

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 6/00

(11) 공개번호 특2000-0049093
(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003171	(87) 국제공개번호	WO 1998/16960
(22) 출원일자	1999년04월12일	(87) 국제공개일자	1998년04월23일
번역문제출일자	1999년04월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/18839		
(86) 국제출원출원일자	1997년10월10일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남		
(30) 우선권주장	60/028,342 1996년10월11일 미국(US) 60/028,341 1996년10월11일 미국(US) 60/028,278 1996년10월11일 미국(US) 60/053,876 1997년07월28일 미국(US)		
(71) 출원인	매사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지 자르밀라 제트. 흐르벡 미합중국 매사추세츠 02139 캄브리지 매사추세츠 애비뉴 3000		
(72) 발명자	메이예스앤엠. 미국02154매사추세츠월탐트라펠로로우드75 세더게르브란트 미국02181매사추세츠웰슬리마노애브뉴24 치앙엣-밍 미국01701매사추세츠프레밍엄레이크로우드52 새더웨이드날드알. 미국02178매사추세츠벨몬트버몬로우드53 에이드리놀메흐멧케이. 미국02141매사추세츠캠브리지고어스트리트103아파트먼트3 수우필립피. 미국02139매사추세츠캠브리지메모리얼드라이브550아파트먼트14013 장영일 미국02139매사추세츠캠브리지메모리얼드라이브550아파트먼트20에프-1 후양비잉 미국02140매사추세츠캠브리지알버타테라스6아파트먼트3		
(74) 대리인	황의만		

심사청구 : 없음

(54) 배터리용 중합체 전해질, 인터칼레이션 화합물 및 전극

요약

본 발명은 고형 배터리 부품에 관한 것이다. 블록 공중합체 전해질은 배터리 사용온도 전범위, 즉 0 내지 70℃에서 비교차결합성 및 비유리질이다. 중합체 제조반응 사슬은 각각 1종 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록으로 이루어진다. 상기 사슬은 비결정성 결합을 형성하고, 비결정성 이온전도성 도메인, 및 상기 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정성 제 2 도메인으로 이루어지는 연속적 매트릭스를 포함하는 규칙적인 나노구조체로서 배열된다. 본 발명에 따라 다음 식으로 표시되는 조성물: $Li_xM_yN_zO_{2y}$ 이 제공되며, 상기 식에서 M 및 N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해진다. 상기 화합물은 본 발명의 일부 실시예에서 충전용 배터리의 음극으로서 사용된다. 본 발명의 방법은 리튬 인터칼레이션 화합물에 사용하기 위한 2칼코겐화 금속 화합물의 잠재적 사용방법을 제공한다. 본 발명은 또한, 리튬 인터칼레이션 산화물을 공정처리하여 상기 화합물의 증가된 정격 에너지를 실현하는데 필요한 구조 및 조성의 균일성을 제공한다. 또한, 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1 층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2 층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1 층과 제 2 층 사이에 중간 층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1 층과 제 2 층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 물품이 제공된다. 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체이며, 상기 배열은 배터리의 전극이다.

대표도

도4

색인어

충전용 배터리, 전해질, 전극, 중합체, 리튬, 인터칼레이션, 칼코겐

명세서

기술분야

본 발명은 배터리에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 고형 중합체 전해질 배터리에 사용될 수 있는, 1종 이상의 블록 공중합체 전해질, 페르미(Fermi) 에너지 준위에서 p-수준의 특성을 나타내는 상당량의 산소를 가지는 2칼코겐화 리튬 화합물, 및 전극을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

배경기술

충전용 배터리는 예컨대 셀룰러폰, 랩 탑 컴퓨터 및 기타 소모용 전자제품 등과 같은 용도의 증가에 따라 전세계 시장의 수요가 계속적으로 폭발적으로 증대되고 있다. 또한, 전력으로 구동되는 전기자동차의 개발로 인해 이러한 배터리의 잠재적인 구매수요가 추가로 예상된다. 리튬-인터칼레이션(intercalation) 화합물에 대한 관심의 증가는 상기 화합물이 충전용 배터리, 특히 리튬 고형상 배터리에 사용될 수 있기 때문이다.

인터칼레이션(intercalation)은 이온이나 원자나 분자가 고체 재료층을 투과하여 인터칼레이션 화합물을 형성하는 반응을 지칭하는 용어이다. 예를 들어 알칼리금속 이온은 흑연층들 사이에 삽입되어져서 인터칼레이션 화합물을 형성하는 것으로 공지되어 있다. 최근, 예컨대 이산화물 및 이황화물과 같은 2칼코겐 화물들이 리튬 이온의 인터칼레이션에 사용되는 추세는 증가되는 경향이 있다. 이산화물을 사용할 때 전체적인 반응은 다음과 같이 일어나게 된다:



상기 식에서, M은 금속 또는 주계열 원소이고, $X_2 > X_1 \geq 0$ 이다.

상기 반응에서, 리튬은 이산화물의 구조에 별다른 변화없이 이산화물의 구조내에 위치하게 된다.

리튬 고형 중합체 전해질 충전용 배터리는 에너지 밀도가 높을 것으로 예견되고, 배터리의 구성이 자유로우며, 환경 및 안전상의 위험 가능성이 최소화되며, 재료 및 공정 비용이 낮기 때문에 충전용 배터리 용도로 유망한 기술이다. 리튬 배터리는 배터리의 전극들 사이에 전압을 가하여 배터리 음극에 있는 리튬 호스트(host)로부터 리튬 이온과 전자가 이탈되도록 함으로써 충전되는 방식이다. 리튬 이온은 배터리의 음극으로부터 중합체 전해질을 통해 양극으로 흘러서 양극에서 에너지를 요구하는 전반적인 공정이 줄어들게 되는 것이다. 방전시에는 이와 반대의 작용이 일어나게 되는데, 리튬 이온과 전자는 음극에 있는 리튬 호스트에 다시 들어가게 되고, 양극에서는 리튬이 리튬 이온으로 산화됨으로써, 전자를 외부 회로를 통해 제공하여 배터리가 연결된 장치에 전력을 공급하는 에너지 측면에서 바람직한 공정이 이루어지게 되는 것이다.

이산화물은 리튬을 인터칼레이션함으로써 충전용 배터리내에서 리튬 호스트로서 작용을 하게 된다. 이러한 인터칼레이션 반응에서 유래되는 배터리 전압은 양극 및 음극간의 리튬에 대한 화학전위차에 따라 달

라지게 된다:

$$V = \frac{-\mu_{Li}^{cathode}(x) - \mu_{Li}^{cathode}}{zF} \quad (2)$$

상기 식에서, z 는 리튬 인터칼레이션 전자전이를 나타내고 Li 는 인터칼레이션으로서 1이고, F 는 패러데이 상수이다. 방전과 하전 리미트 사이의 방정식(2)에 의해서, 인터칼레이션 반응으로부터 제거되는 평균 배터리 전압을 얻을 수 있다.

$$V_{average} = \frac{1}{x_2 - x_1} [E_{Li_{x_2}MO_2} - E_{Li_{x_1}MO_2} - (x_2 - x_1)E_{Li}] \quad (3)$$

방정식(3)의 우측은 하전된 화합물의 형태($Li_{x_1}MO_2$)로부터 방전된 화합물의 형태($Li_{x_2}MO_2$)와 관련된 에너지를 나타낸다. 이하, x_2 는 1로 두고, x_1 은 0으로 두기로 한다. 방정식(3)의 우측은 인터칼레이션 화합물 $LiMO_2$ 의 '형성 에너지'로 지정한다. 양극의 기준 상태는 결과에 현저한 차이가 나지 않더라도 금속 Li 로 두기로 한다.

리튬 배터리의 개선된 이온 호스트 입자, 중합체 전해질 및 전극은 각각 배터리에 사용되며, 본 발명에서는 이것들의 조합을 포함한다. 즉, 본 발명의 일면에 따르면, 다양한 배터리에 사용될 수 있는 개선된 호스트 입자, 중합체 전해질 및 전극이 제공되며, 리튬 고형 중합체 전해질 배터리에 사용될 수 있는, 1종 이상의 블록 공중합체 전해질, 페르미 에너지 준위에서 피-특성을 나타내는 상당량의 산소를 가지는 칼코겐화 리튬 화합물, 및 전극을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 리튬 배터리의 개선된 이온 호스트 입자, 중합체 전해질 및 전극을 제공한다. 이것들은 각각 배터리에 사용하기에 유용하며, 본 발명은 이것들의 조합을 포함한다. 즉, 본 발명의 일면에 따르면, 다양한 배터리에 사용될 수 있는 개선된 호스트 입자, 중합체 전해질 및 전극이 제공되며, 리튬 고형 중합체 전해질 배터리에 사용될 수 있는, 1종 이상의 블록 공중합체 전해질, 페르미 에너지 준위에서 피-특성을 나타내는 상당량의 산소를 가지는 칼코겐화 리튬 화합물, 및 전극을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $Li_xM_yN_zO_2$ 이 제공되는데, 상기 식에서 M 은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N 은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z 는 0 내지 약 1의 수이고; M 이 나 N 의 어느 하나가 Ni 일 때 다른 하나는 Al , B 또는 Sn 이 될 수 없고, M 이나 N 의 어느 하나가 Co 일 때 다른 것은 Al , B , Sn , In , Si , Mg , Mn , Cu , Zn , Ti 또는 P 가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z 는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해진다.

상기 조성물은 α - $NaFeO_2$ 내에서 정사방정계 $LiMnO_2$ 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $Li_2Mn_2O_4$ 구조를 결정화하는 것으로서, M 이 Zn 이고, N 이 Sc , Ti , V , Cr , Fe , Ni , Cu 및 B 로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 M 이 Al 이고, N 이 Sc , Ti , V , Cr , Fe , Ni , Cu 및 B 로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

그러나, 바람직하게는 M 이 Al 이고, N 이 Zn 및 Mn 으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 조성물은 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 1,000°C로 가열하여 제조된다. 보다 상세하게는, M 및 N 의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, M 및 N 의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 서적하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 $LiOH$ 와 같은 리튬염 수용액내에 Li 과 M 및 N 의 몰비율이 10이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, 상기 현탁액이 동결건조된 것이다.

또한, 상기 분말은 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키게 된다.

y 값은 $0 < y < 0.75$ 이고, 바람직하게는 $0 < y < 0.5$ 이다. 본 발명에 따른 조성물은 일반식 $LiAl_yM_{1-y}O_2$ 으로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 α - $NaFeO_2$ 구조를 내포하며, 원래의 $LiMO_2$ 가 α - $NaFeO_2$ 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하며, 또한 M 이 Mn , Fe 또는 Ti 이다.

본 발명의 조성물은 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되며, 상기 방법에는 300 내지 1400°C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 상기 공정은, 산소 부분압이 0.21 atm인 조건하에서 가열을 수행하며, $LiOH$, $LiOH \cdot H_2O$, $Al(OH)_3$, 및 Mn 이나 Ti 의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되며 바람직하게는, Al 및 Mn 또는 Ti 의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조된다.

본 발명의 조성물은 사이클중에 스피넬형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐패시티의 90% 이상의 캐패시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있다. 이는 전자전도성 성분과의 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열시킴으로써 달성되는 것이다. 여기에서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분은 각각 중합체로 이루어진다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 일반식: $Li_xM_yN_zO_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M 은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N 은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y 와 z 중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y 와 z 중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y 와 z 는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가

되도록 정해지는 조성물의 제조방법이 제공되는데, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

로 이루어지게 된다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 현탁액을 동결건조시키는 단계를 포함하고, 또한 상기 분말을 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 또다른 일면에 따르면, 일반식 $LiAl_yCo_{1-y}O_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 여기에는 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 조성물은 일반식 $LiAl_yCo_{1-y}O_2$ 으로 표시되는 조성물로서, 상기 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 상기 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체로서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품이 제공된다.

상기 조성물은, 일반식: $Li_xM_yN_zO_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품을 제조함으로써 본 발명의 제품을 제공하고 소기의 효과를 달성할 수 있게 되는 것이다.

본 발명에 따른 물품은 α -NaFeO₂ 내에서 정사방정계 LiMnO₂ 구조 또는 정방정계의 스피넬형 Li₂Mn₂O₄ 구조를 결정화함으로써 제조되며, 상기 물품이 음극이고, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것이 바람직하다.

상기 리튬이온 전도성 치수지지용 매트릭스는 리튬이온 전도성 중합체이며, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체이고, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 모두 중합체일 수도 있다.

본 발명에 따르면, 1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합; 0 내지 70°C의 전체 범위에 걸친 비결정형 및 비-유리질 결합; 및 연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬을 포함하는 중합체 전해질이 제공된다.

상기 중합체 전해질은 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되거나, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되거나, 상기 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성된다.

상기 이온전도성 블록은 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하게 되고, 상기 중합체 전해질은 상기 전해질에 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내게 함으로써 원하는 특성을 나타낼 수 있다.

상기 조성물은 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 10,000 Dalton 이상이다. 또한 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 25,000 Dalton 이상인 것이 바람직하고, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 50,000 Dalton 이상인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 이온전도성인 것이 바람직하고, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 예컨대 폴리에틸에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리이소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는 것이다.

상기 블록 공중합체 사슬의 결합은 -40 내지 70°C의 온도범위에서 비결정형 및 비-유리질이고, 상기 제 2

블록의 유리전이온도(Tg)는 0℃ 부근이며, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게는 -25℃ 부근이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)가 -40℃ 부근인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 전자 부도체로서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 축쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 축쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 축쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 축쇄를 포함하도록 폐닐기를 거쳐서 상기와 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.

상기 이온전도성 도메인은 보조적 이온성 전도체에 통합되고, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 도메인이 결합 또는 접촉성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되며, 상기 중합체 전해질은 리튬염으로 도핑되어 있다.

배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 본 발명의 중합체 전해질은 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되며, 특히 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것이다. 또한, 상기 블록공중합체는 2블록공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이다.

본 발명의 구성물을 포함하는 부품은 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1층과 제 2층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1층과 제 2층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 구조로 되어 있다. 상기 중간층 경계면에 위치하는 입자들은 이온 호스트 재료이다.

본 발명의 구성물은 전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고, 본 발명에 따르면, 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품이 제공되는데, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1층과 제 2층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 구성물을 포함하는 물품의 제조방법이 제공되는데, 본 발명의 방법은 제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상 분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 층간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1층 및 제 2층 사이에 한정되는 층간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계를 포함하는 물품의 제조방법이다.

본 발명에 따르면, 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공되는데, 상기 어셈블리는 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리이다.

상기 어셈블리에 있어서 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질이다. 여기에서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분이, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택된다. 상기 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.05 내지 200 μ 이고, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.1 내지 100 μ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

상기 전자전도성 재료는 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이온 호스트 입자는 이온 치환반응에 의해 얻어지며, 이온 호스트 입자는 Ag_2WO_3 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

본 발명에 따른 배터리 어셈블리에 있어서, 음극은 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하며, 이온 호스트 입자가 $LiCoO_2$ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다. 상기 이온 호스트 입자는 금속 2갈코 겐화물로서, 상기 이온 호스트 입자는 다음의 일반식: $Li_xM_yN_zO_2$ 으로 표시되는 조성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z는 0 내지 약 1이며, M 및 N은 Zn, Al, Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자는 $LiZnO_2$ 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 이온 호스트 입자는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하며, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 80 μ 이하가 바람직하고, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 20 μ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 1 μ 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 또한 500nm 이하인 것이 가장 바람직하며, 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 100nm 이하일 수도 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 10nm 이하이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래 기술에 따른 2칼코겐화 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 충전용 배터리를 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 2는 본 발명에 따른 중합체 전해질을 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 3은 본 발명의 중합체 전해질, 중합체 전해질 및 전자전도성 중합체 사이의 중간층에 위치하는 입자를 포함하는 중간침투성 미세구조체의 일부를 도시한 개략도이고,

도 4는 본 발명의 중합체 전해질을 포함하고 도 3에 도시된 중간침투성 중합체 미세구조체로 구성되는 음극, 양극을 포함하고, 중간경계면에 리튬 인터칼레이션 화합물이 위치하며 양극과 음극이 본 발명의 전해질에 의해 연결된 본 발명의 리튬 고형중합체 전해질 배터리를 개략적으로 도시한다.

도 5는 CoOH_2 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 혼합하고 600°C 에서 8시간동안 가열하여 제조된 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 LiCoO_2 의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 6는 LiCoO_2 의 전구체인 동결건조된 수산화물을 동결건조후, 공기중에서 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 로 2시간동안 가열한 다음의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 7은 공동침전 및 동결건조시키고 400 내지 700°C 로 가열시킴으로써 각각의 경우에 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 조성물의 분말 X-선 회절패턴이다.

도 8은 본 발명의 기술에 따른 2칼코겐화 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 충전용 배터리를 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 9는 본 발명에 따른 중합체 전해질을 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 10은 본 발명의 중합체 전해질, 중합체 전해질 및 전자전도성 중합체 사이의 중간층에 위치하는 입자를 포함하는 중간침투성 미세구조체의 일부를 도시한 개략도이고,

도 11는 본 발명의 중합체 전해질을 포함하고 도 3에 도시된 중간침투성 중합체 미세구조체로 구성되는 음극, 양극을 포함하고, 중간경계면에 리튬 인터칼레이션 화합물이 위치하며 양극과 음극이 본 발명의 전해질에 의해 연결된 본 발명의 리튬 고형중합체 전해질 배터리를 개략적으로 도시한다.

도 12는 CoOH_2 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 혼합하고 600°C 에서 8시간동안 가열하여 제조된 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 LiCoO_2 의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 13은 LiCoO_2 의 전구체인 동결건조된 수산화물을 동결건조후, 공기중에서 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 로 2시간동안 가열한 다음의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 14는 공동침전 및 동결건조시키고 400 내지 700°C 로 가열시킴으로써 각각의 경우에 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 조성물의 분말 X-선 회절패턴이다.

도 15는 본 발명에 따른 2칼코겐화 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 충전용 배터리를 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 16은 본 발명에 따른 중합체 전해질을 개략적으로 도시한 개략도이고,

도 17은 본 발명의 중합체 전해질, 중합체 전해질 및 전자전도성 중합체 사이의 중간층에 위치하는 입자를 포함하는 중간침투성 미세구조체의 일부를 도시한 개략도이고,

도 18은 본 발명의 중합체 전해질을 포함하고 도 3에 도시된 중간침투성 중합체 미세구조체로 구성되는 음극, 양극을 포함하고, 중간경계면에 리튬 인터칼레이션 화합물이 위치하며 양극과 음극이 본 발명의 전해질에 의해 연결된 본 발명의 리튬 고형중합체 전해질 배터리를 개략적으로 도시한다.

도 19는 CoOH_2 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 혼합하고 600°C 에서 8시간동안 가열하여 제조된 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 LiCoO_2 의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 20는 LiCoO_2 의 전구체인 동결건조된 수산화물을 동결건조후, 공기중에서 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 로 2시간동안 가열한 다음의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 7은 공동침전 및 동결건조시키고 400 내지 700°C 로 가열시킴으로써 각각의 경우에 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성하는 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 조성물의 분말 X-선 회절패턴이다.

상세한 설명

본 발명에 따르면, 다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 이 제공되는데, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해진다.

상기 조성물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것으로서, M이 Zn이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 M이 Al이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

그러나, 바람직하게는 M이 Al이고, N이 Zn 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 조성물은 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 1,000℃로 가열하여 제조된다. 보다 상세하게는, M 및 N의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li와 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, 상기 현탁액이 동결건조된 것이다.

또한, 상기 분말은 100 내지 850℃로 가열하여 결정화시키게 된다.

y 값은 $0 < y < 0.75$ 이고, 바람직하게는 $0 < y < 0.5$ 이다. 본 발명에 따른 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 내포하며, 원래의 LiMO_2 가 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하며, 또한 M이 Mn, Fe 또는 Ti이다.

본 발명의 조성물은 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되며, 상기 방법에는 300 내지 1400℃의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 상기 공정은, 산소 부분압이 0.21 atm인 조건하에서 가열을 수행하며, LiOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 및 Mn이나 Ti의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되며 바람직하게는, Al 및 Mn 또는 Ti의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조된다.

본 발명의 조성물은 사이클중에 스피넬형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐퍼시티의 90% 이상의 캐퍼시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있다. 이는 전자전도성 성분과의 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열시킴으로써 달성되는 것이다. 여기에서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분은 각각 중합체로 이루어진다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y와 z중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y와 z중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y와 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해지는 조성물의 제조방법이 제공되는데, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li와 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

로 이루어지게 된다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 현탁액을 동결건조시키는 단계를 포함하고, 또한 상기 분말을 100 내지 850℃로 가열하여 결정화시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 또다른 일면에 따르면, 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 여기에는 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물로서, 상기 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 상기 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체로서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스로 이루어지는 물품이 제공된다.

상기 조성물은, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn일 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스로 이루어지는 물품을 제조함으로써 본 발명의 제품을 제공하고 소기의 효과를 달성할 수 있게 되는 것이다.

본 발명에 따른 물품은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화함으로써 제조되며, 상기 물품이 음극이고, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것이 바람직하다.

상기 리튬이온 전도성 치수지지용 매트릭스는 리튬이온 전도성 중합체이며, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체이고, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 모두 중합체일 수도 있다.

본 발명에 따르면, 1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합; 0 내지 70℃의 전체 범위에 걸친 비

결정형 및 비-유리질 결합; 및 연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬을 포함하는 중합체 전해질이 제공된다.

상기 중합체 전해질은 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되거나, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되거나, 상기 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성된다.

상기 이온전도성 블록은 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하게 되고, 상기 중합체 전해질은 상기 전해질에 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내게 함으로써 원하는 특성을 나타낼 수 있다.

상기 조성물은 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 10,000 Dalton 이상이다. 또한 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 25,000 Dalton 이상인 것이 바람직하고, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 50,000 Dalton 이상인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 이온전도성인 것이 바람직하고, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에텐-폴리에틸에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리이소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는 것이다.

상기 블록 공중합체 사슬의 결합은 -40 내지 70°C의 온도범위에서 비결정형 및 비-유리질이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 0°C 부근이며, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게는 -25°C 부근이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)가 -40°C 부근인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 전자 부도체로서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 측쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 페닐기를 거쳐서 상기과 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.

상기 이온전도성 도메인은 보조적 이온성 전도체에 통합되고, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해서 한정되는 도메인이 결합 또는 점착성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되며, 상기 중합체 전해질은 리튬염으로 도핑되어 있다.

배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 본 발명의 중합체 전해질은 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되며, 특히 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것이다. 또한, 상기 블록공중합체는 2블록공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이다.

본 발명의 조성물을 포함하는 부품은 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1 층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2 층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1 층과 제 2 층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1 층과 제 2 층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 구조로 되어 있다. 상기 중간층 경계면에 위치하는 입자들은 이온 호스트 재료이다.

본 발명의 조성물은 전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고, 본 발명에 따르면, 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품이 제공되는데, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1 층과 제 2 층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 제조방법이 제공되는데, 본 발명의 방법은 제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상 분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1 층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 층간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1 층 및 제 2 층 사이에 한정되는 층간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계를 포함하는 물품의 제조방법이다.

본 발명에 따르면, 고정 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공되는데, 상기 어셈블리는 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2 층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 고정 중합체 전해질 배터리 어셈블리이다.

상기 어셈블리에 있어서 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질이다. 여기에서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분은, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택된다. 상기 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.05 내지 200 μ 이고, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.1 내지 100 μ 인 고휘 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

상기 전자전도성 재료는 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이온 호스트 입자는 이온 치환반응에 의해 얻어지며, 이온 호스트 입자는 Ag_2WO_3 인 고휘 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

본 발명에 따른 배터리 어셈블리에 있어서, 음극은 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하며, 이온 호스트 입자가 LiCoO_2 인 고휘 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다. 상기 이온 호스트 입자는 금속 2칼코겐화물로서, 상기 이온 호스트 입자는 다음의 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z는 0 내지 약 1이며, M 및 N은 Zn, Al, Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자는 LiZnO_2 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 이온 호스트 입자는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하며, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 80 μ 이하가 바람직하고, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 20 μ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 1 μ 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 또한 500nm 이하인 것이 가장 바람직하며, 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 100nm 이하일 수도 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 10nm 이하이다.

이하에서는 본 발명을 실시하기 위한 바람직한 구체예에 따라 본 발명은 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에 따르면, 다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 이 제공되는데, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이 나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해진다.

상기 조성물은 α - NaFeO_2 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것으로서, M이 Zn이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 M이 Al이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

그러나, 바람직하게는 M이 Al이고, N이 Zn 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 조성물은 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 1,000°C로 가열하여 제조된다. 보다 상세하게는, M 및 N의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li와 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, 상기 현탁액이 동결건조된 것이다.

또한, 상기 분말은 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키게 된다.

y 값은 $0 < y < 0.75$ 이고, 바람직하게는 $0 < y < 0.5$ 이다. 본 발명에 따른 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 α - NaFeO_2 구조를 내포하며, 원래의 LiMO_2 가 α - NaFeO_2 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하며, 또한 M이 Mn, Fe 또는 Ti이다.

본 발명의 조성물은 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되며, 상기 방법에는 300 내지 1400°C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 상기 공정은, 산소 부분압이 0.21 atm인 조건하에서 가열을 수행하며, LiOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 및 Mn이나 Ti의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되며 바람직하게는, Al 및 Mn 또는 Ti의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조된다.

본 발명의 조성물은 사이클중에 스피넬형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐패시티의 90% 이상의 캐패시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있다. 이는 전자전도성 성분과의 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열시킴으로써 달성되는 것이다. 여기에서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분은 각각 중합체로 이루어진다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y와 z중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y와 z중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y와 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해지는 조성물의 제조방법이 제공되는데, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

로 이루어지게 된다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 현탁액을 동결건조시키는 단계를 포함하고, 또한 상기 분말을 100 내지 850℃로 가열하여 결정화시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 또다른 일면에 따르면, 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 여기에는 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물로서, 상기 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 상기 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체로서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품이 제공된다.

상기 조성물은, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스로 이루어지는 물품을 제조함으로써 본 발명의 제품을 제공하고 소기의 효과를 달성할 수 있게 되는 것이다.

본 발명에 따른 물품은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화함으로써 제조되며, 상기 물품이 음극이고, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것이 바람직하다.

상기 리튬이온 전도성 치수지지용 매트릭스는 리튬이온 전도성 중합체이며, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체이고, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 모두 중합체일 수도 있다.

$$\chi_{AB} > 2\chi_{BC} - 2\chi_{AC} \quad (4)$$

본 발명에 따르면, 1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합; 0 내지 70℃의 전체 범위에 걸친 비결정형 및 비-유리질 결합; 및 연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬을 포함하는 중합체 전해질이 제공된다.

$$2\chi_{AB} > 1/N_A\Phi + 1/N_B(1 - \Phi) \quad (5)$$

상기 중합체 전해질은 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되거나, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되거나, 상기 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성된다.

상기 이온전도성 블록은 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하게 되고, 상기 중합체 전해질은 상기 전해질에 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내게 함으로써 원하는 특성을 나타낼 수 있다.

$$\chi_{AB} = v(\delta_A - \delta_B)^2 / kT \quad (6)$$

상기 조성물은 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 10,000 Dalton 이상이다. 또한 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 25,000 Dalton 이상인 것이 바람직하고, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 50,000 Dalton 이상인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 이온전도성인 것이 바람직하고, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리아소프렌, 예컨대 폴리에틸에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리아소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는

것이다.

$$\gamma_{AB} = (\chi_{AB}^{16})^{1/2} \cdot \frac{b}{v} kT \quad (7)$$

상기 블록 공중합체 사슬의 결합은 -40 내지 70℃의 온도범위에서 비결정형 및 비-유리질이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 0℃ 부근이며, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게는 -25℃ 부근이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)가 -40℃ 부근인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 전자 부도체로서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 측쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 폐닐기를 거쳐서 상기와 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.

상기 이온전도성 도메인은 보조적 이온성 전도체에 통합되고, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해서 한정되는 도메인이 결합 또는 접착성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되며, 상기 중합체 전해질은 리튬염으로 도핑되어 있다.

배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 본 발명의 중합체 전해질은 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되며, 특히 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것이다. 또한, 상기 블록공중합체는 2블록공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이다.

본 발명의 구성물을 포함하는 부품은 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1 층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2 층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1 층과 제 2 층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1 층과 제 2 층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 구조로 되어 있다. 상기 중간층 경계면에 위치하는 입자들은 이온 호스트 재료이다.

본 발명의 구성물은 전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고, 본 발명에 따르면, 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품이 제공되는데, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1 층과 제 2 층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하게 된다.



본 발명에 따르면, 본 발명의 구성물을 포함하는 물품의 제조방법이 제공되는데, 본 발명의 방법은 제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1 층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 중간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1 층 및 제 2 층 사이에 한정되는 중간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계를 포함하는 물품의 제조방법이다.

본 발명에 따르면, 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공되는데, 상기 어셈블리는 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2 층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리이다.

상기 어셈블리에 있어서 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질이다. 여기에서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분은, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택된다. 상기 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.05 내지 200 μ 이고, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.1 내지 100 μ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

상기 전자전도성 재료는 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이온 호스트 입자는 이온 치환반응에 의해 얻어지며, 이온 호스트 입자는 Ag_2WO_3 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

본 발명에 따른 배터리 어셈블리에 있어서, 음극은 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하며, 이온 호스트 입자가 LiCoO_2 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다. 상기 이온 호스트 입자는 금속 2칼코겐화물로서, 상기 이온 호스트 입자는 다음의 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되는 구성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z는 0 내지 약 1이며, M 및 N은 Zn, Al, Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자는 LiZnO_2 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 이온 호스트 입자는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하며, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단

면치수는 80μ 이하가 바람직하고, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 20μ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 1μ 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 또한 500nm 이하인 것이 가장 바람직하며, 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 100nm 이하일 수도 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 10nm 이하이다.

[표 1]

인터칼레이션 화합물	LiTiO_2	LiVO_2	LiCoO_2	LiZnO_2	LiAlO_2
각 0 분자에 하전된 전자 하전 분획	0.21	0.24	0.25	0.27	0.32
인터칼레이션 화합물의 정격 에너지(eV)	2.36	3.05	3.73	4.79	5.37

본 발명에 따르면, 다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 이 제공되는데, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이 나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해진다.

상기 조성물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것으로서, M이 Zn이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 M이 Al이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

그러나, 바람직하게는 M이 Al이고, N이 Zn 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 조성물은 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 로 가열하여 제조된다. 보다 상세하게는, M 및 N의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 서척하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 LiOH 와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, 상기 현탁액이 동결건조된 것이다.

또한, 상기 분말은 100 내지 850°C 로 가열하여 결정화시키게 된다.

y 값은 $0 < y < 0.75$ 이고, 바람직하게는 $0 < y < 0.5$ 이다. 본 발명에 따른 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 내포하며, 원래의 LiMO_2 가 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하며, 또한 M이 Mn, Fe 또는 Ti이다.

[표 2]

금속	$\text{Li}(\text{M}_{1/3}\text{Al}_{2/3})\text{O}_2$	$\text{Li}(\text{M}_{2/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_2$
Ti	4.06	3.13
V	3.58	2.97
Mn	4.02	3.67
Fe	4.35	3.88
Co	4.66	4.20

본 발명의 조성물은 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되며, 상기 방법에는 300 내지 1400°C 의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 상기 공정은, 산소 부분압이 0.21atm 인 조건하에서 가열을 수행하며, LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 및 Mn이나 Ti의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되며 바람직하게는, Al 및 Mn 또는 Ti의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조된다.

본 발명의 조성물은 사이클중에 스피넬형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐퍼시티의 90% 이상의 캐퍼시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있다. 이는 전자전도성 성분과 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열시킴으로써 달성되는 것이다. 여기에서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분은 각각 중합체로 이루어진다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y와 z중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y와 z중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y와 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전인 $(4-x)$ 가 되도록 정해지는 조성물의 제조방법이 제공되는데, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

로 이루어지게 된다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 현탁액을 동결건조시키는 단계를 포함하고, 또한 상기 분말을 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 또다른 일면에 따르면, 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 여기에는 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물로서, 상기 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 상기 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체로서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품이 제공된다.

상기 조성물은, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전인 $(4-x)$ 가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품을 제조함으로써 본 발명의 제품을 제공하고 소기의 효과를 달성할 수 있게 되는 것이다.

본 발명에 따른 물품은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화함으로써 제조되며, 상기 물품이 음극이고, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것이 바람직하다.

상기 리튬이온 전도성 치수 지지용 매트릭스는 리튬이온 전도성 중합체이며, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체이고, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 모두 중합체일 수도 있다.

본 발명에 따르면, 1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합; 0 내지 70°C의 전체 범위에 걸친 비결정형 및 비-유리질 결합; 및 연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬을 포함하는 중합체 전해질이 제공된다.

상기 중합체 전해질은 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되거나, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되거나, 상기 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성된다.

상기 이온전도성 블록은 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하게 되고, 상기 중합체 전해질은 상기 전해질에 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내게 함으로써 원하는 특성을 나타낼 수 있다.

상기 조성물은 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 10,000 Dalton 이상이다. 또한 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 25,000 Dalton 이상인 것이 바람직하고, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 50,000 Dalton 이상인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 이온전도성인 것이 바람직하고, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리이소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크

릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는 것이다.

상기 블록 공중합체 사슬의 결합은 -40 내지 70°C 의 온도범위에서 비결정형 및 비-유리질이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)는 0°C 부근이며, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)는 바람직하게는 -25°C 부근이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)가 -40°C 부근인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 전자 부도체로서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 측쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 폐닐기를 거쳐서 상기와 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.

상기 이온전도성 도메인은 보조적 이온성 전도체에 통합되고, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해서 한정되는 도메인이 결합 또는 접착성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되며, 상기 중합체 전해질은 리튬염으로 도핑되어 있다.

배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 본 발명의 중합체 전해질은 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되며, 특히 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것이다. 또한, 상기 블록공중합체는 2블록공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이다.

본 발명의 구성물을 포함하는 부품은 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1층과 제 2층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1층과 제 2층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 구조로 되어 있다. 상기 중간층 경계면에 위치하는 입자들은 이온 호스트 재료이다.

본 발명의 구성물은 전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고, 본 발명에 따르면, 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품이 제공되는데, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1층과 제 2층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 구성물을 포함하는 물품의 제조방법이 제공되는데, 본 발명의 방법은 제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 중간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1층 및 제 2층 사이에 한정되는 중간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계를 포함하는 물품의 제조방법이다.

본 발명에 따르면, 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공되는데, 상기 어셈블리는 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리이다.

상기 어셈블리에 있어서 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질이다. 여기에서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분은, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택된다. 상기 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.05 내지 200μ 이고, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.1 내지 100μ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

상기 전자전도성 재료는 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이온 호스트 입자는 이온 치환반응에 의해 얻어지며, 이온 호스트 입자는 Ag_2WO_3 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

본 발명에 따른 배터리 어셈블리에 있어서, 음극은 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하며, 이온 호스트 입자가 LiCoO_2 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다. 상기 이온 호스트 입자는 금속 2칼코겐화물로서, 상기 이온 호스트 입자는 다음의 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z 는 0 내지 약 1 이며, M 및 N 은 Zn , Al , Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자는 LiZnO_2 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 이온 호스트 입자는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하며, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 80μ 이하가 바람직하고, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 20μ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 1μ 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 또한 500nm 이하인 것이 가장 바람직하며, 이온 호스트 입자의 최대 단면치수

가 100nm 이하일 수도 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 10nm 이하이다.

본 발명에 따르면, 다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 이 제공되는데, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해진다.

상기 조성물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것으로서, M이 Zn이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 M이 Al이고, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

그러나, 바람직하게는 M이 Al이고, N이 Zn 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 조성물은 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 1,000°C로 가열하여 제조된다. 보다 상세하게는, M 및 N의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li와 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되며, 상기 현탁액이 동결건조된 것이다.

또한, 상기 분말은 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키게 된다.

y 값은 $0 < y < 0.75$ 이고, 바람직하게는 $0 < y < 0.5$ 이다. 본 발명에 따른 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 내포하며, 원래의 LiMO_2 가 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하며, 또한 M이 Mn, Fe 또는 Ti이다.

본 발명의 조성물은 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되며, 상기 방법에는 300 내지 1400°C의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 상기 공정은, 산소 부분압이 0.21 atm인 조건하에서 가열을 수행하며, LiOH, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 및 Mn이나 Ti의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되며 바람직하게는, Al 및 Mn 또는 Ti의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조된다.

본 발명의 조성물은 사이클중에 스피넬형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐퍼시티의 90% 이상의 캐퍼시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있다. 이는 전자전도성 성분과의 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열시킴으로써 달성되는 것이다. 여기에서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분은 각각 중합체로 이루어진다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y와 z중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y와 z중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y와 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-x)가 되도록 정해지는 조성물의 제조방법이 제공되는데, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li와 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

로 이루어지게 된다.

본 발명의 다른 일면에 따르면, 상기 제조방법에서 상기 현탁액을 동결건조시키는 단계를 포함하고, 또한 상기 분말을 100 내지 850°C로 가열하여 결정화시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 또다른 일면에 따르면, 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 여기에는 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 추가로 포함하게 된다.

본 발명의 조성물은 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물로서, 상기 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된다. 상기 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체로서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수 보조적 매트릭스로 이루어지는 물품이 제공된다.

상기 조성물은, 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 (4-

x)가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품; 상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및 상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스로 이루어지는 물품을 제조함으로써 본 발명의 제품을 제공하고 소기의 효과를 달성할 수 있게 되는 것이다.

본 발명에 따른 물품은 α -NaFeO₂ 내에서 정사방정계 LiMnO₂ 구조 또는 정방정계의 스피넬형 Li₂Mn₂O₄ 구조를 결정화함으로써 제조되며, 상기 물품이 음극이고, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것이 바람직하다.

상기 리튬이온 전도성 치수지지용 매트릭스는 리튬이온 전도성 중합체이며, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체이고, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 모두 중합체일 수도 있다.

본 발명에 따르면, 1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합; 0 내지 70℃의 전체 범위에 걸친 비결정형 및 비-유리질 결합; 및 연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬을 포함하는 중합체 전해질이 제공된다.

상기 중합체 전해질은 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되거나, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되거나, 상기 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성된다.

상기 이온전도성 블록은 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하게 되고, 상기 중합체 전해질은 상기 전해질에 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내게 함으로써 원하는 특성을 나타낼 수 있다.

상기 조성물은 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 10,000 Dalton 이상이다. 또한 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 25,000 Dalton 이상인 것이 바람직하고, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량은 50,000 Dalton 이상인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 이온전도성인 것이 바람직하고, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에센대 폴리에틸에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리이소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는 것이다.

상기 블록 공중합체 사슬의 결합은 -40 내지 70℃의 온도범위에서 비결정형 및 비-유리질이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 0℃ 부근이며, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게는 -25℃ 부근이고, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(Tg)가 -40℃ 부근인 것이 가장 바람직하다.

상기 제 2 블록은 전자 부도체로서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 측쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 페닐기를 거쳐서 상기과 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다.

상기 이온전도성 도메인은 보조적 이온성 전도체에 통합되고, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 도메인이 결합 또는 점착성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되며, 상기 중합체 전해질은 리튬염으로 도핑되어 있다.

배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 본 발명의 중합체 전해질은 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되며, 특히 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것이다. 또한, 상기 블록공중합체는 2블록공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이다.

본 발명의 조성물을 포함하는 부품은 제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1층과 제 2층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1층과 제 2층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 구조로 되어 있다. 상기 중간층 경계면에 위치하는 입자들은 이온 호스트 재료이다.

본 발명의 조성물은 전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고, 본 발명에 따르면, 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품이 제공되는데, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1층과 제 2층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하게 된다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 조성물을 포함하는 물품의 제조방법이 제공되는데, 본 발명의 방법은 제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1 층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 층간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1 층 및 제 2 층 사이에 한정되는 층간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계를 포함하는 물품의 제조방법이다.

본 발명에 따르면, 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공되는데, 상기 어셈블리는 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2 층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리이다.

상기 어셈블리에 있어서 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질이다. 여기에서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분은, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택된다. 상기 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.05 내지 200 μ 이고, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수는 0.1 내지 100 μ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

상기 전자전도성 재료는 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 이온 호스트 입자는 이온 치환반응에 의해 얻어지며, 이온 호스트 입자는 Ag_2WO_3 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다.

본 발명에 따른 배터리 어셈블리에 있어서, 음극은 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하며, 이온 호스트 입자가 $LiCoO_2$ 인 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리가 제공된다. 상기 이온 호스트 입자는 금속 2갈코 겐화물로서, 상기 이온 호스트 입자는 다음의 일반식: $Li_xM_yN_zO_2$ 으로 표시되는 조성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z는 0 내지 약 1이며, M 및 N은 Zn, Al, Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자는 $LiZnO_2$ 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 이온 호스트 입자는 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하며, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 80 μ 이하가 바람직하고, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 20 μ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 1 μ 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수는 또한 500nm 이하인 것이 가장 바람직하며, 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 100nm 이하일 수도 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온 호스트 입자의 최대 단면치수가 10nm 이하이다.

실시예

실시예 1: 혼합 수산화물로부터 $LiCoO_2$ 의 합성

$Co(OH)_2$ 분말 23.70g(Aldrich, Chemical Company, Milwaukee, WI, 화학식량 92.95)과 $LiOH \cdot H_2O$ 분말 (Aldrich Chemical Company, 화학식량 41.96)로 마련된 $\alpha-NaFeO_2$ 구조로 결정화된 $LiCoO_2$ 를 18 시간 120rpm으로 폴리프로필렌 단지에서 산화 알루미늄 밀링 볼(milling ball)로 볼-밀링(ball-milling)에 의해 혼합한다. 혼합된 수산화물 분말을 18시간 고정하여 알루미늄 도가니에서 공기중에서 600°C로 가열하고 난후 냉각시킨다. 도 5는, 분말 X-레이 회절을 나타내는 것으로, (006)/(012) 및 (108)/(110) 라벨의 가깝게 간격을 둔 회절 피크 사이가 명백한 간격으로 표시된, 고차수 $\alpha-NaFeO_2$ 구조를 갖는 분말을 나타낸 것이다.

실시예 2: 혼합 수산화물로부터 $LiAl_{0.25}Co_{0.75}O_2$ 의 합성

$\alpha-NaFeO_2$ 구조로 결정화된 $LiAl_{0.25}Co_{0.75}O_2$ 의 혼합물을 마련한다. $LiOH \cdot H_2O$ 분말 10.49g(Aldrich Chemical Company, 화학식량 41.96), $Co(OH)_2$ 분말 17.43g(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 화학식량 78.00) 120rpm으로 폴리프로필렌 단지에서 산화 알루미늄 밀링 볼로 볼-밀링에 의해 혼합한다. 혼합된 수산화물 분말을 3.5 시간 고정하여 알루미늄 도가니에서 공기중에서 850°C로 가열하고 난후 냉각시킨다. 고차수 $\alpha-NaFeO_2$ 구조를 갖는 분말 X-레이 회절을 나타냈다.

실시예 3: 수산화물 침전 및 동결-건조(freeze-drying)에 의한 $LiCoO_2$ 의 합성

'HT' 구조의 $LiCoO_2$, 즉 $\alpha-NaFeO_2$ 구조를 마련한다. $Co(OH)_2$ 는 $Co(OH)_2$ 에 대해 최소 용해도 pH 부근, pH=11로 유지된 탈이온화된 물에 $LiOH \cdot H_2O$ 용액을 계속적으로 저으면서 탈이온화된 물에 $Co(NO_3)_2$ 용액 0.1M을 첨가함으로써 침전된다. 침전물은 12시간 동안 침지된 후, 원심분리(centrifugation)에 의해 침전된다. 다른 상태로 차후 가열(firing)에 따라 용해되고 건조(drying)에 따라 혼합성분이 분리될 수 있는 저-용해(low-melting) 질산염 혼합물로 재형성되는 질산염 이온은, 행균 과정에서 제거된다. 침전에 따른 상청액(supernatant liquid)을 따라내면, $Co(OH)_2$ 가 pH=11인 탈이온화된 물에서 $LiOH \cdot H_2O$ 의 완충액

으로 초음파적으로 분산된다. 침전물이 원심분리에 의해 맑아지면, 다시 상청액을 따라낸다. 이것이 원심 분리에 의해 맑아진 완충액에서의 분산 주기로, 데카팅(decanting)은 총 5회 행해진다. 헹굼처리된 침전물은 전체 혼합물의 Li 대 Co의 비율이 대략 1로 산출되는 농도로 용해된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 수용액에서 마지막에 분산된다. 다음 상기 현탁액이 액체 질소로 세분화되고, 냉동된 작은물방울들이 일정한 미세한 결정성 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 분산 및 비정질 리튬 수산화물(부분적으로 수산화된)을 얻기 위해 냉동-건조된다(Consol 12LL, the Virtis Company, Gardiner, NY). 냉동-건조된 전조(precursor) 분말을 2시간 동안 $100\text{--}850^\circ\text{C}$ 의 온도에서 공기중에 가열한다. 도 6은 냉동-건조된 분말로, $100\text{--}600^\circ\text{C}$ 은 온도에서 공기중에서 2시간동안 불을 쪼인(firing) 후를 주산한 X-레이 회절(XRD)을 나타낸다. 전조(precursor)는 미세한 결정 상으로써 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 함유한다; 리튬 수산화물은 X-레이에서 비정질이다. 2시간 동안 100°C 의 불을 쪼임에 따라, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 에 대해서 가장 강한 선((001) , (101) , (102))이 크게 약화되는 반면 LiCoO_2 에 대해서는 강한 선이 나타난다. 불을 쪼이는 온도를 증가시킴에 따라, 날카로운 선들은 점점더 결정성이 좋은 생성물을 나타내고, 피크지점과 상대 세기는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조의 'HT' LiCoO_2 를 나타낸다.

실시에 4: 수산화물 침전 및 냉동-건조에 의한 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 의 합성

$y=0.25$, 0.50 및 0.75 인 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 조성물을 마련한다. $y=0.25$ 및 0.50 인 조성물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조로 결정화되는 반면, $y=0.75$ 인 조성물은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조의 다수를 나타내며 소수가 LiAlO_2 의 정방정계의 폴리모프(polymorph)로 결정화된다. 코발트 및 알루미늄 수산화물은 탈이온화된 물에서 분해된, 소량의 Al/Co의 몰 비율로 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)를 함유하는 0.2M 용액을 준비함으로써 동시에 함께-침전된다. 혼합된 수산화물은 $\text{pH}=10.5$ 로 유지된 탈이온화된 물에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 연속적으로 교반된 용액에 상기 용액을 첨가함으로써 침전된다. 침전물을 12시간 동안 침지된 후 원심분리에 의해 침전된다. 실시예 3에 설명된 헹굼 및 침전(settling) 과정은 잔류하는 질산염 이온을 제거하는데 사용된다. 전체 조성물의 Li 대 Co+Al 몰비율이 대략 1인 농도로 용해된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 수성액에 헹굼 처리된 침전물이 마지막에 분산된다. 상기 현탁액(suspension)이 액체 질소로 세분화되고, 냉동된 물방울이 냉동건조되고 난후, $400\text{--}850^\circ\text{C}$ 의 온도로 2시간 공기중에서 가열한다. 도 7은 $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 의 온도로 불을 쪼인후 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$ 분말에 대한 X-레이 회절 주사를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라, X-레이 회절선이 점점더 날카로워지고, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조는 보다더 결정화된 분말을 나타내며, $\text{LiAl}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$ 혼합물은 $200\text{--}700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 공기중에 2시간 동안 소성시킨후(calcining) LiAlO_2 의 정방정계의 폴리모프의 최소량을 나타낸다.

실시에 5: 전기화학 시험

실시에 1-4의 혼합물은 표준 시험 셀 구성으로 시험되었다: (50% EC + 50% DEC) 산화물 + 탄소 + PVDF에서 Li 금속/ 1.0M LiPF_6 . 각각의 셀에 사용된 산화물 분말은 대략 30mg 이다. 셀은 전극 면적의 cm^2 당 0.05 내지 0.4mA 의 일정한 전류 밀도로 충전되고 방전된다.

도 8은 실시예 3 및 실시예 4에 따라 마련된 LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Al}_{1/2}\text{Co}_{1/2})\text{O}_2$ 혼합물에 대한 충전 곡선이다. 충전 전류는 음극 면적의 cm^2 당 0.2mA 이고, 각각의 조성물은 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_y\text{Co}_2\text{O}_2$ 의 공칭 리튬 농도로 충전된다. Al 농도에 따른 전압의 규칙적 증가는 부가적으로 Al이 혼합물의 형성 에너지 증가 효과를 예시하는 것으로 나타난다. 도 9는 공칭 혼합물 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_y\text{Co}_2\text{O}_2$ 의 충전후 동일한 샘플에 대한 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 방전 곡선을 나타낸다. 초기 방전 전압은 양쪽 Al을 함유하는 조성물이 LiCoO_2 에 대한 것보다 높다. $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 에 대한 방전 전압은 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_y\text{Co}_2\text{O}_2$ 너머로 방전된 Li 농도를 크게 벗어나게 된다.

도 10은 각각 실시예 3 및 4에 따라 마련된 LiCoO_2 및 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 를 함유하는 2개의 셀에 대해 시간 함수에 따른 개방-회로 전압을 나타낸다. 셀은 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_y\text{Co}_2\text{O}_2$ 의 공칭 리튬 농도로 충전된다. 다음 셀은 시간에 대해 측정된 충전 전류 및 개방회로 전압으로부터 단선된다. Al-함유 혼합물의 전압은 24 시간 상기 측정 내내 높았다. 또한, 시험에서 측정된 높은 전압은 며칠동안 유지되었다. 전압 증가는 실제 평균 전압인 것으로 나타난다.

도 11은 실시예 2에 따라 마련된 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 혼합물에 대한 2 주기에 걸친 충전-방전 곡선을 나타내는 것으로, $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 충전/방전된다. 여기서, 도 8-10에 따라, 충전 및 방전 전압은 각각 LiCoO_2 에 대한 전압보다 각각 높다.

실시에 6: 수산화물 침전 및 냉동-건조 및 대기 가스 감소에서의 불쪼임, 및 그의 전기화학 시험에 의한 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 의 합성

실시에 4와 유사한 공정에 따라 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 를 마련한다. 알루미늄 및 망간 수산화물은 $\text{pH}=10.5$ 인 탈이온화된 물에 연속적으로 교반된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 1:3 몰비율로 탈이온화된 물에 용해된 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 및 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)를 함유하는 0.2M 용액을 첨가함으로써 동시에 함께 침전된다. 12시간 동안 침지된 침전물은 원심분리에 의해 침전되고, 실시예 3에 설명된 헹굼 및 침전 과정은 잔류하는 질산염 이온을 제거하는데 사용된다. 헹굼처리된 침전물은 전체 조성물의 Li 대 Al+Mn의 비율이 대략 1인 농도로 용해된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 수용액으로 마지막에 분산되고, 실시예 4에 설명된 절차에 따라 냉동-건조된다. 냉동-건조된 전조(precursor)는 공기중에서 그리고 아르곤에서 2시간 동안 $400\text{--}900^\circ\text{C}$ 에서 가열된다. 전조가 공기중에 불이 쪼여질 때, X-레이 회절은 형성된 상이 LiMn_2O_4 침정석(spinel) 및 LiMnO_3 이라는 것을 나타낸다. 그러나, 전조가 아르곤에서 불이 쪼여질 때, 도 12, X-레이 회절은 형성된

상인 NaMnO_2 (A.R. Armstrong and P.G. Bruce, Nature, Vol. 381, p499, 1996)의 Li 이온 교환에 의해 상기 구조로 형성된 순수 LiMnO_2 로 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 이소모르프러스의 단사정계(monoclinic) 변형이라는 것을 나타낸다. 단사정계 상은 $64\text{--}68^\circ$ 범위 $2q$ 에서 2개의 피크 형태로 정방정계의 리튬염(lithiated) 첨정석 상 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 와 구별된다(F. Capitaine, P.Gravereau, C.Delmas, Solid State Ionics, Vol. 89, pp.197-202, 1996). 상기 결과는 LiMnO_2 에 Al의 첨가에 의해 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조 형태가 안정화된다는 것을 나타낸다.

도 13은 실시예 5에 따라 마련된 배터리에 대한 제 1 충전 및 방전 주기를 나타내는 것으로, 음극으로서 상기 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 를 사용한다. 방전 곡선은 이온 교환에 의해 마련된 상기 구조의 LiMnO_2 에 대해 양스트롱과 브루스(Nature, Vol. 381, p. 499, 1996)에 의해 행해진 전압보다 높은, 4V를 초과하는 전압을 나타낸다. 제 1 방전 곡선은 대략 4V 및 3V에서 각각 2개의 전압 평탄역을 나타낸다. 첨정석 LiMn_2O_4 에서 유사한 평탄역 형태가 형성되며, 최상 전압 평탄역은 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 $0 < x < 1$ 사이의 농도 이상의 Li 치윤(interpolation)과 관련되며, 최저 전압 평탄역은 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 $1 < x < 2$ 에 관련되며, 최고 Li 농도는 일반적으로 Li 금속 양극을 사용함으로써 달성된다. 방전에 따른 2개의 전압 평탄역의 형태가 사방정계 LiMnO_2 (R.J. Gummow, D.C.Liles, and M.M. Thackeray, Mat. Res. Bull., Vol. 28, pp1249-1256, 1993) 및 이온 교환(G. Vitins and K. West, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 8, pp2587-2592, 1997)에 의해 마련된 단사정계 LiMnO_2 에 대해 보고되었고, 첨정석 LiMn_2O_4 및 리튬염 첨정석 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 각각 구조의 카티온(cation) 차수 변화에 기여했다.

도 14는 주기함수에 따른 실시예 5에 따라 마련된 배터리의 충전 용량을 나타내는 것으로, 음극으로 본 실시예에 따라 마련된 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 를 사용한다. 배터리는 2.0V 내지 4.4V 전압 범위 이상으로 순환하여, 양쪽 전압 평탄역을 포함한다. 제 1 5 주기 이상에서는 초기에 충전 용량이 감소되나, 다시 증가하고 약 150 주기에서 일정하다. 상기 용량은 40 주기 이상에서 유지된다. 해당 에너지 밀도는 음극 물질의 약 290mAh/g이다.

상기 치윤 혼합물의 순환운동 안정도는 Li-Mn-O에 기초한 혼합물에 대해 우세하다. 공지된 기술에서 LiMnO_2 첨정석이 양쪽 전압 평탄역 이상에서 순환될 때, 용량은 급격히 쇠퇴한다. 상기 효과는 충분한

Mn^{3+} 이온의 존재에 따른 집합성의 Jahn-Teller 뒤틀림에 때문이다. 추가로, 사방정계 및 단사정계의 LiMnO_2 는 양쪽 전압 평탄역 이상에서 순환될 때 용량이 급격히 약해지는 것으로 나타났다(I. Koetschau, M.N. Richard, J. R.Dahn, J.B. soupart, and J.C. Rousche, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, pp. 2906-2910, 1995, and G. Vitins and K. West, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 8, pp. 2587-2592, 1997). 상기 치윤 혼합물의 안정도는 양쪽 전압 평탄역 이상에서 순환할 때 실제 용량이 증가하고 다른 Li-Mn-O 혼합물과 비교하여 혼합물의 에너지 밀도는 용량 손실이 크지 않게 1개 전압 평탄역 이상에서만 반복적으로 순환할 수 있다.

리튬 산화망간에 Al의 첨가는 기술 분야의 전문가들에게 기대치 못한 향상 결과를 나타냈다. 사실, F. Le Cras et al.(Solid State Ionics, Vol. 89, pp. 203-213, 1996)는 LiAlMnO_4 조성물의 첨정석이 유사한 전압 범위 이상에서 순환할 때 용량 손실이 급격히 나타나, 본 발명에서 삭제했다. 그러나, 이는 사방정계의 LiMnO_2 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 첨정석과 동일한 상 구조인 $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 조성물의 치윤 혼합물이 전압 평탄역 및 높은 에너지 밀도 이상에서 양호한 순환 작용을 나타낸다는 결과이다.

상기 결과는 실시예 2에 설명된 것처럼 혼합된 수산화물 분말을 사용함으로써, 또는 실시예 4 및 6에 설명된 것처럼 동시-침전되고 냉동-건조된 분말을 사용함으로써 이루어지고, 발명의 주장을 실현시킬 수 있다.

실시예 7: 미세상-분별, 비정질, 비투명, 나노구조 블록 코중합체 전해질(Microphase-separated, Amorphous Non-Glassy Nanostructured Block Copolymeric Electrolyte)마련

마이크로상-분별, 비정질, 비투명(non-glassy) 나노구조 블록 코중합체 전해질, 특히 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴산(PMMA-b-PMnG)이 있는 라우릴(lauryl) 메타크릴산의 코중합체는 기폭약(initiator)으로서 단일함수의(monofunctional) 디페닐 메틸 칼륨 및 용매로서 THF를 사용하여 음성 합성(anionic synthetic) 경로에 의해 구성된다. 디페닐 메틸 칼륨은 나프탈린 및 칼륨 나프탈화물(naphthalide)을 생성하기 위한 THF의 과잉 칼륨 금속의 제 1 반응후, 실온에서 등가 화학량론의 디페닐 메탄을 첨가함으로써 마련된다. 공중합(copolymerization) 과정에서, 기폭약 용액은 비활성 가스 분위기에서 새롭게 추출된 THF로 마련되며, 상기 용액이 -40°C 로 냉각되면, 추출된 모노머가 천천히 적정된다. 라우릴 메타크릴산이 먼저 주입되고, 다음 30분뒤에 MnG 매크로모노머(macromonomer) 동량을 주입한다. 각각 MnG 매크로모노머는, 결정성에 대한 한계 이하인, 약 9 산화 에틸렌 유닛을 함유한다. 가스가 제거된 메탄올과의 중결 말지막에, 공중합체 용액은 회전 증발기상에 농축되고, 헥산:THF가 10:1(v/v)으로 침전되고, 마지막으로 무색의 중합체를 분리시키기 위해 원심분리된다. 디블록 코중합체의 분자량은 대략 $\text{MW}=170,000$ 달톤인 크기 배제 크로마토그래피/광 산란에 의해 결정된다. 비교를 위해서, PMnG 호모중합체는 또한 유사한 절차를 따라 음성적으로(anionically) 합성된다. 중합체의 분자량 및 배합(compositional) 특성을 표 III에 나타냈다. 상기 시스템은 실온에서 양쪽 블록의 높은 이동도에 기인하여 장점이다. 물질은 FTIR, NMR 및 GPC에 의해 구조적으로 특징화된다. 추가적으로, 마이크로상 분별은 (PMMA-b-pMnG)시스템에서 결정된다. 가열층을 사용하여 200°C 이상으로 샘플의 간단한 가열이 샘플내의 유도 흐름으로 실패했고, 이는 블록 차단의 강력한 증거를 제공한다.

[표 3]

	합 성 (PLMA:PMnG, v:v)	분자량(g/mol)	25℃에서 이온 전도율 (10^{-6} S/cm)
PLMA-b-PMnG	47:53	64,700	2.54
PLMA-b-PMnG	32:68	77,800	4.44
PLMA-b-PMnG	23:77	62,900	6.13
PMnG	0:100	100,000	9.57

상기 시스템의 레올로직컬(rheological) 특징부여는 평행판 설치물을 갖춘 레오미터릭 ARES 레오미터를 사용하여 이루어진다. 중합체는 1mm 이하 간극 폭 및 약 1000g의 안정성의 정규 힘으로 가압된다. 복잡한 강성률, $G = G' + iG''$ 은, 25℃ 내지 90℃의 온도에서 0.1 내지 250 rad s^{-1} 의 주파수 범위 이상에서 1.5%의 고정된 응력에서 중합체를 동력학적으로 변형(shearing) 함으로써 주파수의 함수로써 측정된다. 블록 코중합체의 레올로직컬 반응은 물질이 규칙적 상태인지 또는 불규칙적 상태로 잔류하는지에 따라 동력학적으로 다양하게 용해된다. 도 15는 PLMA-b-PMnG 블록 코중합체의 저장(G') 및 손실(G'') 계수에 대한 결과를 나타낸다. 낮은 주파수에서 저장 계수는 평탄역 값을 나타내며 손실 계수는 $G'' \sim \omega^{0.5}$ 인 전력 법칙으로 제한된다고 가정한다. 상기 저주파수 비례축소 반응은 마이크로상-분별 시스템의 특징을 나타내며 그의 고체형 특징을 입증한다(Karis, Russel, et al., Macromolecules, 1995, 28, 1129). 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, PEGDME(Polysciences, $M=430 \text{ g mol}^{-1}$)의 상당량(23wt%) 첨가로도, 도 15에서 관찰되는 저-주파수 비례축소 반응은 유지되며, 이들 짧은 PEO 사슬은 코중합체 형태의 PMnG 영역으로 한정되게 머무르는 것을 나타낸다. 또한 나노스케일 영역의 형성은 투과전자현미경(도 20)으로 직접 영상화 함으로써 확인된다. 대조적으로, PMnG 호모중합체는 용해된 상태에 있는 중합체를 나타내는 저주파수 비례축소 반응 $G'' \sim \omega$ 를 나타낸다.

전해물은 리튬염으로 도프된다(염의 종류는 공지된 것이 적합하다). 농도는 $\text{EO}:\text{Li}^+=20:1$ 이다. 디불록과 LiCF_3SO_3 의 $\text{EO}:\text{Li}^+$ 조성물이 4:1 및 87:1 사이임에도 DSC에 의해 도시된 것처럼 결정체가 나타나지 않는다; 중합체는 단지 압력이 110℃에서 인가될 때만 흐른다.

전도도 측정은 PEO(중합체 연구소, $M=448,000 \text{ g mol}^{-1}$)에서 행했고, PMnG 호모중합체, 및 PLMA-b-PMnG 블록 코중합체는 염 농도 $[\text{EO}]:\text{Li}^+=20:1$ 로 고정된다. 전도도 측정에 대한 표본은 처음에 24시간 동안 70℃에서 진공 오븐에서 건조된다. LiCF_3SO_3 (리튬 트리플레이트(triflate))는 24시간동안 130℃로 진공속에서 건조된다. 다음 물질은 비활성 분위기로 전송되고, THF 또는 아세토니트릴(acetonitrile) 건조시 용해되고, 용액이 유리 다이에 위치된다. 중합체/염류 합성물은 70℃에서 48 시간 동안 진공상태에서 어닐처리된다. 아르곤 상태에서, 중합체 전해물은 316 강철형태로 구성된 한쌍의 차단 전극 사이에 장전되어, 250 μm 두께로 가압되고, 24시간 동안 70℃로 어닐처리된다. 20℃ 내지 90℃의 온도 간격으로 Solartron 1260 임피던스 이득/상(Gain/phase) 분석기를 사용하여 임피던스 분광기로써 측정된다.

도 16은 실온에서 도프된 47:53 PLMA-b-PMnG 블록 코중합체는 도프된 PEO보다는 2차수 높은 크기이고, 순수 PMnG 와는 유사한 이온 전도도를 나타낸다. 예상한바대로, 코중합체의 PMnG 함량 증가는 전도도를 증가시키는데 효과적이다(표 III). PEGDME를 갖춘 블록 중합체를 혼합함으로써 상당히 높은 전도도가 달성되며, 그 결과 실온에서 σ 값은 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에 이른다.

주기적 볼타미터측정법은 전기화학적 안정도의 범위를 측정하기 위해 염 농도 $[\text{EO}]:\text{Li}^+=20:1$ 로 87wt% 47:53 PLMA-b-PMnG 및 23wt% PEGDME로 구성된 블록 코중합체 전해질(BCE)로 수행된다. BCE는 리튬의 카운터 전극과 알루미늄의 작업 (working) 전극 사이에 개재되며, 약 150 μm 두께로 가압된다. 리튬 참조 전극은 측면을 통해 셀 속으로 압출되고 작업 전극 부근에 위치된다. 전위는 스위프(sweep) 비율 5 mVs^{-1} 에서의 Li/Li 대 -0.3 내지 + 6.0V로 주사된다. $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 이하의 전류 레벨은 2.0 및 5.3V 사이에서 측정되고, 상업상의 리튬-이온 배터리에 사용되는 것을 일괄하는, 상기 전압 간격에서, 즉 2.5 내지 4.2V에서 물질은 전기화학적으로 안정성을 나타낸다.

BCE는 리튬-포일 양극 및 LiCoO_2 (57%), 카본 블랙(7wt%), 그래파이트(6wt%), 및 폴리아크릴리온리트리(polyacrylonitrile)(9wt%)의 혼합 음극을 갖추고, LiClO_4 (21wt%)로 도프된 부틸로락톤(butyrolactone) 및 에틸렌 카보네이트로 가소화된 배터리에서 충전/방전 시험에 사용된다. 전해질 막은 15wt% 건조 THF 용액으로부터 리튬 포일 상에 직접적으로 도프된 블록 코중합체를 주조함으로써 건조 상자에 마련된다. 생성된 전해질 막은 과잉 용매를 제거하기 위해서 방새도록 실온에서 진공상태에 두고, 약 150 μm 두께로 압착한다. 사이클 시험은 +20℃ 내지 -20℃의 온도 범위에 대하여 MACCOR Series 4000 Automated Test System으로 2.0 및 4.4V 사이에서 행해진다. 도 17(a)에 도시된 것처럼, 실온에서 배터리는 뛰어난 가역성을 나타내고 가역용량은 약 100 mAhg^{-1} 이다. -20℃에서 배터리는 완전한 기능성을 보유하고, 즉, 방전 및 충전될 수 있으나, 용량은 도 17(b)에 도시된 것처럼, 실온에서 측정된 결과 감소된다.

낮은 온도(-20℃이하)에서의 작업 데이터를 달성은 음극 파손을 의심함으로써 실패했다. 또한 BCE의 전기적 수행력을 평가하기 위해서, 제 2 테스트 셀은 리튬으로 구성된 양쪽 전극으로 구성된다. $\text{Li}/\text{BCE}/\text{Li}$ 셀은 인가된 전위가 50mV에서 d.c. 분극화에 사용되고, 전류 응답이 측정된다. 등온선의 실험은 10° 간격으로 +20℃ 내지 -50℃에서 행해진다. BCE 전도도는 온도에서 감소되면서, 물질은 -40℃이하에서 전류가 통과할 수 있는 능력을 나타낸다. -40℃ 및 -46℃ 사이의 실온에서, 코중합체의 PLMA 블록은 급격한

리튬 이온 이동도가 떨어지는 결과를 나타내는 유리 전송변화를 거친다. 상기 실험은 또한 초기 전류에서 안정-상태 전류비로부터 Li^+ 의 이동수를 결정할 수 있게 한다. 실온은 $t_{\text{Li}^+}=0.5$.

실시에 8: 전자전도성 중합체 및 이온전도성 중합체의 2연속적 중간투과성 미세구조체의 제조

전기적으로-전도성있는 중합체; 폴리(p-페닐렌-비닐렌)(PPV)는 다음 전조 경로를 통해 제조된다(P.L. Burn, et al. J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 1, 1992, 3225). 콘주게이트되지 않은 중합체는 안정성 및 가공성이 양호하고 간단한 가열처리로 공액 PPV로 쉽게 전환시킬 수 있다. 중합체 전조는 실시예 7의 이온적으로 전도성인 디블록 코중합체와 혼합되고, 쌍방연속적이고, 전기적으로 전도성인 중합체 및 이온적으로 전도성인 중합체의 침투성 마이크로구조는 용매 캐스팅에 의해 마련되거나 또는 상기 혼합물을 유리 슬라이드에서 코팅 및 210°C 진공상태에서 생성막을 가열함으로써 마련된다. 광학 현미경은 쌍방연속적이고, 침투성의 마이크로구조 속으로 2개 중합체의 상 분리를 나타낸다. 상-분별 구조의 광학 현미경 사진을, 640배 확대하여 도 18에 나타냈다.

실시에 9: 전자전도성 중합체 및 이온전도성 중합체의 2연속적 중간투과성 미세구조체의 제조

술폰화 폴리아닐린이 보고된 방법에 따라 합성된다(J.Yue, et al., J.Am.Chem.Soc., 112,2800(1990)). 메틸메타크릴산(methylmethacrylate)(MMA)의 임의 코중합체 및 MnG는 실시예 7의 방법과 유사한 방법으로 음성적으로 합성되나, 임의 코중합체 구조를 형성하기 위해 양쪽 모노머를 동시에 첨가한다. SPAn 및 P(MMA- γ -MnG) 혼합물은 메탄올 또는 m-크레졸 용액으로부터 캐스트된다(cast). 생성된 침투성 마이크로구조는 광학 및 투과 전자 현미경에 의해 구조적으로 특징화된다. 상 분리의 특정 길이는 0.01 및 10 마이크로미터 사이에서 처리 조건에 따라 변화될 수 있다.

실시에 10: 전자전도성 중합체 및 이온전도성 중합체를 사용하여 중간층 경계면에 입자들이 위치하는 2연속적 중간투과성 미세구조체의 제조

술폰화 폴리아닐린(SPAn:전기적으로-전도성있는 중합체), P(MMA- γ -MnG)(임의 코중합체 전해질), 미세한 입자의 Al_2O_3 (직경이 $5\mu\text{m}$)가 메탄올 또는 m-크레졸 용액으로부터 캐스트된다. 도 19는 생성 침투성 마이크로구조의 광학 현미경 사진이다. Al_2O_3 상은 중합체 전해질-농후 영역(밝은 상)과 SPAn-농후 영역(어두운 상) 사이의 경계면을 나타내는 어두운 입자로서 보여진다.

약 0.1 마이크로미터 직경의 SPAn 및 P(MMA- γ -MnG) 및 TiO_2 입자가 유사한 방식으로 캐스트된다. 중합체의 상 분리가 일어나고 TiO_2 는 상호상 경계로 분리되도록 TEM에 의해 관찰된다.

산업상이용가능성

지금까지는 본 발명의 바람직한 구체예에 의해서 본 발명의 조성물, 본 발명의 조성물의 제조방법, 본 발명의 조성물을 포함하는 물품, 본 발명의 조성물 및 상기 물품을 포함하는 본 발명에 따른 충전용 배터리 어셈블리에 관하여 설명하였으며, 본 발명은 전술한 실시예에 의해 보다 구체적으로 이해되고 파악되어야 할 것이다.

전술한 본 발명에 관한 설명으로부터 당해 기술분야의 숙련된 당업자라면 본 발명의 사상과 범위를 용이하게 이해할 수 있을 것이며, 본 발명의 청구범위와 사상 이내에서 본 발명의 구체적인 구성을 변형시키거나 변화시킬 수 있음을 자명하게 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시예들은 본 발명을 조금이라도 제한하고자 하는 의도로 제공된 것이 아니며, 본 발명의 범위는 이하의 청구범위에 의해서만 제한될 수 있는 것으로 이해되어야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음의 일반식으로 표시되는 조성물: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$

상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전 (4-x)가 되도록 정해진다.

청구항 2

제 1항에 있어서, α - NaFeO_2 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, M이 Zn인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, M이 Al인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, N이 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu 및 B로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, M이 Al이고, N이 Zn 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항중 어느 한 항에 있어서, 금속 수산화물들의 분말을 혼합하고 400 내지 1,000℃로 가열하여 제조되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 7항중 어느 한 항에 있어서, M 및 N의 수산화물 분말을 리튬염 수용액에 분산시키고 가열하여 결정화시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1항 내지 제 7항중 어느 한 항에 있어서, M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키고, 침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하고, 침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시킨 다음, 현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 현탁액이 동결건조된 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 상기 분말을 100 내지 850℃로 가열하여 결정화시킨 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항중 어느 한 항에 있어서, $0 < y < 0.75$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서, $0 < y < 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항중 어느 한 항에 있어서, 일반식 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 로 표시될 수 있고, 상기 화합물은 α -NaFeO₂ 구조를 내포하며, 원래의 LiMO₂가 α -NaFeO₂ 구조를 순수 물질로서 형성하지 못하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 15항에 있어서, M이 Mn, Fe 또는 Ti인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, M이 Mn인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제 15항에 있어서, M이 Mn 또는 Ti인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제 15항 내지 제 18항중 어느 한 항에 있어서, 감압조건하의 가스 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 방법이 300 내지 1400℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제 19항에 있어서, 산소 부분압이 0.21 atm인 조건하에서 가열을 수행하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22

제 18항 내지 제 21항중 어느 한 항에 있어서, LiOH, LiOH·H₂O, Al(OH)₃, 및 Mn이나 Ti의 수산화물의 분말을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23

제 10항 또는 제 15항 내지 제 20항중 어느 한 항에 있어서, Al 및 Mn 또는 Ti의 수산화물을 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시켜서 제조되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24

제 15항 내지 제 23항중 어느 한 항에 있어서, 사이클중에 스피널형 구조의 2개 전압 평탄화 특성을 나타내고, 20 사이클 후에, 제 1 방전 캐패시티의 90% 이상의 캐패시티를 나타내면서 2개 전압 평탄화 모두에 대하여 반복해서 사이클링될 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25

제 1항 내지 제 24항중 어느 한 항에 있어서, 전자전도성 성분과의 전자 커뮤니케이션 및 이온전도성 성분과의 이온 커뮤니케이션에 있어서 이온 호스트 입자로서 구성 및 배열되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 26

제 25항에 있어서, 전자전도성 성분과 이온전도성 성분이 각각 중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 27

일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x 및 y와 z중의 하나는 0 내지 약 1의 수이고, y와 z중의 다른 하나는 0 내지 1의 수이며, 상기 y와 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전인 (4-x)가 되도록 정해지는 조성물의 제조방법으로서,

M 및 N의 수산화물을 염기성 pH의 M 및 N 질산염 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계;

침전된 수산화물을 세척하여 질산 이온을 제거하는 단계;

침전된 수산화물을 예컨대 LiOH와 같은 리튬염 수용액내에 Li과 M 및 N의 몰비율이 1이 되도록 분산시키는 단계; 및

현탁액을 건조시키고 분말을 가열하여 결정화시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 28

제 27항에 있어서, 상기 현탁액이 동결건조시키는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 29

제 27항 또는 제 28항에 있어서, 상기 분말을 100 내지 850℃로 가열하여 결정화시키는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 30

제 27항 내지 제 29항중 어느 한 항에 따른 방법으로 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되고 y가 0 내지 약 1인 조성물을 제조하는 방법으로서, 수산화 코발트 및 수산화 알루미늄을 질산 코발트 및 질산 알루미늄 수용액으로부터 동시에 공침전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 31

제 30항의 방법에 따라 제조된 일반식 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 으로 표시되는 조성물.

청구항 32

제 1항 내지 제 26항 또는 제 31항에 따른 조성물로부터 이온을 이온전도성 물질내로 보내고 전자를 전자전도성 물질내로 보내는 단계를 포함하는 방법.

청구항 33

제 32항에 있어서, 이온전도성 물질과 전자전도성 물질이 중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제 32항 또는 제 33항에 있어서, 조성물을 이루는 복수개의 이온 호스트 입자들로부터 복수개의 이온 및 전자들을 동시에 탈취하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제 1항 내지 제 26항 또는 제 31항에 따른 조성물로 이루어지는 제 1 부품;

상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및

상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스

로 이루어지는 물품.

청구항 36

일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 으로 표시되고, 상기 식에서 M은 금속 원자 또는 주계열 원소이고, N은 금속 원자 또는 주계열 원소이며, x, y 및 z는 0 내지 약 1의 수이고; M이나 N의 어느 하나가 Ni일 때 다른 하나는 Al, B 또는 Sn이 될 수 없고, M이나 N의 어느 하나가 Co일 때 다른 것은 Al, B, Sn, In, Si, Mg, Mn, Cu, Zn, Ti 또는 P가 될 수 없는 조건하에서, y 및 z는 화합물의 M_yN_z 부분의 정격 하전이 $(4-x)$ 가 되도록 정해지는 조성물로 이루어지는 제 1 부품;

상기 제 1 부품과 전기적으로 소통되는 전기전도성 재료; 및

상기 제 1 부품과 리튬이온이 소통될 수 있도록 위치하는 리튬이온 전도성 치수보조적 매트릭스로 이루어지는 물품.

청구항 37

제 36항에 있어서, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 내에서 정사방정계 LiMnO_2 구조 또는 정방정계의 스피넬형 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 구조를 결정화하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 38

제 35항 내지 제 37항중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품이 음극인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 39

제 35항 내지 제 38항중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기전도성 재료가 카본블랙인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 40

제 35항 내지 제 37항중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬이온 전도성 치수지지용 매트릭스가 물품이 리튬이온 전도성 중합체인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 41

제 35항 내지 제 40항중 어느 한 항에 있어서, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질중의 하나 이상이 중합체인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 42

제 41항에 있어서, 이온전도성 매트릭스와 전기전도성 물질이 중합체인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 43

중합체 전해질로서,

1개 이상의 이온전도성 블록 및 상기 이온전도성 블록과 비혼화성인 1개 이상의 제 2 블록을 포함하는 복수개의 블록공중합체 사슬의 비-교차결합성 결합;

0 내지 70℃의 전체 범위에 걸친 비결정형 및 비-유리질 결합; 및

연속적 이온전도성 경로를 제공하는 이온전도성 블록의 결합에 의해 한정되는 비결정형 도메인의 연속적 매트릭스, 및 제 2 블록의 결합에 의해 한정되는 이온전도성 도메인과 비혼화성인 비결정형 제 2 도메인을 포함하는 나노-단위 구조로 규칙적으로 배열된 사슬

을 포함하는 중합체 전해질.

청구항 44

제 43항에 있어서, 나노-단위 구조가 불규칙적 용융물의 감소시에 형성되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 45

제 43항에 있어서, 나노-단위 구조가 용액으로부터 증발시에 형성되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 46

제 43항에 있어서, 나노-단위 구조가 용액으로부터 침전시에 형성되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 47

제 43항 내지 제 46항중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온전도성 블록이 적당한 염을 사용하여 도핑처리될 때 연속적 이온전도성 도메인을 형성하는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 48

제 43항 내지 제 47항중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질에는 교차결합, 결정화 및 유리화가 배제되고, 규칙적 구조가 광범위한 치수안정성을 나타내며, 높은 이온전도성을 제공하는 사슬이동성을 나타내는 것

을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 49

제 48항에 있어서, 블록간의 비공유적 화학적 인력이, 이온전도성을 제공하면서도 치수안정성을 유지하는 사슬이동성을 허용하는 사슬들간의 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 50

제 43항 내지 제 49항중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 10,000 Dalton 이상인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 51

제 50항에 있어서, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 25,000 Dalton 이상인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 52

제 51항에 있어서, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 50,000 Dalton 이상인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 53

제 52항에 있어서, 상기 이온전도성 중합체의 블록 공중합체 사슬의 분자량이 100,000 Dalton 이상인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 54

제 43항 내지 제 53항중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 블록이 이온전도성인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 55

제 43항 내지 제 53항중 어느 한 항에 있어서, 제 2 블록이 폴리데실 메타크릴레이트, 폴리라우릴 메타크릴레이트, 폴리알킬 아크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 에컨대 폴리에틸에틸렌 및 폴리에틸렌프로필렌과 같은 폴리부타디엔과 폴리이소프렌으로부터 유도되는 포화중합체 또는 공중합체, 및 이것들의 공중합체, 그리고 알킬플루오로카본의 유연성 측쇄 및 페닐기를 거쳐서 부착된 실록산 측쇄를 가지는 변성 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비-이온전도성 아크릴레이트를 포함하며, 상기 폴리데실 메타크릴레이트와 폴리라우릴 메타크릴레이트의 데실 및 라우릴기는 블록의 유리전이온도가 서비스 온도보다 낮을 수 있는 정도로 탄소수가 많은 기로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 56

제 43항 내지 제 55항중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체 사슬의 결합이 -40 내지 70°C의 온도 범위에서 비결정형 및 비-유리질인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 57

제 43항 내지 제 56항중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)가 0°C 부근인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 58

제 43항 내지 제 57항중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)가 -25°C 부근인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 59

제 43항 내지 제 58항중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 블록의 유리전이온도(T_g)가 -40°C 부근인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 60

제 43항 내지 제 53항중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 블록이 전자 부도체인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 61

제 43항 내지 제 60항중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온전도성 블록이, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 짧은 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체, 측쇄 길이가 20개 이하의 산화단위를 가진 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 변성된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, 폴리에틸렌 옥시드와 폴리에틸렌 글리콜 측쇄를 포함하도록 페닐기를 거쳐서 상기와 동일하게 변성된 폴리스티렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 62

제 43항 내지 제 60항중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온전도성 도메인이 보조적 이온성 전도체

에 합쳐지는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 63

제 62항에 있어서, 상기 보조적 이온성 전도체가 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 64

제 43항 내지 제 63항중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온전도성 블록의 결합에 의해서 한정되는 도메인이 결합 또는 접착성의 미세한 상분리의 결합에 기인하여 연속 이온경로를 한정하게 되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 65

제 43항 내지 제 60항중 어느 한 항에 있어서, 리튬염으로 도핑된 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 66

제 43항 내지 제 65항중 어느 한 항에 있어서, 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 67

제 66항에 있어서, 이온성 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 68

제 66항에 있어서, 리튬 고상 배터리내의 전해질로서 구성 및 배치되는 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 69

제 43항 내지 제 68항중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록공중합체가 2블록공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 70

제 43항 내지 제 68항중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 트리블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 전해질.

청구항 71

제 1 성분을 포함하는 제 1 층, 및 상기 제 1층에 대하여 비혼화성이고 제 2 성분을 포함하는 제 2층의 사이에 침투할 수 있는 치수안정적인 미세구조를 가지고, 상기 제 1 구조 및 제 2 성분들은 중합체성 재료이며, 제 1층과 제 2층 사이에 중간층 경계면이 한정되고, 상기 중간층 경계면에서 제 1층과 제 2층 사이에 1개 이상의 입자가 위치하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 72

제 71항에 있어서, 상기 입자들이 이온 호스트 재료인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 73

전자전도성 중합체, 이온전도성 중합체, 및 상기 전자전도성 중합체와 전자 소통관계에 있고 상기 이온전도성 중합체와 이온 소통관계에 있는 복수개의 이온 호스트 입자를 포함하는 물품으로서, 상기 전자전도성 중합체와 이온전도성 중합체는 치수안정적이고 2개의 연속적 중간침투성 중합체 미세구조체를 형성하며, 상기 중합체 미세구조체는 전자전도성 중합체에 의해 한정되는 전자전도층, 및 상기 전자전도층과 비혼화성인 이온전도성 중합체에 의해 한정되는 이온전도층을 형성하고, 상기 전자전도층과 이온전도층은 사이에 층 경계면을 한정하며, 상기 제 1층과 제 2층 사이의 층 경계면에 이온 호스트 입자가 위치하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 74

물품의 제조방법으로서,

제 1 성분, 제 2 성분 및 1개 이상의 입자를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 고화시키고 상기 제 1 성분이 상기 제 2 성분으로부터 상분리되도록 하여, 상기 제 1 성분으로 이루어진 제 1 층 및 상기 제 2 성분으로 이루어지고 상기 제 1층과 비혼화성인 제 2 층으로 이루어지는 중간침투성 미세구조체를 형성시키고, 상기 제 1층 및 제 2층 사이에 한정되는 층간경계부에 1개 이상의 입자가 생성되어 위치하도록 하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품의 제조방법.

청구항 75

고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리로서,

양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극과 각각 이온 소통관계에 있는 제 1 전해질; 및 상기 양극 및 상기 음극과 각각 전자 소통관계에 있는 제 2 전해질을 포함하고, 1개 이상의 상기 양극 또는 음극은 전자전도성 제 1 성분, 이온전도성이고 상기 전자전도성 성분과 비혼화성이며 배터리의 사용 온도에서 상기 전자전도성 성분과 층간분리가 이루어진 제 2층, 및 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분간의 층간 경계에 위치하는 이온 호스트 입자들로 이루어진 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 76

제 75항에 있어서, 제 1 성분은 전자전도성 중합체이고, 제 2 성분은 제 2의 블록공중합체 전해질인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 77

제 75항 또는 제 76항에 있어서, 전자전도성 성분 및 이온전도성 성분이, 상기 2개 성분들의 용융물을 냉각시키거나 상기 2개 성분들의 용액으로부터 용매를 증발시켜서 초래되는 스피노달 분해에 의해 유도된 중간침투성 미세구조체를 형성할 수 있도록 선택되는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 78

제 75항 내지 제 77항중의 어느 한 항에 있어서, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수가 0.05 내지 200 μ 인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 79

제 78항에 있어서, 제 1 성분 및 제 2 성분중 하나 이상의 단면 치수가 0.1 내지 100 μ 인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 80

제 75항 내지 제 79항중의 어느 한 항에 있어서, 전자전도성 재료가 폴리아세틸렌, 폴리(1,4-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 술폰화 폴리아닐린, 트랜스-폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리이소시아나프탈렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리티오펜 및 폴리(3-알킬-티오펜)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 81

제 75항 내지 제 80항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 이온 치환반응에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 82

제 75항 내지 제 81항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 Ag_2WO_3 인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 83

제 75항 내지 제 82항중의 어느 한 항에 있어서, 음극이 2연속적 중간침투성 미세구조체로 이루어지고, 리튬 이온 및 전자의 축퇴가 에너지 측면에서 역행하게 되는 리튬 이온 호스트 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 84

제 83항에 있어서, 제 75항 내지 제 81항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 $LiCoO_2$ 인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 85

제 83항 또는 제 84항에 있어서, 상기 이온 호스트 입자가 금속 2칼코겐화물인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 86

제 83항 내지 제 85항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 다음의 일반식: $Li_xM_yN_zO_2$ 으로 표시되는 조성물이고, 상기 식에서 x, y 및 z는 0 내지 약 1이며, M 및 N은 Zn, Al, Cd 및 주계열 원소들중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 87

제 86항에 있어서, 이온 호스트 입자가 $LiZnO_2$ 인 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 88

제 75항 내지 제 80항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 및 마그네슘 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이온의 호스트를 포함하는 것을 특징으로 하는 고품 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 89

제 75항 내지 제 80항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자가 리튬 이온 호스트를 포함하는 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 90

제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 80μ 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 91

제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 20μ 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 92

제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 1μ 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 93

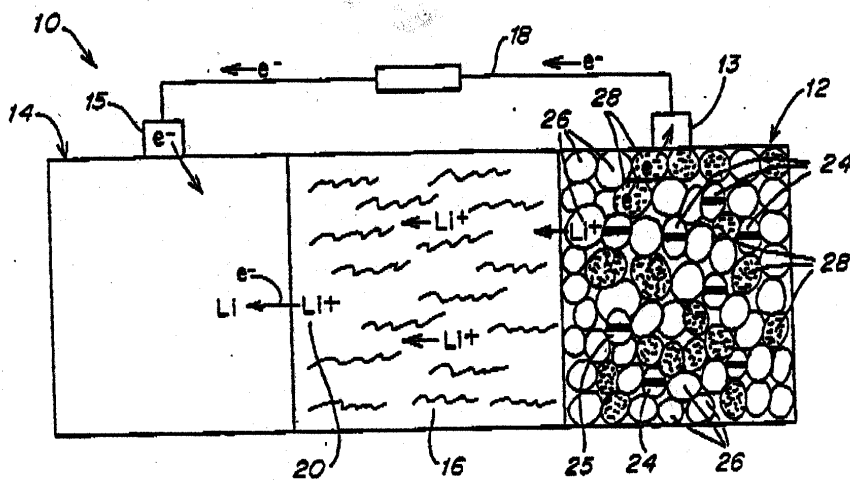
제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 500nm 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 94

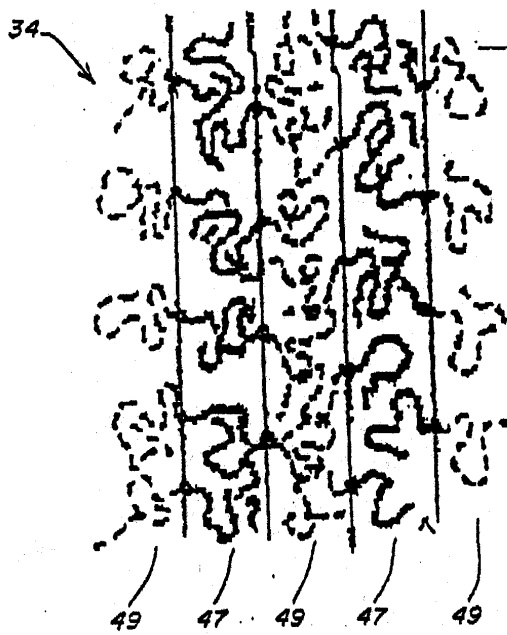
제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 100nm 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

청구항 95

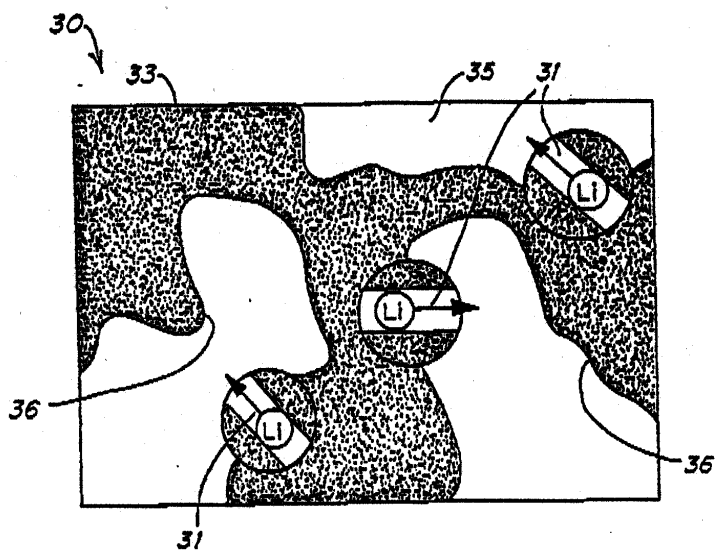
제 75항 내지 제 89항중의 어느 한 항에 있어서, 이온 호스트 입자의 최대 단면 치수가 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 고형 중합체 전해질 배터리 어셈블리.

도면**도면1**

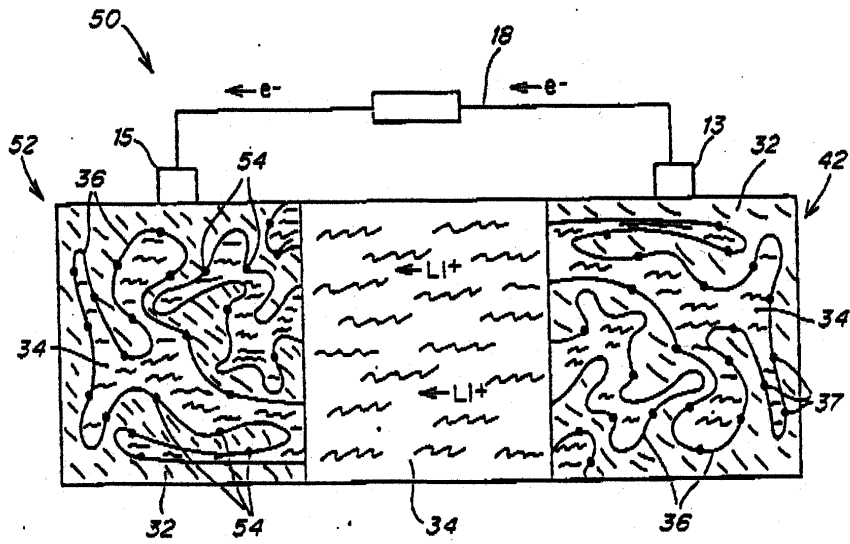
도면2



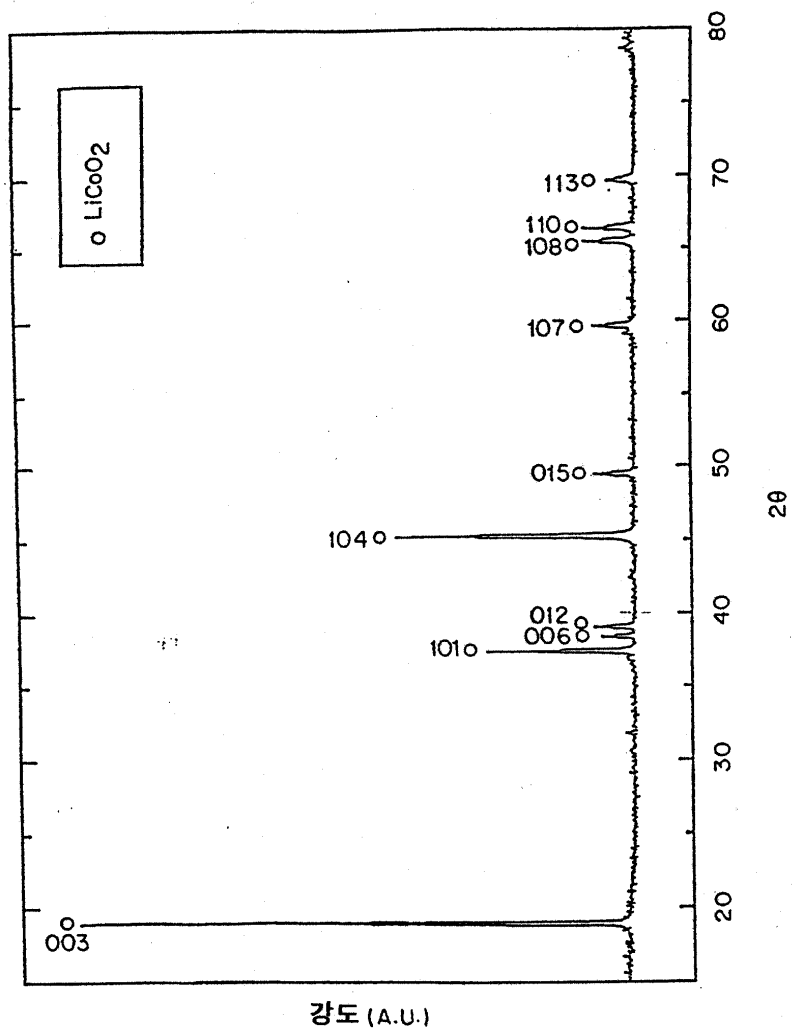
도면3



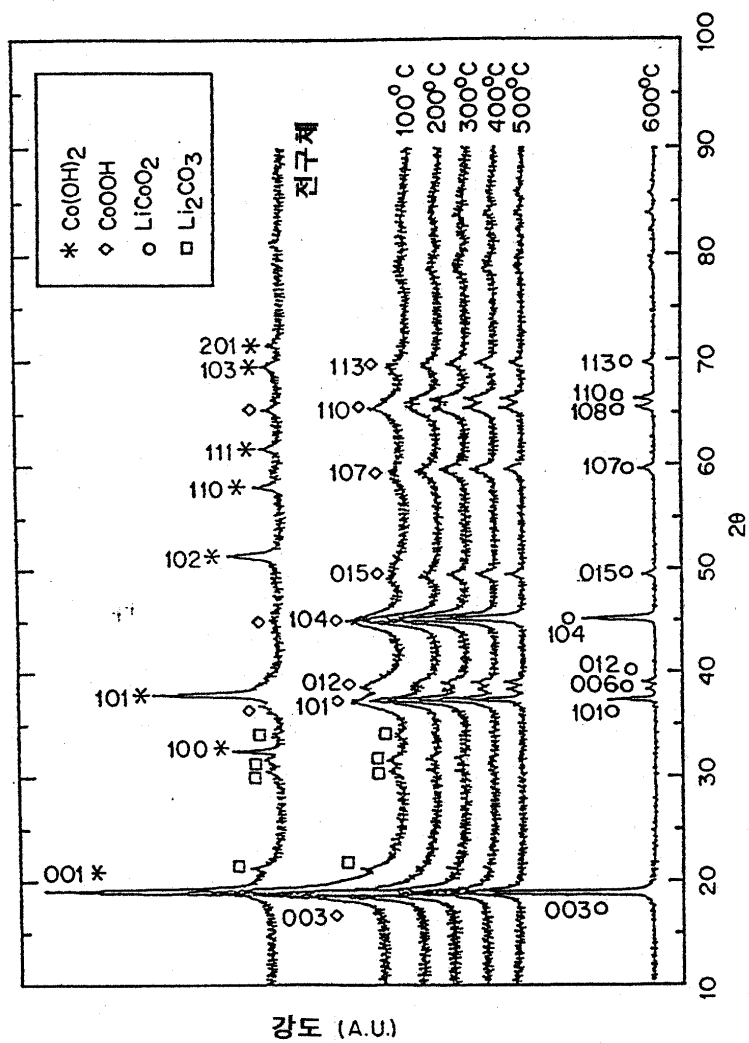
도면4



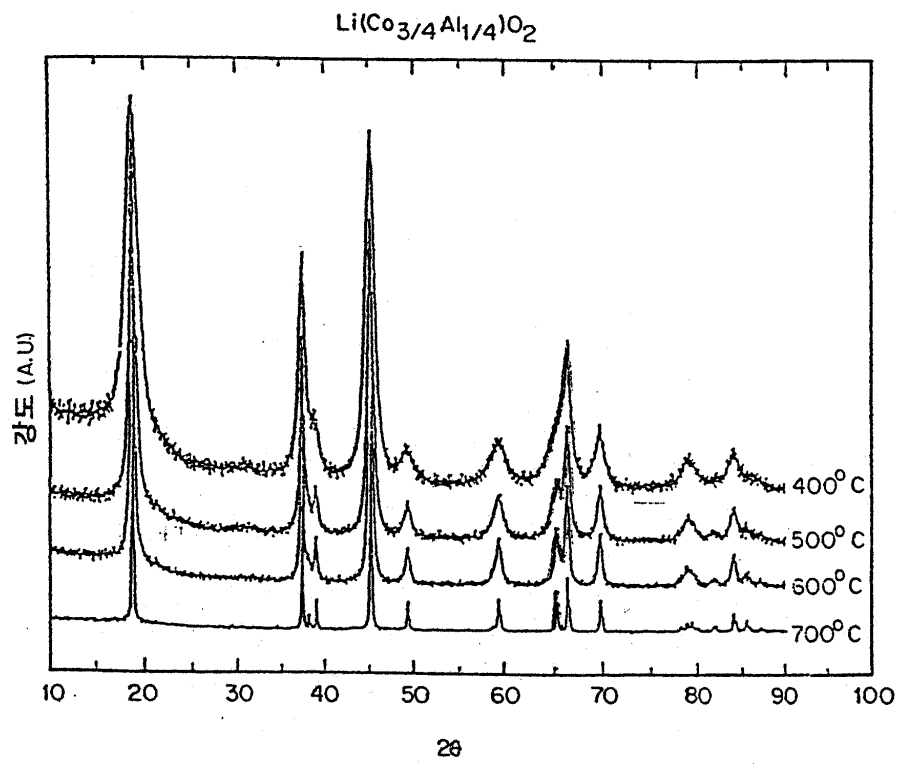
도면5



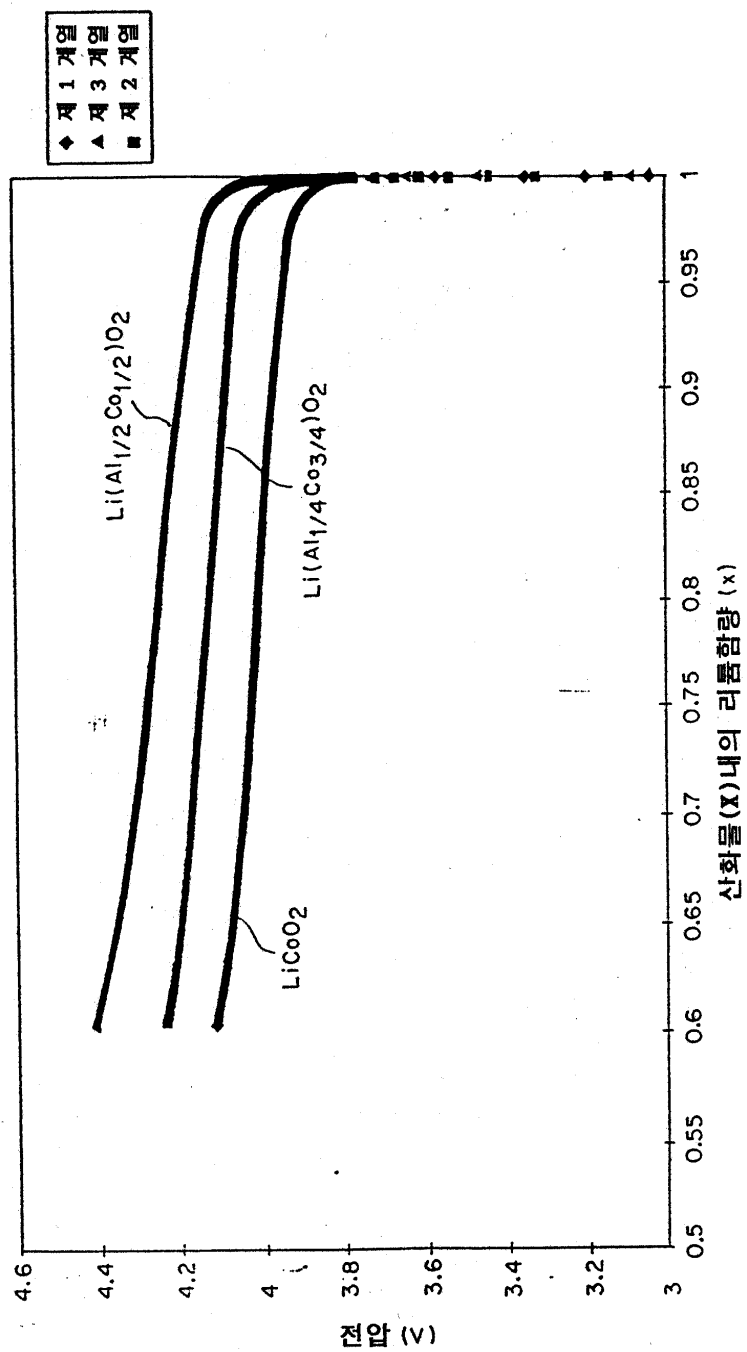
도면6



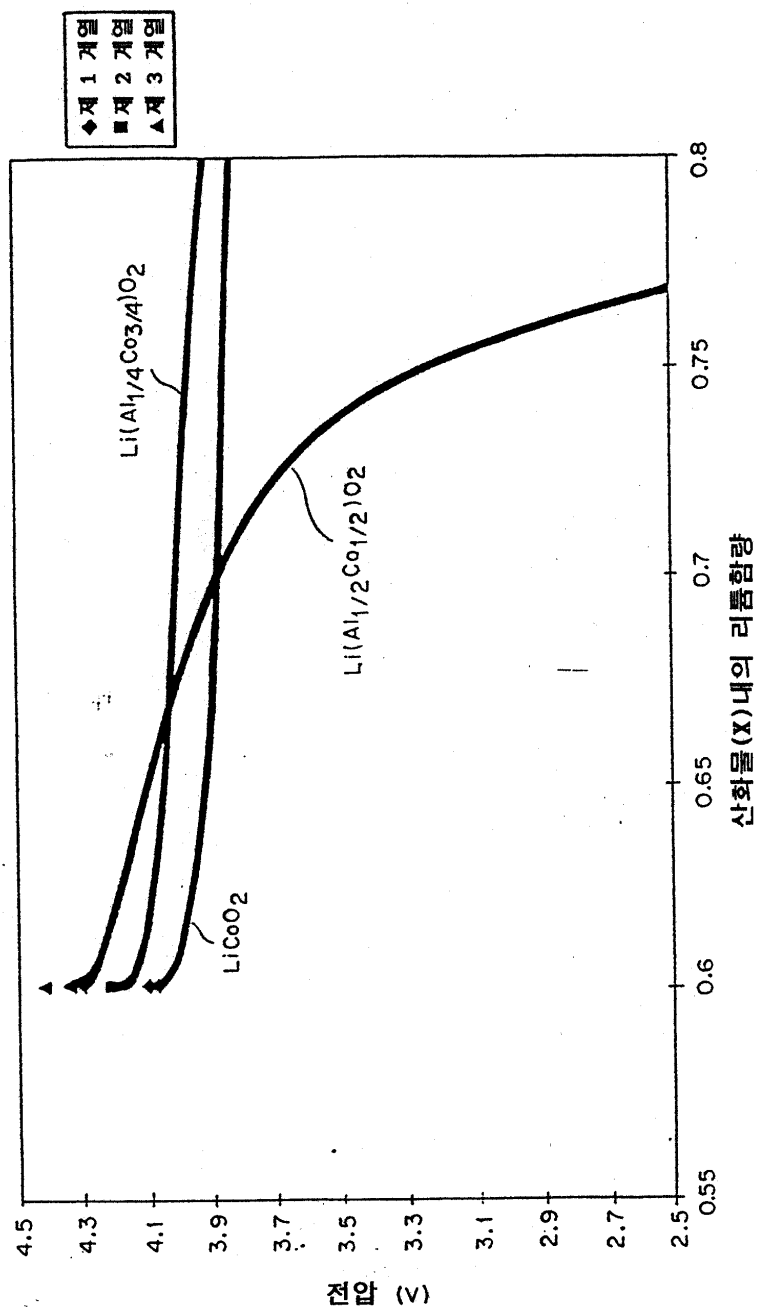
도면7



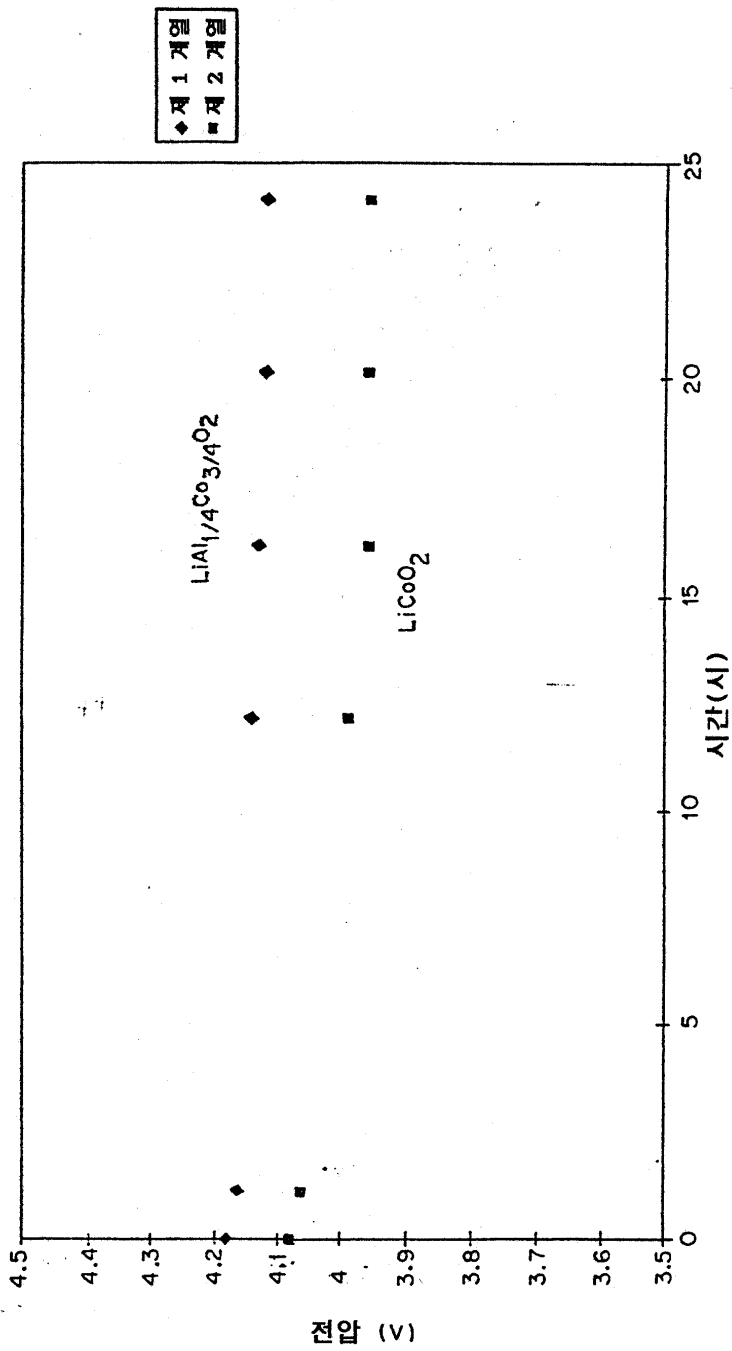
도면8



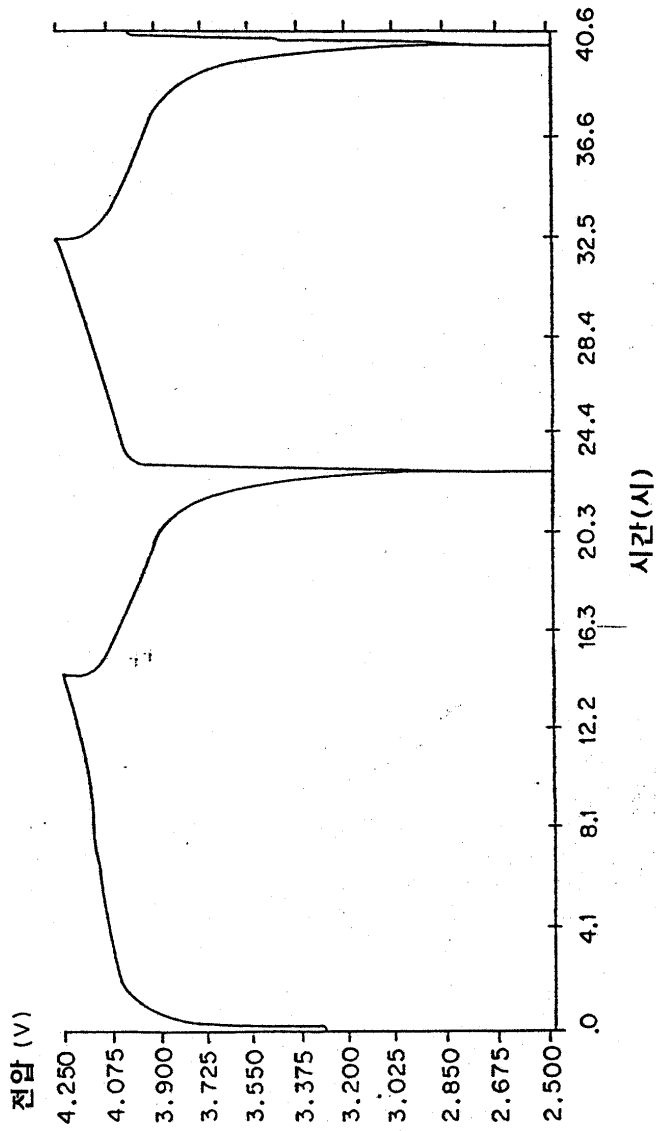
도면9



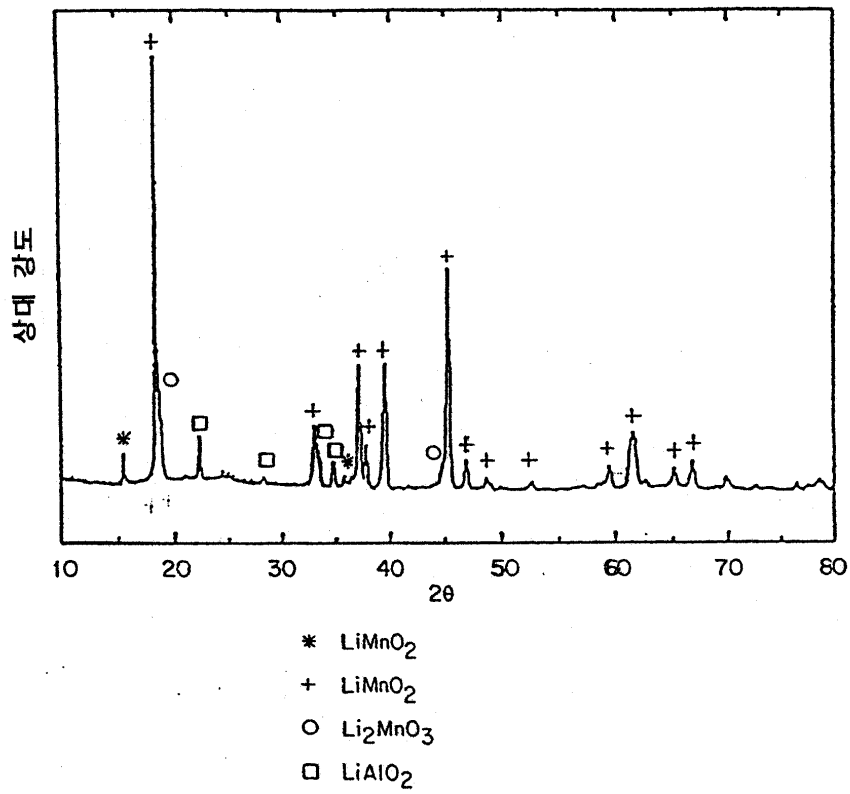
도면 10



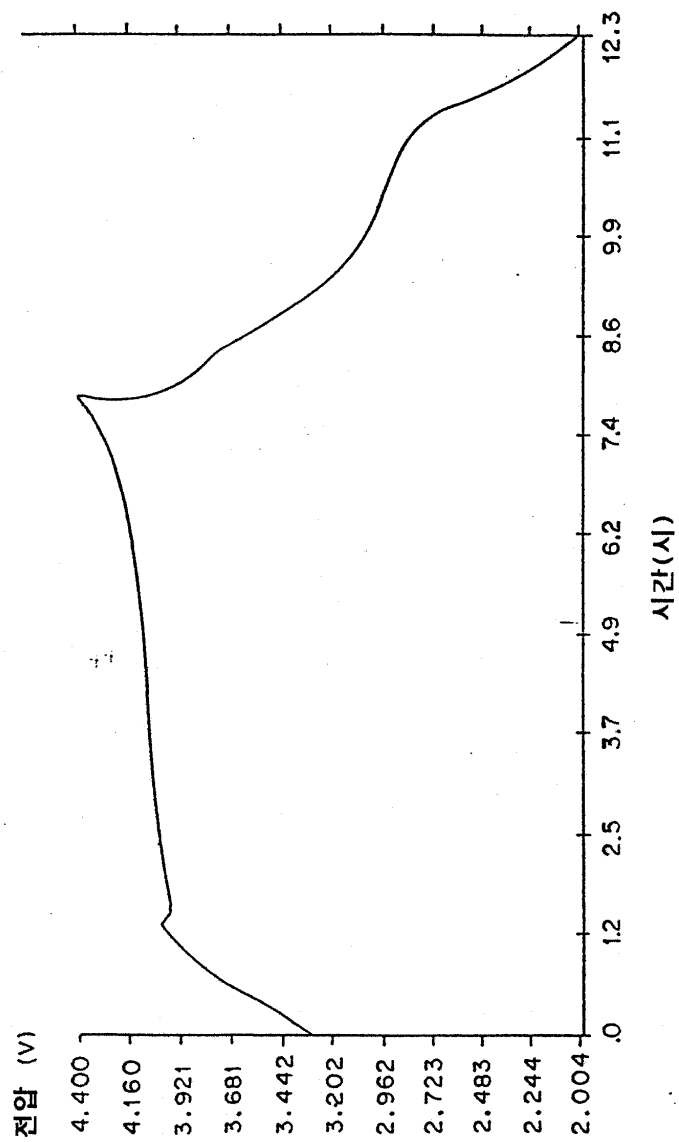
도면11



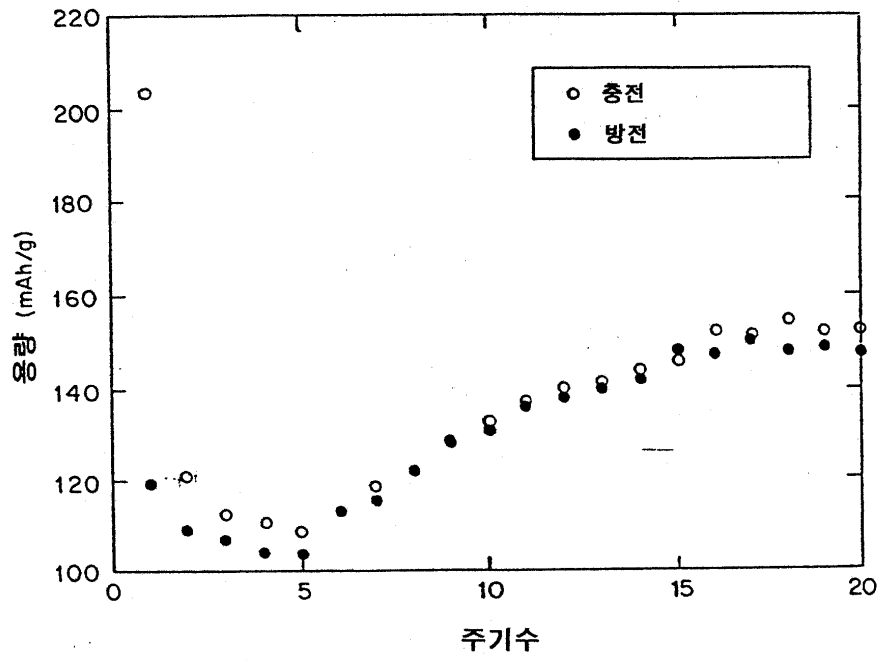
도면 12



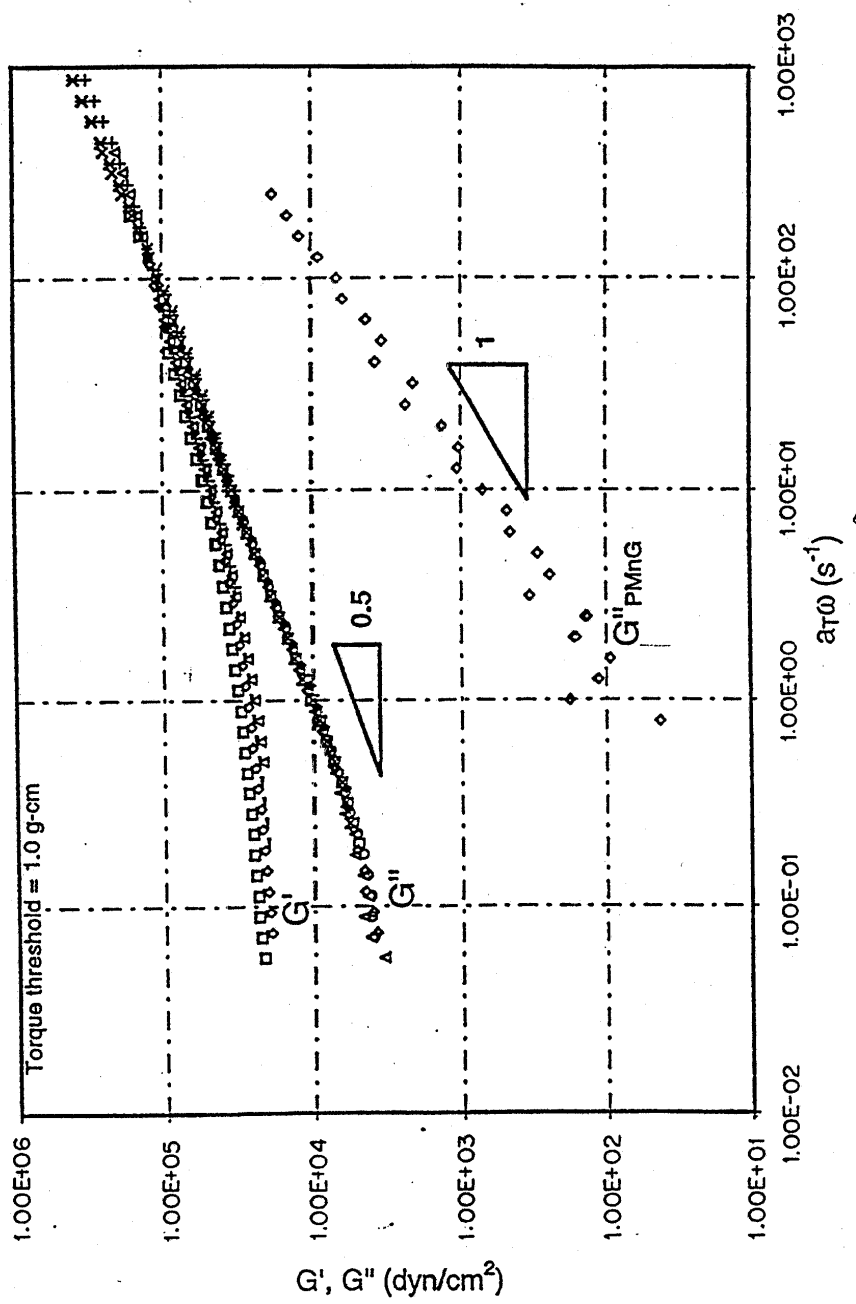
도면 13



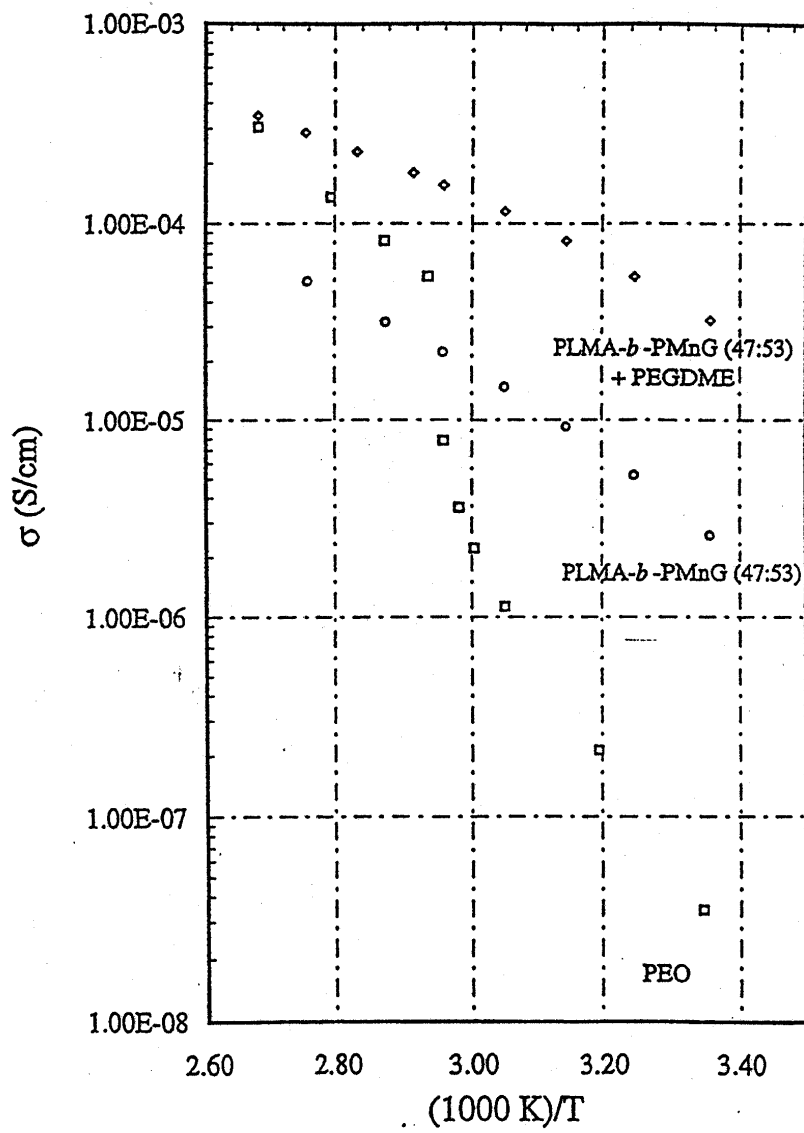
도면 14



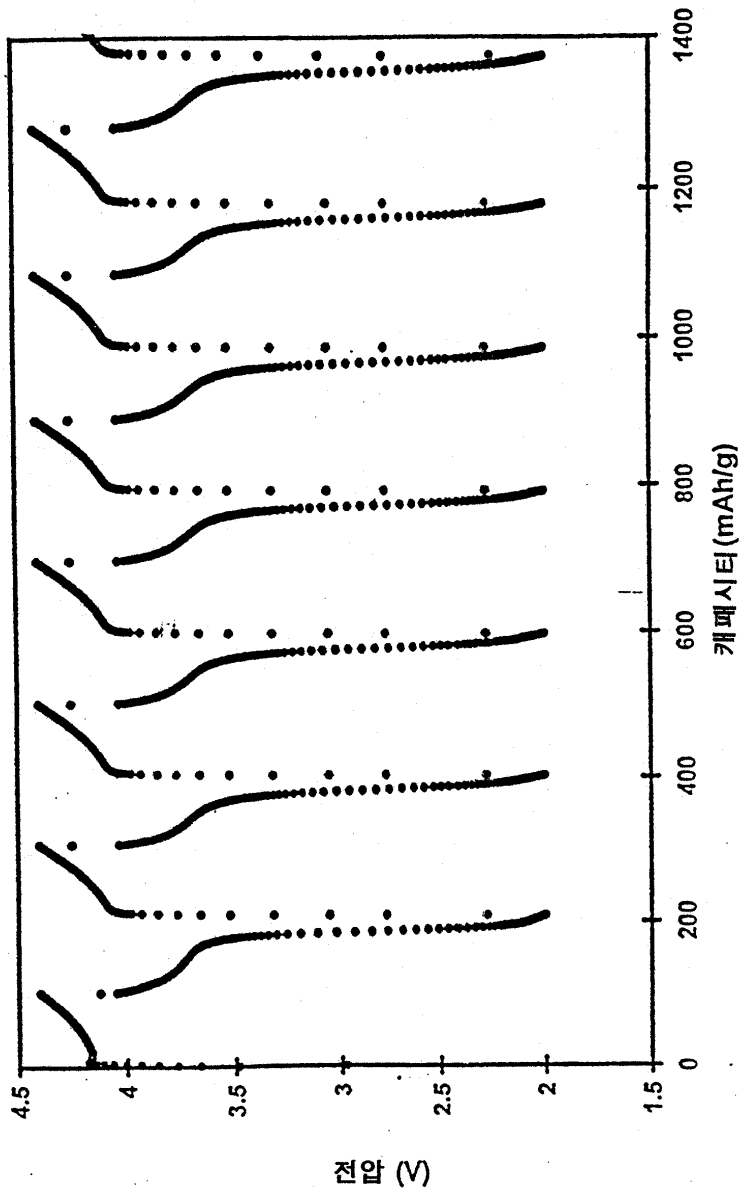
도면 15



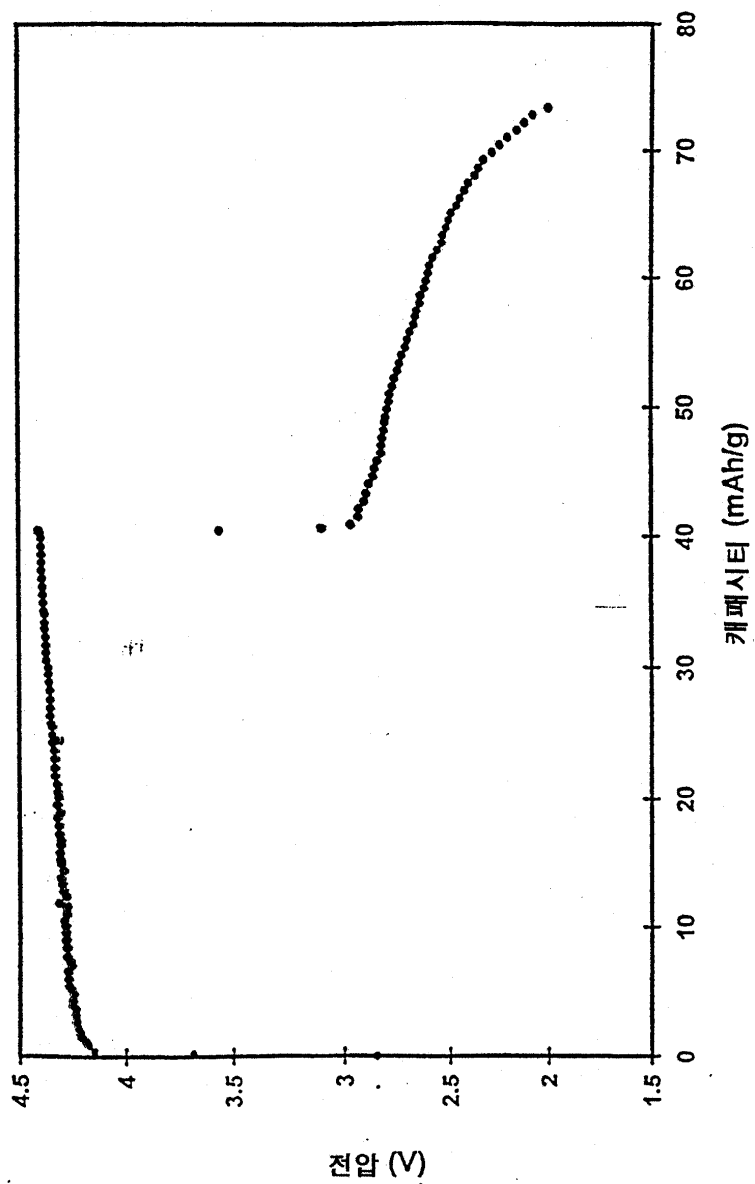
도면 16



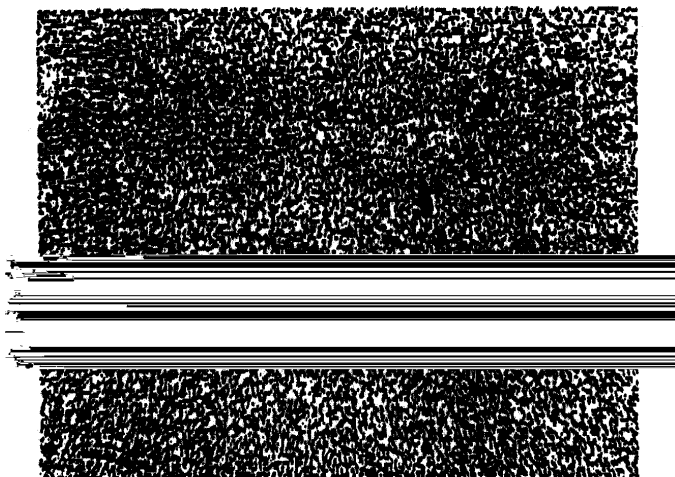
도면 17a



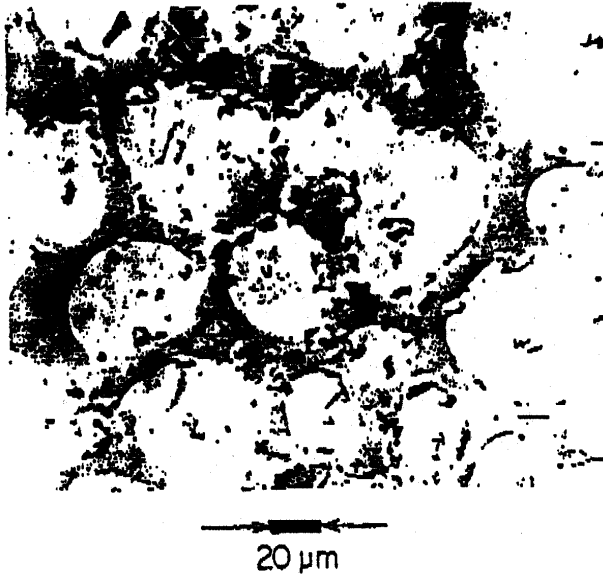
도면17b



도면18



도면 19



도면20

