



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월27일
(11) 등록번호 10-2607433
(24) 등록일자 2023년11월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/26 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/46 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7000305
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월07일
심사청구일자 2021년06월01일
- (85) 번역문제출일자 2018년01월04일
- (65) 공개번호 10-2018-0035781
- (43) 공개일자 2018년04월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/036176
- (87) 국제공개번호 WO 2016/200785
국제공개일자 2016년12월15일

- (73) 특허권자
아이오닉 머터리얼스, 인코퍼레이션
미국 01801 매사추세츠 워번 커머스 웨이 10-엠
- (72) 발명자
짐머만 마이클 에이.
미국 매사추세츠 01845, 앤도버, 로즈몬트 드라이브 넘버 55
가브릴로브 알렉세이, 비
미국 매사추세츠 01801 인우드 드라이브 워번 4133
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이재민, 장재호

(30) 우선권주장
62/172,467 2015년06월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US20150155559 A1*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 25 항

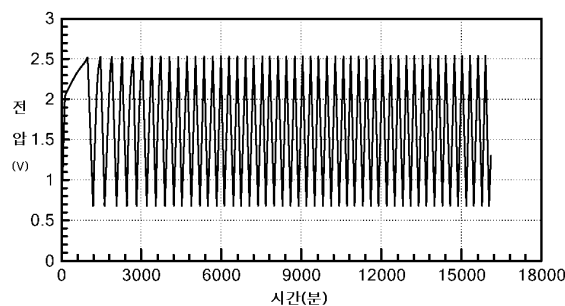
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 알루미늄 애노드와 고체 중합체를 갖는 배터리

(57) 요약

전기화학적으로 활성인 애노드 물질로서 다가 알루미늄 금속을 갖고, 또한 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는, 배터리.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 10/26 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/24 (2013.01)

H01M 4/463 (2013.01)

H01M 4/602 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/0011 (2013.01)

(72) 발명자

리우 텡

미국 매사추세츠 01887 월밍턴 웨스트 스트리트 77

스미스 키이스

미국 매사추세츠 01844, 메듀엔, 버터넛 레인 79

(56) 선행기술조사문헌

US2638489 A

KR1019830008413 A

KR1019840008224 A

KR1020020025705 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

배터리로서:

알루미늄 및 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 애노드 - 상기 알루미늄은 전기화학적으로 활성인 알루미늄 입자로서 고체 이온 전도성 중합체 물질에 통합되며/되거나 상기 알루미늄은 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질 내에 분산되며/되거나 미세한 알루미늄 분말은 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질 내에 분산되며/되거나 상기 알루미늄은 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합됨 -;

환원시 수산화 이온을 생성하도록 전기화학적으로 반응할 수 있는 분극제를 포함하는 캐소드 - 상기 분극제는 금속 산화물임 -; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재되어 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 수산화 이온을 이온 전도시키는 전해질을 포함하는,

배터리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해질은 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질을 더 포함하는,

배터리.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캐소드는 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질을 더 포함하는,

배터리.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분극제는 이산화망간을 포함하는,

배터리.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 애노드는 전기 전도성 물질을 더 포함하는,

배터리.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분극제는 이산화망간을 포함하고 상기 캐소드는 고체 이온 전도성 중합체 물질을 더 포함하는,

배터리.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은, 30%보다 큰 결정도를 포함하는,
배터리.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은, 실온에서 1×10^{-8} S/cm보다 낮은,
배터리.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 용융 온도는 250℃보다 높은,
배터리.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm보다 높은,
배터리.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 적어도 하나의 양이온성 확산 이온을 포함하고, 상기 적어도 하나의 양이온성 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 전이후 금속으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는,
배터리.

청구항 12

제1항에 있어서,
고체 이온 전도성 중합체 물질 1리터 당 적어도 1몰의 양이온성 확산 이온이 존재하는,
배터리.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 중합체, 전자 수용체 및 이온성 화합물의 반응에 의해 형성되고, 상기 이온성 화합물은 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온을 각각 포함하는,
배터리.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 열가소성인,
배터리.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 양이온 전달 상수는 0.5 이하이고, 0보다 큰,
배터리.

청구항 16

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 등방성인,
배터리.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 실온에서 1×10^{-4} S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,
배터리.

청구항 18

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 80℃에서 1×10^{-3} S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,
배터리.

청구항 19

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 -40℃에서 1×10^{-5} S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,
배터리.

청구항 20

제1항에 있어서,
상기 수산화 이온의 확산율은 실온에서 1.0×10^{-13} m²/s보다 큰,
배터리.

청구항 21

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 영률은 3.0MPa 이상인,
배터리.

청구항 22

제1항에 있어서,
상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 베이스 중합체, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응 생성물로부터 형성되
는,
배터리.

청구항 23

제22항에 있어서,
상기 베이스 중합체는 PPS 또는 액정 중합체인,
배터리.

청구항 24

제1항에 있어서,
상기 애노드는 열가소성인,
배터리.

청구항 25

제1항에 있어서,
상기 분극제는 이산화망간을 포함하고, 상기 이산화 망간은 β -MnO₂(피롤루사이트), 램스델라이트, γ -MnO₂, ϵ -MnO₂, λ -MnO₂, EMD, CMD 및 이들의 조합인,
배터리.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

- 청구항 36
삭제
- 청구항 37
삭제
- 청구항 38
삭제
- 청구항 39
삭제
- 청구항 40
삭제
- 청구항 41
삭제
- 청구항 42
삭제
- 청구항 43
삭제
- 청구항 44
삭제
- 청구항 45
삭제
- 청구항 46
삭제
- 청구항 47
삭제
- 청구항 48
삭제
- 청구항 49
삭제
- 청구항 50
삭제
- 청구항 51
삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전기화학적으로 활성인 애노드 물질로서 알루미늄을 포함하는 전기화학적 배터리에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 알루미늄 배터리, 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 그 구성요소인 알칼리 캐소드 및 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알루미늄은 높은 이론적인 전압과 비에너지 때문에 특히 매력적인 애노드 물질이다. 그러나 알루미늄은 매우 반응성이 강한 금속이고, 수성계들에서 부식 부반응(1)에 참여하고, 이는 2 차 시스템들에 대해 비실용적이게 한다.



[0004] 알루미늄 이온 배터리의 이온으로서의 알루미늄도 연구되어 왔다. 그러나 실제적인 알루미늄 삽입 캐소드들은 존재하지 않는다. 알루미늄 이온은 전해질들에서 낮은 이온 전도도를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] Nature 520(324-328)에 개시된 이온성 액체 전해질들은, 재충전 가능한 거동을 가능하게 할 수 있지만, 이들은 비용이 많이 들고, 식(2)에 기술된 바와 같이 $AlCl_4^-$ 이온들이 산화환원 공정에 참여하기 때문에, 시스템에 대한 낮은 비용량들을 산출한다.



[0007] 예를 들어, 식(2)는 114 mAh/g ($Al + 4 AlCl_4^-$)의 애노드 비용량을 초래하는 반면, 삽입 흑연 캐소드는 n=32에서 70mAh/g을 산출한다.

[0008] 본 양상 및 실시예들은 알루미늄이 고용량 배터리에 사용되는 것을 제한하는 위의 문제점들을 극복하고, 또한 추가적인 이점들을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양상에 따르면, 전기 화학 배터리는, 고체 이온 전도성 중합체 물질을 또한 포함하는 알루미늄 애노드 구성요소를 구비한다.

[0010] 일 양상에서, 배터리는: 알루미늄을 포함하는 음의 전극; 환원시 수산화 이온을 생성하도록 전기화학적으로 반응할 수 있는 분극체를 포함하는 양의 전극; 및 음의 전극과 양의 전극 사이에 개재되어 전극들 사이에서 수산

화 이온을 이온 전도시키는 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 전해질을 포함한다.

- [0011] 배터리의 추가 양상들은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0012] 캐소드가 고체 이온 전도성 중합체 물질을 추가로 포함하는, 배터리.
- [0013] 분극체가 금속 산화물인, 배터리.
- [0014] 분극체가 이산화망간을 포함하는, 배터리.
- [0015] 애노드가 전기 전도성 물질을 더 포함하는, 배터리.
- [0016] 캐소드가 전기 전도성 물질을 추가로 포함하는, 배터리.
- [0017] 애노드가 고체 이온 전도성 중합체 물질을 추가로 포함하고, 알루미늄이 고체 이온 전도성 중합체 물질 내에 산되는, 배터리.
- [0018] 분극체가 이산화망간 및 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는, 배터리.
- [0019] 고체 이온 전도성 중합체 물질이:
- [0020] 30% 초과인 결정도; 유리 상태; 및 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온을 포함하고, 적어도 하나의 확산 이온이 유리 상태에서 이동 가능한, 배터리.
- [0021] 하나 이상의 음이온성 확산 이온이 수산화물을 포함하는, 배터리.
- [0022] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 전하 전달 착물들을 포함하는, 배터리.
- [0023] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 단량체들을 포함하고, 각각의 전하 전달 착물이 단량체 상에 위치되는, 배터리.
- [0024] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 전자 전도도가 실온에서 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 미만인, 배터리.
- [0025] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 고체 이온 전도성 중합체 물질의 용융 온도 이하의 온도에서 존재하는 유리 상태를 갖는, 배터리.
- [0026] 전하 전달 착물이 중합체와 전자 수용체의 반응에 의해 형성되는, 배터리.
- [0027] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 용융 온도가 250°C 보다 높은, 배터리.
- [0028] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도가 실온에서 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 보다 큰, 배터리.
- [0029] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 단일 양이온성 확산 이온을 포함하고, 양이온성 확산 이온의 확산율이 실온에서 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰, 배터리.
- [0030] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 단일 음이온성 확산 이온을 포함하고, 음이온성 확산 이온의 확산율이 실온에서 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰, 배터리.
- [0031] 적어도 하나의 양이온성 확산 이온이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 전이후 금속을 포함하는, , 배터리.
- [0032] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 단량체들을 포함하고, 단량체 당 적어도 하나의 음이온성 확산 이온이 존재하는, 배터리.
- [0033] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 단량체들을 포함하고, 단량체 당 적어도 하나의 양이온성 확산 이온이 존재하는, 배터리.
- [0034] 고체 이온 전도성 중합체 물질 1리터 당 적어도 1몰의 양이온성 확산 이온이 존재하는, 배터리.
- [0035] 고체 이온 전도성 고분자 물질이 중합체, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응에 의해 형성되는, 배터리.
- [0036] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 적어도 하나의 이온 화합물로부터 형성되고, 이온성 화합물이 각각의 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온을 포함하는, 배터리.
- [0037] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 열가소성인, 배터리.

- [0038] 각각의 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온이 확산율을 가지며, 음이온성 확산율이 양이온성 확산율보다 큰, 배터리.
- [0039] 확산 양이온이 1가인, 배터리.
- [0040] 적어도 하나의 확산 음이온 및 확산 양이온 모두가 1가인, 배터리.
- [0041] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 양이온 전달 상수가 0.5 이하 및 0보다 큰, 배터리.
- [0042] 적어도 양이온성 확산 이온 중 하나가 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰 확산율을 갖는, 배터리.
- [0043] 적어도 음이온성 확산 이온 중 하나가 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰 확산율을 갖는 배터리.
- [0044] 적어도 하나의 음이온성 확산 이온 및 적어도 하나의 양이온성 확산 이온 중 하나가 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰 확산율을 갖는, 배터리.
- [0045] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 단량체들을 포함하고, 각 단량체가 단량체의 주쇄에 위치한 방향족 또는 복소고리의 고리 구조를 포함하는, 배터리.
- [0046] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 고리 구조에 통합된 또는 고리 구조에 인접한 주쇄 상에 위치한 이종원자를 추가로 포함하는, 배터리.
- [0047] 이종원자가 황, 산소 또는 질소로 이루어진 군으로부터 선택되는, 배터리.
- [0048] 이종원자가 고리 구조에 인접한 단량체의 주쇄에 위치하는, 배터리.
- [0049] 이종원자가 황인, 배터리.
- [0050] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 파이(pi)-공액결합된 배터리.
- [0051] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 복수의 단량체들을 포함하고, 각 단량체의 분자량이 100그램/몰보다 큰, 배터리.
- [0052] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 친수성인, 배터리.
- [0053] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도가 등방성인, 배터리.
- [0054] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 실온에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 보다 큰 이온 전도도를 갖는, 배터리.
- [0055] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 80°C에서 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 보다 큰 이온 전도도를 갖는, 배터리.
- [0056] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 -40°C에서 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 보다 큰 이온 전도도를 갖는 배터리.
- [0057] 수산화 이온의 확산율이 실온에서 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 큰, 배터리.
- [0058] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 불연성인, 배터리.
- [0059] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 영률이 3.0MPa 이상인, 배터리.
- [0060] 고체 이온 전도성 중합체 물질이, 양이온성 및 음이온성 확산 이온 모두를 함유하거나 또는 전자 수용체와의 반응을 통해 양이온성 및 음이온성 확산 이온 모두로 전환될 수 있는 이온성 화합물의 존재하에, 전자 수용체에 의해 도핑된 후 이온 전도성이 되는, 배터리.
- [0061] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 베이스 중합체, 전자 수용체 및 이온성 화합물의 반응 생성물로부터 형성되는, 배터리.
- [0062] 베이스 중합체가 공액결합된 중합체인, 배터리.
- [0063] 베이스 중합체가 PPS 또는 액정 중합체인, 배터리.
- [0064] 알루미늄이 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합되고, 애노드가 열가소성인, 배터리.
- [0065] 분극제가 이산화망간을 포함하고, 이산화 망간이 $\beta\text{-MnO}_2$ (피롤루사이트), 램스텔라이트, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\varepsilon\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-$

MnO₂, EMD, CMD 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되는, 배터리.

- [0066] 베이스 중합체는 PPS, PEEK, LCP, PPy 또는 이들의 조합이다;
- [0067] 도펀트는 DDQ, TCE, 클로라닐, SO₃, 오존, 전이 금속 산화물, MnO₂, 산소 및 공기로부터 선택된다;
- [0068] 이온성 화합물은 수산화물 이온을 함유하거나 수산화물로 전환될 수 있는 염, 수산화물, 산화물 또는 다른 물질이다;
- [0069] 이온성 화합물은 LiOH, NaOH 또는 KOH를 포함한다;
- [0070] 이들 및 다른 특징들, 이점들 및 목적들은 다음의 명세서, 청구범위 및 첨부 도면들을 참조하여 당업자에 의해 더 잘 이해되고 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0071] 도 1은 일 양상의 에너지 밀도를 다른 전기 화학 시스템과 비교하는 에너지 밀도 그래프.
 도 2는 NaOH계 전해질내의 고체 이온 전도성 중합체 물질에 분산된 알루미늄 호일 및 알루미늄 전극의 1mV/s의 주사 속도로 기록된 전위역학 곡선.
 도 3은 둘 모두 상대 전극으로 MnO₂ 캐소드를 갖는, 분산된 Al 애노드 대 Al 포일 애노드의 방전 곡선.
 도 4는 50회의 반복 충전/방전 사이클들에 걸쳐 0.5 mA 방전 전류에서 분산된 알루미늄 애노드 및 MnO₂ 캐소드를 갖는 전지의 충전/방전 곡선.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0072] 본 출원은, 본 명세서에 참고로 통합되는, 2015년 6월 8일자로 출원된 미국가특허출원 제62/172,467호를 우선권으로 주장하며; 또한 2015년 5월 8일자로 출원된 미국 가특허출원 제62/158,841호; 2014년 12월 3일자로 출원된 미국 특허출원 제 14/559,430호; 2013년 12월 3일자로 출원된 미국 가특허출원 제 61/911,049호; 2013년 4월 11일자로 출원된 미국 특허출원 제13/861,170호; 및 2012년 4월 11일에 출원된 미국 가특허출원 제61/622,705호를 참조로서 통합한다.
- [0073] 일 양상에서, 전기화학적으로 활성인 알루미늄 입자들은 고체 이온 전도성 중합체 물질에 통합되어, 활성 물질의 비용량을 각각의 이론적인 방전에 근접한 레벨로 증가시키는 것을 허용한다. 2e-MnO₂ 캐소드와 알루미늄 애노드의 결합은 에너지 밀도를 추가로 증가시켜, 이상적으로 재충전 배터리에서 높은 체적 성능을 초래한다. 도 1을 참조하면, 이 양상의 에너지 밀도는 다른 전기 화학 시스템들과 비교된다. 이러한 2차 배터리는 풍부하고 저렴하며 환경적으로 친화적인 캐소드 및 애노드 물질 모두로부터 이득을 얻는다.
- [0074] 애노드 전기화학적 반응은 식(3)으로 설명된다:
- [0075] $Al + 3 OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e^-$ (1)
- [0076] MnO₂가 캐소드 분극제로 사용되는 양상에서, 캐소드 전기화학 반응은 식(4)으로 설명된다:
- [0077] $MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$ (4)
- [0078] 따라서, 이산화망간은 옥시하이드록사이드로 환원될 때 하이드록사이드 이온을 생성한다. 다른 양상에서, 캐소드는 환원시 하이드록사이드 이온들을 생성하도록 전기화학적으로 반응할 수 있는 다른 분극제(예: 금속 산화물)를 포함할 수 있다.
- [0079] 이론적으로 알루미늄은 Zn에 비해 약 0.9V 더 음인 전압에서 방전하여, 두 애노드들이 MnO₂ 캐소드들에 대항할 때, 2배보다 큰 비에너지(Wh/Kg) 및 거의 두배의 에너지 밀도(Wh/L)를 초래한다. 그러나 알칼리 수용액에서, 알루미늄은 안정적이지 않고, Zn보다 더 심각한 부식을 겪는다. 본 명세서에 기술된 고체 이온 전도성 중합체 물질 중에 분산된 알루미늄 분말을 갖는 전극들은 알루미늄 포일 애노드보다 더 음의 전압에서 부식을 나타낸다. 도 2를 참조하면, NaOH계 전해질내의 고체 이온 전도성 중합체 물질에 분산된 알루미늄 호일 및 알루미늄 전극의 1mV/s의 주사 속도로 기록된 전위역학 곡선이 도시된다.

- [0080] 고체 이온 전도성 중합체 물질 내에 미세한 알루미늄 분말을 분산시키는 것은 알루미늄 표면적을 증가시키고, 따라서 유효 전류 밀도를 감소시켜 표면 패시베이션을 완화시킨다. 분산된 알루미늄 애노드 및 MnO₂ 캐소드를 갖는 전지들은 Al 호일에 비교될 수 있는 방전 용량을 나타내었다. 도 3을 참조하면, 분산된 Al 애노드 대 Al 포일 애노드의 방전 곡선이 도시되고, 둘 모두 MnO₂ 캐소드를 상대 전극으로 갖는다. 방전 전압은 분산된 알루미늄을 갖는 배터리에서 Al 포일보다 약 1V 높고, 이는 다른 구성요소들이 동일한 것으로 간주할 때, 2배의 에너지 밀도를 의미한다.
- [0081] 이러한 전지들은 전형적인 충전/방전 거동을 표시한다. 도 4를 참조하면, 분산된 알루미늄 애노드 및 MnO₂ 캐소드를 갖는 전지의 0.5mA 방전 전류에서 충전/방전 곡선이 도시된다. 전지는 본 양상의 재충전 가능성을 입증하는 50개의 반복적인 충전/방전 사이클들을 나타내었다.
- [0082] 다음의 용어들의 설명은 본 섹션에서 설명될 양상들, 실시예들 및 목적들의 설명을 보다 자세히 설명하기 위해 제공된다. 달리 설명되거나 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 본 개시사항이 속하는 기술 분야의 당업자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 개시사항의 다양한 실시예들의 검토를 용이하게 하기 위해, 특정 용어에 대한 다음의 설명이 제공된다:
- [0083] 분극제는 전기화학적 활성 물질, 즉 전기화학 반응 및 전기화학적 활성 물질의 전하-전달 단계에서 산화 상태를 변화시키거나, 화학 결합의 형성 또는 파괴에 참여하는 물질의 동의어이다. 전극이 하나 이상의 전자활성 물질들을 갖는 경우, 이들은 공동분극제(codepolarizers)로 지칭될 수 있다.
- [0084] 열가소성은, 종종 용점 부근의 또는 용점에서의 특정 온도를 초과하는 온도에서 유연하게 되거나 성형 가능하게 되고, 냉각시 응고되는, 플라스틱 물질 또는 중합체의 특성이다.
- [0085] 고체 전해질은 무-용제 중합체들 및 세라믹 화합물들(결정질 및 유리질)을 포함한다.
- [0086] "고체"는 무한히 긴 기간에 걸쳐 그 형상을 유지하는 능력을 특징으로 하며, 액상의 물질과 구별되고 이와 상이하다. 고체들의 원자 구조는 결정질 또는 비결정질일 수 있다. 고체들은 혼합되거나, 복합 구조들 내의 구성요소가 될 수 있다.
- [0087] 그러나 본 출원 및 그 청구범위의 목적들을 위해, 고체 이온 전도성 중합체 물질은 다르게 기술되지 않는 한, 고체, 겔 또는 액상을 통하지 않고 고체를 통해 이온 전도성인 것이 요구된다. 본 출원 및 그 청구범위의 목적을 위해, 이온 전도성을 위해 액체에 의존하는 겔화된(또는 습윤) 중합체들 및 다른 물질들은, 이들이 이온 전도성을 위해 액상에 의존한다는 점에서 고체 전해질들(고체 이온 전도성 중합체 물질)이 아닌 것으로 정의된다.
- [0088] 중합체는 전형적으로 유기이며, 탄소 기반 고분자들로 이루어지고, 각각은 하나 이상의 유형의 반복 단위들 또는 단량체들을 갖는다. 중합체들은 가법고 연성이며, 보통 비-전도성이고, 상대적으로 낮은 온도들에서 용융된다. 중합체들은 사출, 블로잉(blow) 및 다른 성형 공정들, 압출, 프레스링, 스탬핑, 3차원 인쇄, 기계가공 및 다른 플라스틱 공정들을 통해 제품으로 제조될 수 있다. 중합체들은 전형적으로 유리 전이 온도 T_g 미만의 온도들에서 유리 상태를 갖는다. 이 유리 온도는 사슬의 유연성의 함수이며, 중합체 고분자의 세그먼트들의 배열들이 하나의 단위로 함께 움직일 수 있도록 충분한 자유-체적을 생성하기 위해, 시스템내에 충분한 진동(열) 에너지가 존재할 때 발생한다. 그러나 중합체의 유리 상태에서, 전형적으로 중합체의 어떠한 분절 운동도 존재하지 않는다.
- [0089] 중합체는 무기 비금속 물질들로 정의되는 세라믹들과 구별되고, 전형적으로 산소, 질소 또는 탄소에 공유 결합된 금속들로 이루어지고, 부서지기 쉽고, 강성이며, 비-전도성인 금속들로 구성된 화합물들이다.
- [0090] 일부 중합체들에서 발생하는 유리 전이는 중합체 물질이 냉각될 때 과냉각된 액체 상태와 유리 상태 사이의 중간 온도이다. 유리 전이의 열역학적 측정들은 중합체의 물리적 특성, 예컨대 온도의 함수로서 체적, 엔탈피 또는 엔트로피 및 다른 유도체 특성들을 측정함으로써 수행된다. 유리 전이 온도는 전이 온도에서 선택된 특성(엔탈피의 체적) 내의 단절과 같은 곡선 위에서, 또는 기울기(열 용량 또는 열 팽창 계수)의 변화로부터 관찰된다. T_g 초과에서 T_g 미만으로 중합체를 냉각시킬 때, 중합체 분자 이동도는 중합체가 유리 상태에 도달할 때까지 느려진다.
- [0091] 중합체가 비정질 및 결정질 상태 모두를 포함할 수 있기 때문에, 중합체 결정도는 중합체의 양에 대한 이러한 결정질 상태의 양이고, 백분율로서 표시된다. 결정도의 백분율은 비정질 및 결정질 상태들의 상대적 영역들의 분석에 의한 중합체의 x-선 회절을 통해 계산될 수 있다.

- [0092] 중합체 필름은 일반적으로 중합체의 얇은 부분으로 기술되지만, 300마이크로미터 이하의 두께로 이해되어야 한다.
- [0093] 이온 전도도가 전기 전도도와 다른 점을 주목하는 것이 중요하다. 이온 전도도는 이온 확산율에 의존하며, 이러한 특성들은 네른스트-아인슈타인(Nernst-Einstein) 방정식에 의해 관련된다. 이온 전도도 및 이온 확산율은 이온 이동도의 측정값들이다. 이온은, 물질에서의 물질의 확산율이 양(0보다 큰)이거나, 양의 전도도에 기여할 경우, 물질 내에서 이동할 수 있다. 이러한 모든 이온 이동도 측정들은 달리 명시되지 않는 한, 실온(약 21°C)에서 이루어진다. 이온 이동도가 온도에 의해 영향을 받기 때문에, 저온들에서 검출하기가 어려울 수 있다. 장비 검출 한계들은 작은 이동도의 양을 결정하는 인자가 될 수 있다. 이동도는 둘 모두 이온을 전달하는 적어도 $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 및 바람직하게는 적어도 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 이온 확산율이 물질 내에서 이동할 수 있는 것으로 이해될 수 있다.
- [0094] 고체 중합체 이온 전도성 물질은 중합체를 포함하고 추가로 기술되는 바와 같이 이온들을 전도시키는 고체이다.
- [0095] 일 양상은 적어도 3개의 별개의 구성요소들: 중합체, 도펀트 및 이온성 화합물로부터 고체 이온 전도성 중합체 물질을 합성하는 방법을 포함한다. 구성요소들 및 합성 방법은 물질의 특정 애플리케이션을 위해 선택된다. 중합체, 도펀트 및 이온성 화합물의 선택은 또한 물질의 원하는 성능에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 원하는 구성요소들 및 합성 방법은 원하는 물리적 특성(예: 이온 전도도)의 최적화에 의해 결정될 수 있다.
- [0096] 합성:
- [0097] 합성 방법은 또한 최종 물질(예, 필름, 입자, 등)의 특정 구성요소들 및 원하는 형태에 따라 변할 수 있다. 그러나 이 방법은 초기에 적어도 2가지 구성요소들을 혼합하는 단계, 선택적인 제 2 혼합 단계에서 제 3 구성요소를 첨가하는 단계, 및 가열 단계에서 고체 이온 전도성 중합체 물질을 합성하기 위해 구성요소들/반응물들을 가열하는 단계의 기본 단계들을 포함한다. 본 발명의 일 양상에서, 최종 혼합물은 선택적으로 원하는 크기의 필름으로 형성될 수 있다. 도펀트가 제 1 단계에서 생성된 혼합물에 존재하지 않으면, 열 및 선택적으로 압력(정압 또는 진공)이 가해지는 동안, 도펀트는 후속적으로 혼합물에 첨가될 수 있다. 3가지 모든 구성요소들이 존재할 수 있고, 혼합 및 가열되어 단일 단계에서 고체 이온 전도성 중합체 물질을 합성을 완료할 수 있다. 그러나 이러한 가열 단계는 임의의 혼합 단계와는 별도의 단계에서 이루어질 수 있거나, 혼합이 이루어지는 동안 완료될 수 있다. 가열 단계는 혼합물의 형태(예, 필름, 입자, 등)에 관계없이 수행될 수 있다. 합성 방법의 일 양상에서, 3가지 모든 구성요소들이 혼합되고, 이후 필름으로 압출된다. 필름은 가열되어 합성을 완료한다.
- [0098] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 합성될 때, 색 변화가 발생하고, 이러한 색 변화는 반응물 색상이 비교적 옅은 색이고, 고체 이온 전도성 중합체 물질이 비교적 어둡거나 검은 색이기 때문에, 시각적으로 관찰될 수 있다. 이러한 색 변화는 전하 전달 착물이 형성될 때 발생하며, 합성 방법에 따라 점진적으로 또는 신속하게 발생할 수 있다고 믿어진다.
- [0099] 합성 방법의 일 양상은 베이스 중합체, 이온성 화합물 및 도펀트를 함께 혼합하고 혼합물을 제 2 단계에서 가열하는 것이다. 도펀트가 기체 상태일 수 있으므로, 가열 단계는 도펀트의 존재하에 수행될 수 있다. 혼합 단계는 압출기, 블렌더, 밀 또는 플라스틱 처리의 전형적인 다른 장비에서 수행될 수 있다. 가열 단계는 수 시간(예: 24시간) 지속될 수 있고, 색 변화는 합성이 완료되거나 부분적으로 완료되었다는 확실한 표시이다.
- [0100] 합성 방법의 일 양상에서, 베이스 중합체 및 이온성 화합물은 먼저 혼합될 수 있다. 그 후, 도펀트는 중합체-이온 화합물의 혼합물과 혼합되어 가열된다. 가열은 제 2 혼합 단계 동안 또는 혼합 단계에 후속하여 혼합물에 적용될 수 있다.
- [0101] 합성 방법의 또 다른 양상에서, 베이스 중합체 및 도펀트는 먼저 혼합되고, 이 후 가열된다. 이러한 가열 단계는 혼합 후 또는 혼합 도중에 적용될 수 있고, 전하 전달 착물들의 형성 및 도펀트 및 베이스 중합체 사이의 반응을 나타내는 색 변화를 생성한다. 이후 이온성 화합물은 반응된 중합체 도펀트 물질에 혼합되어, 고체 이온 전도성 중합체 물질의 형성을 완료한다.
- [0102] 도펀트를 첨가하는 전형적인 방법들은 당업자들에게 알려졌고, 베이스 중합체 및 이온성 화합물을 함유하는 필름의 증기 도핑 및 당업자들에게 알려진 다른 도핑 방법들을 포함할 수 있다. 도핑시 고체 중합체 물질은 이온 전도성이 되고, 이러한 도핑이 고체 중합체 물질의 이온 구성요소를 활성화시켜 이들이 이온들을 확산시키는 것으로 여겨진다.
- [0103] 다른 비-반응성 구성요소들은 초기 혼합 단계들, 2차 혼합 단계들 또는 가열에 후속한 혼합 단계들 도중에 상술

한 혼합물들에 첨가될 수 있다. 이러한 다른 구성요소들은 애노드 또는 캐소드 활성 물질들과 같은 분극제 또는 전기화학적 활성 물질들, 탄소들과 같은 전기 전도성 물질들, 결합제 또는 압출 보조제(예: 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 "EPDM")와 같은 유동학적 제제, 촉매들 및 혼합물의 원하는 물리적 특성을 달성하는데 유용한 다른 구성요소들을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0104] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물들로서 유용한 중합체들은 전자 수용체들에 의해 산화될 수 있는 전자 공여체들 또는 중합체들이다. 30% 초과 및 50% 초과 of 결정도 지수를 갖는 반-결정성 중합체들은 적합한 반응 중합체들이다. 액정 중합체들("LCPs")와 같은 완전히 결정성인 중합체 물질들 또한 반응 중합체들로서 유용하다. LCPs는 완전히 결정성이며, 따라서 그들의 결정도 지수는 100%로 정의된다. 도핑되지 않은 공액결합된 중합체들 및 폴리페닐렌 설파이드("PPS")와 같은 중합체들도 또한 적합한 중합체 반응물들이다.




[0105] 중합체는 일반적으로 전기 전도성이 아니다. 예를 들어, 순수 PPS는 $10^{-20} \text{ Scm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 갖는다. 비-전기 전도성 중합체들은 적합한 반응 중합체들이다.

[0106] 일 양상에서, 반응물로서 유용한 중합체는 각각의 반복 단량체 군의 주쇄에 방향족 또는 이종고리 성분, 및 이종고리에 통합되거나 방향족 고리에 인접한 위치내에서 주쇄를 따라 위치되는 이종원자를 가질 수 있다. 이종원자는 주쇄에 직접 위치하거나, 주쇄에 직접 위치한 탄소 원자에 결합될 수 있다. 이종원자가 주쇄에 위치하거나 주쇄에 위치한 탄소 원자에 결합된, 두 경우들 모두, 주쇄 원자는 방향족 고리에 인접한 주쇄에 위치한다. 본 발명의 이러한 양상에서 사용되는 중합체들의 비-제한적인 예들은, PPS, 폴리(p-페닐렌 산화물)("PPO"), LCPs, 폴리에테르 에테르 케톤("PEEK"), 폴리프탈아미드("PPA"), 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리설피론을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 나열된 중합체들의 단량체들을 포함하는 공-중합체들 및 이들 중합체들의 혼합물들이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, p-하이드록시벤조산의 공-중합체들은 적합한 액정 중합체 베이스 중합체들일 수 있다.

[0107] 표 1은 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에 유용한 반응 중합체들의 비-제한적인 예들을, 단량체 구조와 일부 물리적인 특성 정보와 함께 상세하게 설명하며, 물리적인 특성 정보는 중합체들이 물리적 특성들에 영향을 미칠 수 있는 다수의 형태들을 취할 수 있기 때문에 비-제한적인 것으로 또한 고려되어야 한다.

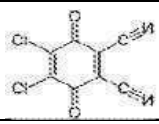
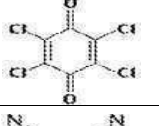
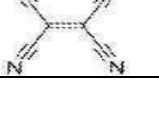
표 1

중합체	단량체 구조	용융점 (C)	MW
PPS 폴리페닐렌 설파이드		285	109
PPO 폴리(p-페닐렌 산화물)		262	92
PEEK 폴리에테르 에테르 케톤		335	288
PPA 폴리프탈아미드		312	
폴리피롤			
폴리아닐린 [C ₆ H ₄ NH] _n	폴리-페닐아민 	385	442
폴리설피론			240
Xydar (LCP)			
벡트란 폴리-파라페닐렌 테레프탈아미드 [-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -NH-] _n			
폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)		177 °C	

폴리아크릴로니트릴(PAN)		300℃	
폴리테트라플루오로-에틸렌(PTFE)		327	
폴리에틸렌(PE)		115-135	

[0109] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물들로서 유용한 도펀트들은 전자 수용체들 또는 산화제들이다. 도펀트는 이온 수송 및 이동도를 위해 이온들을 방출하도록 작용하는 것으로 여겨지며, 이온 전도도를 허용하기 위해 전하 전달 착물과 유사한 부위 즉 중합체 내의 부위를 생성하는 것으로 여겨진다. 유용한 도펀트들의 비-제한적인 예들은 "DDQ"로도 알려진 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논($C_6Cl_2N_2O_2$) 및 클로라닐(chloranil)으로도 알려진 테트라클로로-1,4-벤조퀴논($C_6Cl_4O_2$)과 같은 퀴논들, TCNE로도 알려진 테트라시아노에틸렌(C_6N_4), 삼산화황(SO_3), 오존(트리옥시젠 또는 O_3), 산소(O_2 , 공기포함), 이산화망간(MnO_2)을 포함하는 전이 금속 산화물들, 또는 임의의 적합한 전자 수용체 등, 및 이들의 조합들이다. 합성 가열 단계의 온도들에서 온도 안정적인 도펀트들이 유용하며, 모두 온도 안정적인 퀴논들 및 다른 도펀트들 및 강한 산화제들인 퀴논들이 매우 유용하다. 표 2는 도펀트들의 비-제한적인 목록을 그들의 화학 구조식들과 함께 제공한다.

표 2

도펀트	화학식	구조
2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)	$C_6Cl_2(CN)_2O_2$	
테트라클로로-1,4-벤조퀴논(클로라닐)	$C_6Cl_4O_2$	
테트라시아노에틸렌(TCNE)	C_6N_4	
삼산화 황	SO_3	
오존	O_3	
산소	O_2	
전이 금속 산화물들	M_xO_y (M=전이금속, x 및 y는 1이상이다)	

[0111] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물들로서 유용한 이온성 화합물들은 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성 도중에 원하는 이온들을 방출하는 화합물들이다. 이온 화합물은 이온 화합물 및 도펀트가 모두 필요하다는 점에서 도펀트와 구별된다. 비-제한적인 예들은 Li_2O , $LiOH$, $NaOH$, KOH , $LiNO_3$, Na_2O , MgO , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $LiTFSI$ (리튬 비스-트리플루오로메탄술폰이미드), $LiFSI$ (리튬 비스(플루오로술폰)이미드), 리튬 비스(옥살라토)보레이트($LiB(C_2O_4)_2$ "LiBOB") 및 다른 리튬 염들, 및 이들의 조합들을 포함한다. 이들 화합물들의 수화된 형태들(예: 모노하이드라이드)은 화합물들의 취급을 단순화시키기 위하여 사용될 수 있다. 무기 산화물들, 염화물들 및 수산화물은, 적어도 하나의 음이온성 및 양이온성 확산 이온을 생성하기 위해 합성 동안 해리된다는 점에서 적합한 이온성 화합물들이다. 해리되어 적어도 하나의 음이온성 및 양이온성 확산 이온을 생성하는 임의의 이러한 이온성 화합물은 유사하게 적합할 것이다. 다수의 음이온을 초래하는 다수의 이온성 화합물들이 또한 유용할 수 있고, 음이온성 확산 이온이 바람직할 수 있다. 합성에 포함된 특정 이온성 화합물은 물질에 대해 요구되는 유용성에 의존한다. 예를 들어, 수산화 음이온을 갖는 것이 바람직한 애플리케이션에서, 수산화 리튬 또는 수산화 이온으로 전환 가능한 산화물이 적절할 것이다. 합성 중 확산 수산화 음이온을 방출하는

화합물을 함유하는 임의의 수산화물일 것이다. 이러한 수산화 이온 화합물의 비-제한적인 그룹은 금속 수산화물들을 포함한다. 수산화 이온 화합물들은, 합성 반응 이온성 화합물들로서 알맞은 원하는 양이온성 및 음이온성 확산 종들을 생성할 수 있는 형태의 알칼리 금속들, 알칼리 토금속들, 전이 금속들 및 전이후 금속들을 포함할 수 있다.

- [0112] 물질들의 순도는 의도하지 않은 부반응들을 방지하고 합성 반응의 효과를 극대화하여 높은 전도성의 물질을 생성하기 위하여 잠재적으로 중요하다. 일반적으로 높은 순도들의 도펀트, 베이스 중합체 및 이온성 화합물을 갖는 실질적으로 순수한 반응물들이 유용하고, 98% 초과 순도들이 더 유용하고, 심지어 더 높은 순도들, 예를 들면, LiOH: 99.6%, DDQ: > 98% 및 클로라닐: > 99% 또한 유용하다. 알루미늄 분말의 불순물은 원하지 않는 부식 반응들을 생성할 수 있고, 따라서 5N 순도의 분말과 같은 상대적으로 순수한 알루미늄이 바람직하다.
- [0113] 순수한 알루미늄 분말 대신 특정 알루미늄 합금을 사용하고 MgO, Na₂SnO₃ 및 다른 것들과 같은 전해질 첨가제들을 사용하는 방식이 알루미늄 애노드의 일 양상에서 사용될 수 있다. 추가의 최적화는 원하는 첨가제들을 양극 구조에 통합하는(알루미늄 또는 합금 분말과 혼합하는) 것을 포함할 수 있다. 2000, 5000 및 7000 계열들의 합금들 및 다른 합금 또는 갈륨, 마그네슘, 망간, 구리, 아연, 카드뮴, 주석, 인듐, 바륨 및 이들의 조합들과 같은 도펀트 원소들은 알루미늄 합금의 안정성을 유지하는데 유용할 수 있다. 일 양상에서, 알루미늄은 아연, 주석, 갈륨, 마그네슘 또는 둘 이상의 원소들의 조합과 합금된다.
- [0114] 합금화에 덧붙여, 입자 크기가 변할 수 있고, 부식 속도를 줄이기 위해 산화 아연이 혼합될 수 있고, 도금을 촉진하고 응집 및 덴드라이트(dendrite) 형성을 감소시키기 위해 인산염, 불화 갈륨, 수산화갈륨, 질화 티타늄 등과 같은 다른 기능 첨가제들이 첨가될 수 있다.
- [0115] 알루미늄은 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합됨으로써, 중합체 물질 내에 분산된다. 추가의 전기 전도성 물질이 애노드에 첨가되고 알루미늄 및 고체 이온 전도성 중합체 물질과 분산/혼합될 수 있다. 흑연들, 탄소들, 알루미늄 플레이크, 및 쌍봉 분포의 알루미늄 분말이 애노드의 전기 전도성을 증가시키기 위하여 사용될 수 있다.
- [0116] 일 양상에서, 캐소드는 이산화망간을 포함한다. 구체적으로, 캐소드들에 전기화학적으로 활성인 캐소드 물질이 EMD 및 CMD를 포함하지만 이에 국한되지 않는 β-MnO₂ (피롤루사이트), 램스델라이트, γ-MnO₂, ε-MnO₂, λ-MnO₂ 및 다른 MnO₂ 상태들 또는 이들의 혼합물들의 형태로 첨가될 수 있다.
- [0117] 다른 양상에서, 환원시 수산화 이온을 생성하는 다른 알칼리 배터리 캐소드 물질들이 유용할 수 있다. 산화은 및 이산화은, 다른 금속 산화물 및 금속 옥시하이드록사이드들(예: NiOOH)은 또한 전기화학적 환원시 수산화 이온을 생성시키는데 유용하다.
- [0118] 고체 이온 전도성 중합체 전해질은 전기화학적으로 활성인 캐소드 물질 및 전기 전도성 물질과 혼합될 수 있다. 알칼리성 캐소드들의 전형적인 흑연, 탄소 및 다른 전기 전도성 물질들은 필요한 전기 전도도를 유지하는데 유용하다. 수성 전해질은 또한 캐소드에 첨가될 수 있고, 애노드와 캐소드 사이에 개재된 고체 이온 전도성 중합체 전해질에 의해 애노드에 대해 밀봉될 수 있다. 갈륨 및 수산화 나트륨이 적합한 수성 전해질들이다.
- [0119] 전해질은 일 양상에서 고체 이온 전도성 중합체를 포함할 수 있고, 애노드와 캐소드 사이에 개재된 필름으로 열성형되거나 압출될 수 있다. 고체 이온 전도성 중합체 전해질은 캐소드로 및 캐소드로부터 수산화 이온을 이온 전도시키도록 작용한다. 따라서, 고체 이온 전도성 중합체 전해질은 애노드와 캐소드의 전기화학적 활성 물질들 사이에 이온 경로를 제공할 필요가 있다.
- [0120] 전해질, 애노드 및 캐소드가 모두 고체 이온 전도성 중합체 전해질을 포함할 수 있고, 고체 이온 전도성 중합체 전해질이 열가소성이므로, 각 배터리 구성요소는 열성형될 수 있다. 배터리 구성요소들은 가열에 의해 서로 접촉될 수 있거나, 또는 공동-압출될 수 있다.
- [0121] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 유용성 및 고체 이온 전도성 중합체 물질의 상술한 합성 방법의 융통성을 추가로 기술하기 위해, 다수의 전기화학적 애플리케이션들에 유용하고, 그들의 애플리케이션들에 의해 구별되는 수 가지 등급들의 고체 이온 전도성 중합체 물질이 기술된다:
- [0122] 예 1
- [0123] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 두 가지 양상들에서 합성되어 배터리 설계의 상이한 양상들에서 물질가 어떻게 사용될 수 있는지 설명한다.

- [0124] 예 1A
- [0125] PPS 중합체가 각각 약 10-40중량%의 금속 수산화물의 비율로 이온성 화합물 LiOH 1수화물과 혼합되고, 제트 밀링을 사용하여 혼합되었다. 이러한 도핑되지 않은 혼합물은 320-380℃로 가열되고, 10-15마이크로미터 두께의 필름으로 압출된다. 압출된 필름은 이후 150℃에서 약 2시간 동안 어닐링되어 혼합된 PPS 중합체의 결정도를 증가시켰다. 클로라닐 도펀트는 진공 하에서 튜브-노(tube furnace)에서 190-200℃의 온도에서 1 내지 16시간 동안 증기 도핑을 통해 최종 혼합물에 첨가 되어, 고체 이온 전도성 중합체 물질(PPS/LiOH/클로라닐)을 합성하였다. 합성된 물질은 도핑 도중에 화학 반응이 일어난 것을 나타내고 고체 이온 전도성 중합체 물질의 형성을 나타내는 색 변화를 겪는다.
- [0126] 예 1B
- [0127] 일 양상에서, 고체 이온 전도성 중합체 물질(PPS/LiOH/DDQ)은 PPS 단량체 4.2몰 당 DDQ 1몰의 비율로 DDQ 도펀트 및 베이스 중합체 PPS를 우선 혼합하여 입자 형태로 합성되고, 250℃ 및 325℃ 사이로 가열되어 입자 형태를 생성한다. 이온 성 LiOH는 특정 형태로 혼합되어, 고체 이온 전도성 중합체 물질을 생성한다.
- [0128] 실시 예 1A 및 1B의 물질들의 전자 전도도는 차단 전극들 사이의 정전위적 방법을 사용하여 측정되었고, 약 $6.5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ ($1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 미만의 전도도)인 것으로 결정되었다.
- [0129] 이온 확산을 측정은 기본 NMR 기술들을 사용하여 PPS/LiOH/DDQ 물질의 압축 성형된 입자 형태에 대해 수행되었다. 구체적으로, 리튬과 수산화물 이온들의 확산율은 펄스식 구배 스핀 에코("PGSE") 리튬 NMR 방법에 의해 평가되었다. PGSE-NMR 측정들은 Varian-S Direct Drive 300(7.1 T) 분광기를 사용하여 수행되었다. 고체 중합체 이온 전도성 물질은 실온에서 $5.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 Li^+ 확산율을 가지며, OH^- 이온의 확산율은 실온에서 $4.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 이들 확산율 값들은 음이온 및 양이온 전달 상수 모두를 계산하는데 사용될 수 있다. 비록 관련되지만, 음이온 전달 상수는 알칼리 배터리들에서 수산화물의 확산율이 중요하다는 점에서 보다 적절하다.
- [0130] 예 2
- [0131] 캐소드는 예 1B에서 제조된 고체 이온 전도성 중합체 물질을 전기 전도성 탄소 분말, EMD, 결합체(PVDF, 또는 용매로서 DMA 또는 NMP를 갖는 크라톤(Kraton))와 원하는 비율로 혼합함으로써 만들어지고, 전기 전도성 전류 컬렉터(예, 컬렉터-캐소드간 저항을 줄이기 위한 흑연 프라이머의 얇은 층을 갖는 금속, 티타늄 또는 스테인리스 강)상에 슬러리-주조된다. 캐소드는 이후 80-120℃에서 2 내지 12시간 동안 건조되고, 캘린더링되고, 코인 전지들 또는 파우치 전지에 대해 원하는 치수로 잘려진다.
- [0132] 예 3
- [0133] 알루미늄 분말(초순수 분말 또는 합금 분말)은 예 1B의 고체 이온 전도성 중합체 물질, 전도성 탄소, 산화 아연과 같은 첨가제들 및/또는 다른 내식성 첨가제들과 혼합된다. PVDF 또는 그라톤(Kraton)은 용매로서 DMA 또는 NMP와 함께 결합체로 사용된다. 혼합된 슬러리는 이후 흑연 프라이머의 얇은 층을 갖는 티타늄 또는 스테인레스 강 전류 컬렉터 상에 주조된다. 그 후 전극들은 80-120℃에서 2~12시간 동안 건조되고, 캘린더링되고, 코인 전지들 또는 파우치 전지에 대해 원하는 치수로 절단되었다.
- [0134] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 그의 베이스 중합체의 열가소성 물리적 특성을 유지한다. 예를 들어, 많은 웹들, 고리들, 분말들, 망들, 회선선, 코팅들, 필름들 및 다른 유용한 형태들로 열성형, 압출 또는 달리 성형될 수 있다. 전극 물질들이 고체 이온 전도성 중합체 물질에 의해 캡슐화될 때, 전극들은 이러한 캡슐화를 유지하면서 성형될 수 있기 때문에 또한 열가소성이다. 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이러한 특성은 전극이 복수의 형상들로 성형 될 수 있다는 점에서 배터리에서 특히 유용하다.
- [0135] 상이한 유형들의 전지들은, 2032-형 코인 전지들, 파우치 전지들 및 바이폴라 파우치 전지들을 포함하여, 위의 애노드, 캐소드 및 중합체 전해질 필름을 사용하여 구성되었다. 전형적인 전지에서, 캐소드, 중합체 전해질 및 애노드의 층들은 아래에서 위로 적층되고, 테스트를 위해 밀봉된다.
- [0136] 예 4
- [0137] 배터리들은 예 2 및 3에 기술된 구성요소들로부터 조립되었다. 첨가제들을 함유하는 NaOH 용액이 전해질로 사용되었다. Nippon Kodoshi Corporation의 부직 분리막(VLS55L200)이 사용되었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 방전 전압은 Al 포일 애노드(다른 성분들은 동일함)와 비교하여 약 1V 더 높았다.

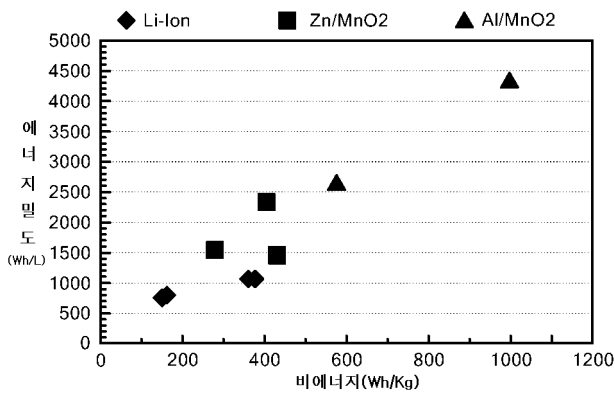
[0138] 예 5

[0139] 배터리들은 예 1 내지 예 3에 기술된 구성요소들로부터 조립되었다. 15마이크로미터의 필름으로 성형되고, 예 3의 애노드와 예 2의 캐소드 사이에 전해질로서 개재된 예 1A의 고체 이온 전도성 중합체 물질을 사용하여, 알루미늄-MnO₂ 배터리가 구성되어 테스트되었다. 배터리는 도 4에 도시된 바와 같이 전형적인 충-방전 거동을 나타내었다.

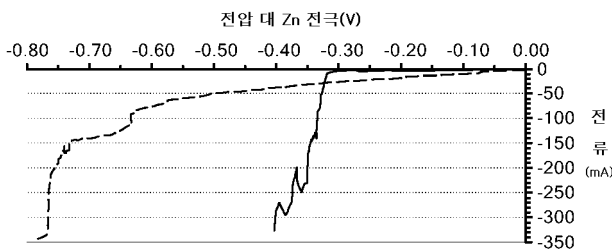
[0140] 본 발명의 특정 바람직한 실시예들에 따라 본 발명이 본 명세서에서 상세히 설명되었지만, 본 발명의 사상을 벗어나지 않고 당업자에 의해 본 발명에 많은 수정들 및 변경들이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 명세서에 도시된 실시예들을 설명하는 세부사항들 및 수단들에 의해 제한되는 것이 아니라 첨부된 청구 범위의 범주에 의해서만 제한되도록 의도된다. 본 발명의 개념들로부터 벗어나지 않고 전술한 구조에 변동들 및 수정들이 이루어질 수 있음을 이해해야 하고, 또한 그러한 개념들은, 첨부된 청구항들이 이들의 언어에 의해 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 첨부된 청구항들에 의해 커버되는 것으로 의도된다는 것을 이해해야 한다.

도면

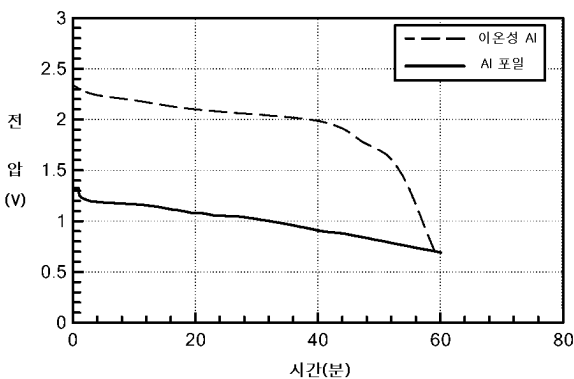
도면1



도면2



도면3



도면4

