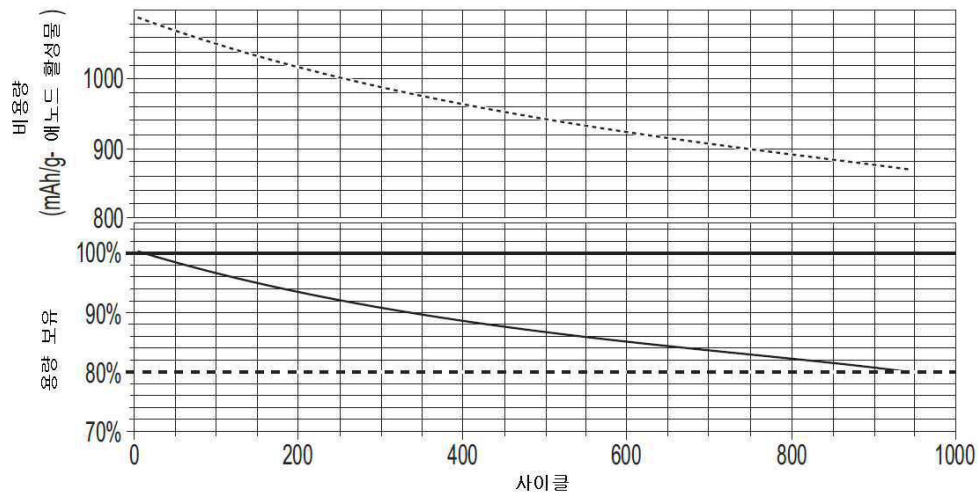
도면2

도 2						도 2 계속					
메틸 포테이트 $C_2H_4O_2$ MP: -55°C BP: +32°C FP: -19°C n=1.34	에틸 포테이트 $C_4H_8O_2$ MP: -30.5°C(?) BP: +54.5°C FP: -20°C n=1.36	n-프로판 포테이트 $C_6H_{12}O_2$ MP: -33°C BP: +81°C FP: -4°C n=1.38	부틸 포테이트 $C_8H_{16}O_2$ MP: -30°C BP: +107°C FP: +14°C n=1.39	아밀 포테이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -73°C BP: +130°C FP: +32°C n=1.40	헥실 포테이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -63°C BP: +155°C FP: +43°C n=1.40	메틸 헥타노에이트 $C_8H_{16}O_2$ MP: -56°C BP: +174°C FP: +53°C n=1.41	에틸 헥타노에이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -66°C BP: +188°C FP: +57°C n=1.41	프로판 헥타노에이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -64°C BP: +208°C FP: +170°C(?) n=1.42	부틸 헥타노에이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -50°C BP: +226°C FP: +57°C n=1.42	아밀 헥타노에이트 $C_{16}H_{32}O_2$ MP: -38°C BP: +252°C FP: +110°C n=1.43	헥실 헥타노에이트 $C_{18}H_{36}O_2$ MP: -33°C BP: +277°C FP: +120°C n=1.43
메틸 아세테이트 $C_4H_8O_2$ MP: -95°C BP: +57°C FP: -9°C n=1.36	에틸 아세테이트 $C_6H_{12}O_2$ MP: -34°C(?) BP: +77°C FP: +3°C n=1.37	프로판 아세테이트 $C_8H_{16}O_2$ MP: -33°C BP: +102°C FP: +13°C n=1.38	부틸 아세테이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -78°C BP: +126°C FP: +22°C n=1.40	아밀 아세테이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -71°C(?) BP: +149°C FP: +37°C n=1.40	헥실 아세테이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -60°C BP: +170°C FP: +47°C n=1.41	메틸 카프릴레이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -50°C BP: +187°C FP: +69°C n=1.42	에틸 카프릴레이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -47°C BP: +208°C FP: +75°C n=1.42	프로판 카프릴레이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -57°C BP: +226°C FP: +91°C n=1.42	부틸 카프릴레이트 $C_{16}H_{32}O_2$ MP: -50°C BP: +242°C FP: +99°C n=1.43	아밀 카프릴레이트 $C_{18}H_{36}O_2$ MP: -38°C BP: +260°C FP: +113°C n=1.43	헥실 카프릴레이트 $C_{20}H_{40}O_2$ MP: -31°C BP: +275°C FP: +130°C n=1.44
메틸 프로판오네이트 $C_5H_{10}O_2$ MP: -88°C BP: +80°C FP: +6°C n=1.38	에틸 프로판오네이트 $C_7H_{14}O_2$ MP: -74°C(?) BP: +99°C FP: +12°C n=1.39	프로판 프로판오네이트 $C_9H_{18}O_2$ MP: -76°C BP: +122°C FP: +19°C n=1.39	부틸 프로판오네이트 $C_{11}H_{22}O_2$ MP: -89°C BP: +145°C FP: +38°C n=1.40	아밀 프로판오네이트 $C_{13}H_{26}O_2$ MP: -73°C BP: +168°C FP: +52°C n=1.42	헥실 프로판오네이트 $C_{15}H_{30}O_2$ MP: -58°C BP: +190°C FP: +65°C n=1.42	메틸 노나노에이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -51°C(?) BP: +210°C FP: +79°C n=1.42	에틸 노나노에이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -34°C BP: +214°C FP: +84°C n=1.42	프로판 노나노에이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -44°C BP: +228°C FP: +94°C n=1.42	부틸 노나노에이트 $C_{16}H_{32}O_2$ MP: -50°C BP: +242°C FP: +99°C n=1.42	아밀 노나노에이트 $C_{18}H_{36}O_2$ MP: -38°C BP: +259°C FP: +109°C n=1.42	헥실 노나노에이트 $C_{20}H_{40}O_2$ MP: -27°C BP: +275°C FP: +120°C n=1.42
메틸 부티레이트 $C_6H_{12}O_2$ MP: -55°C BP: +103°C FP: +12°C n=1.39	에틸 부티레이트 $C_8H_{16}O_2$ MP: -33°C BP: +121°C FP: +26°C n=1.40	프로판 부티레이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -35°C BP: +142°C FP: +37°C n=1.40	부틸 부티레이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -31°C BP: +165°C FP: +53°C n=1.41	아밀 부티레이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -73°C BP: +185°C FP: +67°C n=1.42	헥실 부티레이트 $C_{16}H_{32}O_2$ MP: -78°C BP: +208°C FP: +81°C n=1.42	메틸 펜타노에이트 $C_7H_{14}O_2$ MP: -91°C BP: +128°C FP: +22°C n=1.40	에틸 펜타노에이트 $C_9H_{18}O_2$ MP: -91°C BP: +146°C FP: +39°C n=1.40	프로판 펜타노에이트 $C_{11}H_{22}O_2$ MP: -71°C BP: +168°C FP: +52°C n=1.41	부틸 펜타노에이트 $C_{13}H_{26}O_2$ MP: -83°C BP: +197°C FP: +65°C n=1.42	아밀 펜타노에이트 $C_{15}H_{30}O_2$ MP: -78°C BP: +207°C FP: +78°C n=1.42	헥실 펜타노에이트 $C_{17}H_{34}O_2$ MP: -63°C BP: +226°C FP: +88°C n=1.42
메틸 캄페레이트 $C_8H_{16}O_2$ MP: -91°C BP: +128°C FP: +22°C n=1.40	에틸 캄페레이트 $C_{10}H_{20}O_2$ MP: -91°C BP: +146°C FP: +39°C n=1.40	프로판 캄페레이트 $C_{12}H_{24}O_2$ MP: -71°C BP: +168°C FP: +52°C n=1.41	부틸 캄페레이트 $C_{14}H_{28}O_2$ MP: -83°C BP: +197°C FP: +65°C n=1.42	아밀 캄페레이트 $C_{16}H_{32}O_2$ MP: -78°C BP: +207°C FP: +78°C n=1.42	헥실 캄페레이트 $C_{18}H_{36}O_2$ MP: -63°C BP: +226°C FP: +88°C n=1.42	메틸 카프로에이트 $C_9H_{18}O_2$ MP: -71°C BP: +150°C FP: +45°C n=1.40	에틸 카프로에이트 $C_{11}H_{22}O_2$ MP: -67°C BP: +168°C FP: +52°C n=1.40	프로판 카프로에이트 $C_{13}H_{26}O_2$ MP: -68°C BP: +188°C FP: +59°C n=1.42	부틸 카프로에이트 $C_{15}H_{30}O_2$ MP: -64°C BP: +207°C FP: +66°C n=1.42	아밀 카프로에이트 $C_{17}H_{34}O_2$ MP: -57°C BP: +226°C FP: +78°C n=1.43	헥실 카프로에이트 $C_{19}H_{38}O_2$ MP: -55°C(?) BP: +245°C FP: +88°C n=1.43

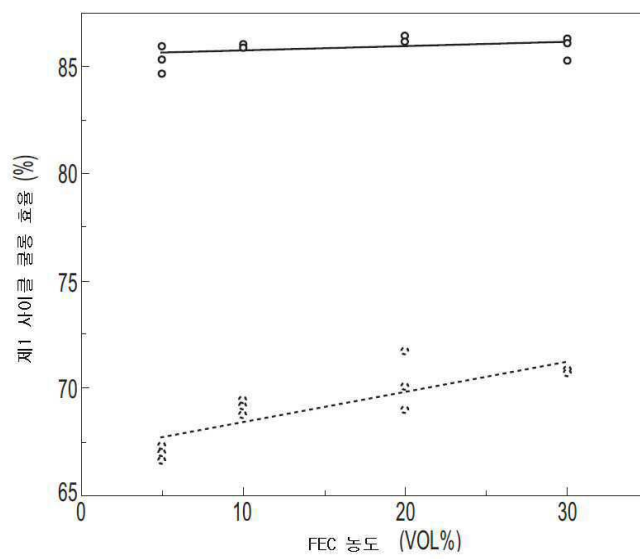
도면3a



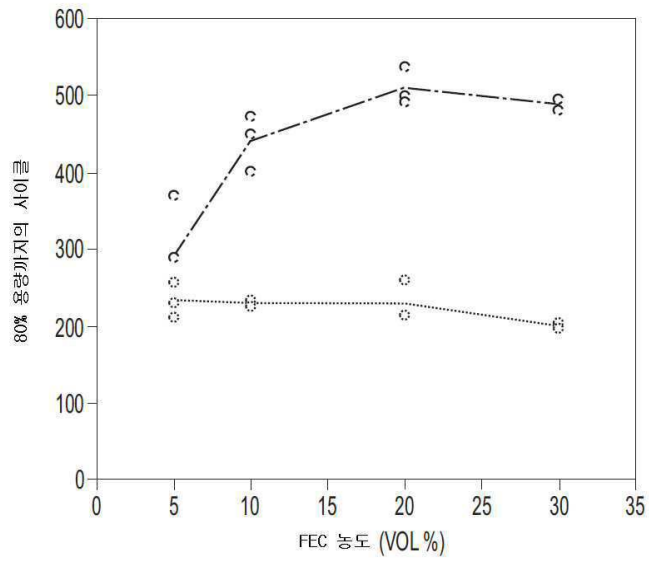
도면3b



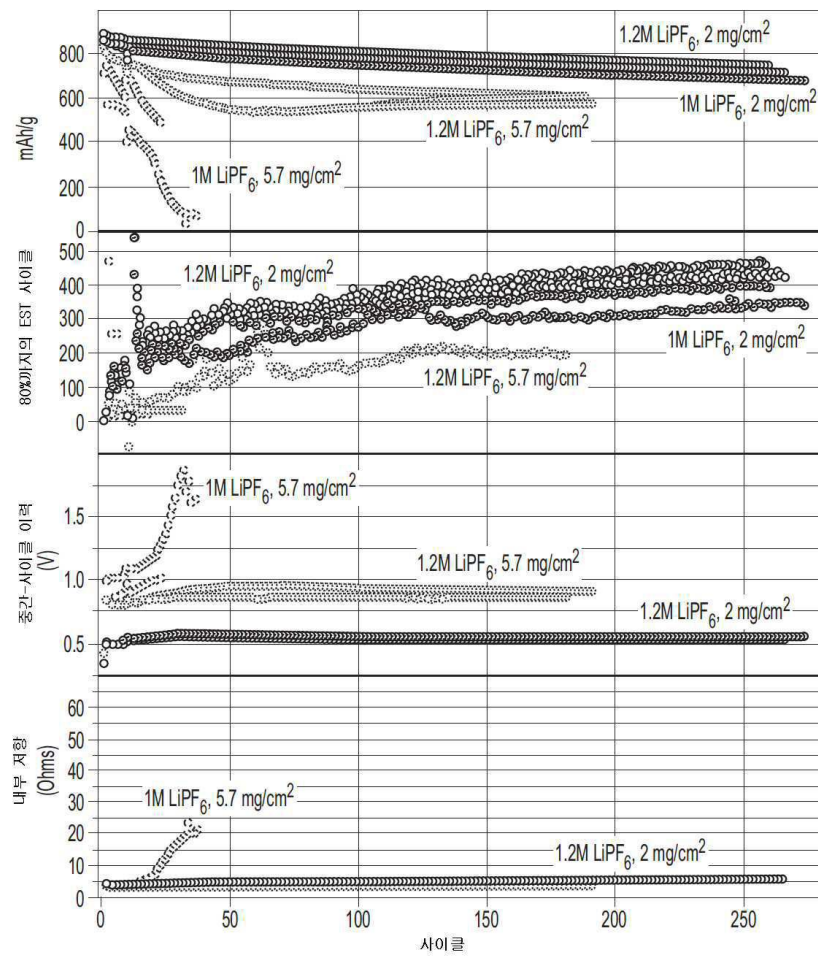
도면4a



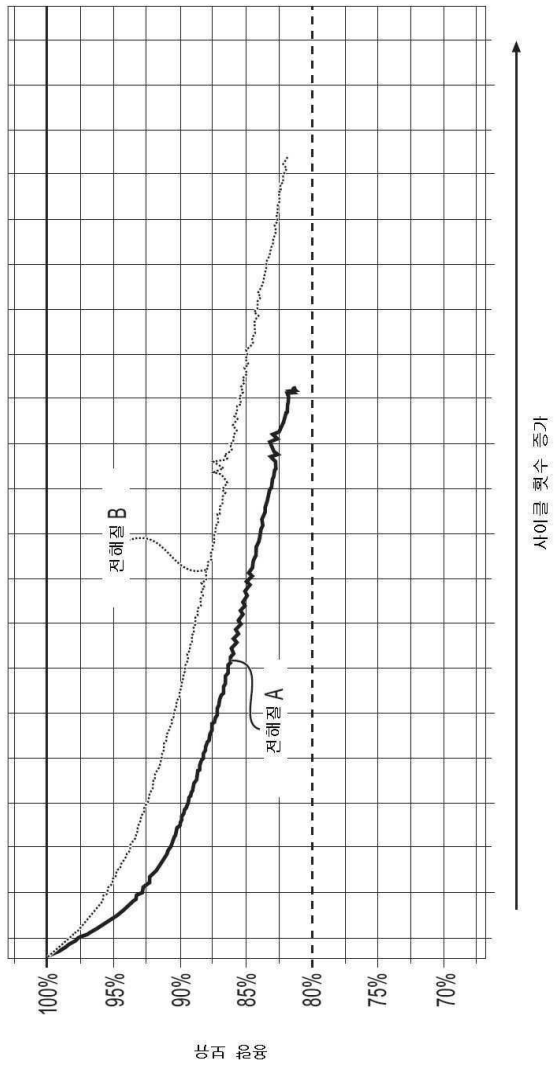
도면4b



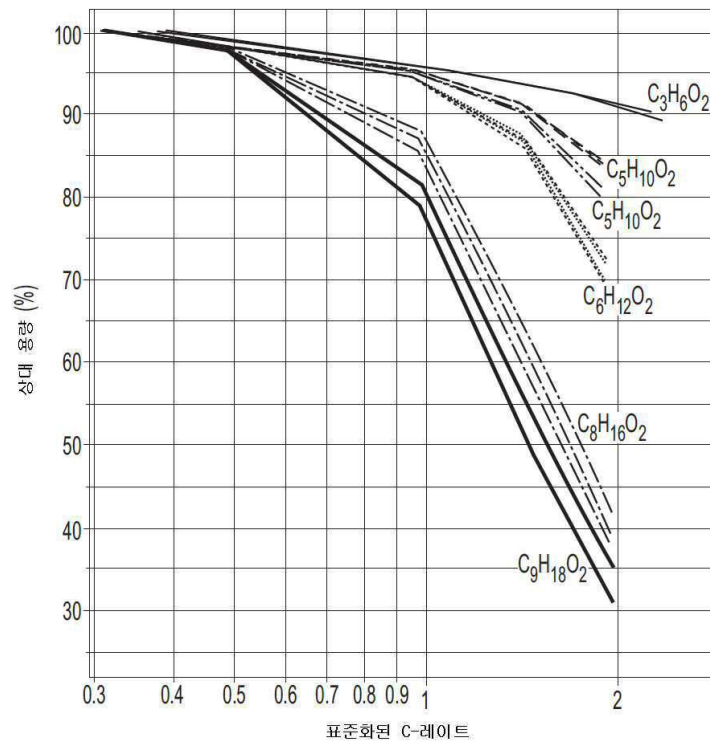
도면5



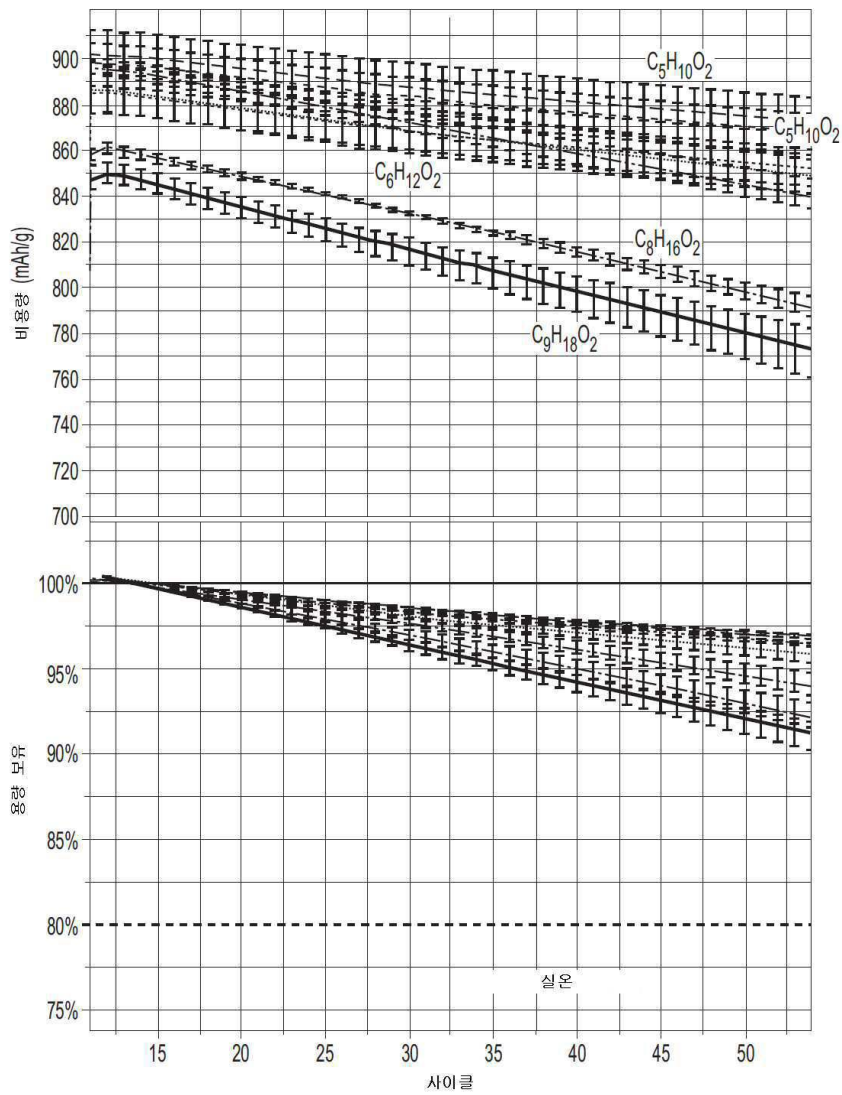
도면6



도면7a



도면 7b



도면7c

