(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월05일
(11) 등록번호 10-2725144
(24) 등록일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *C01G 19/02* (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) *C01G 49/02* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/483 (2013.01)
C01G 19/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7022984(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년05월17일
심사청구일자 2023년08월07일
(85) 번역문제출일자 2023년07월06일
(65) 공개번호 10-2023-0107903
(43) 공개일자 2023년07월18일
(62) 원출원 특허 10-2022-7009756
원출원일자(국제) 2018년05월17일
심사청구일자 2022년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/033245
(87) 국제공개번호 WO 2018/213616
국제공개일자 2018년11월22일
(30) 우선권주장
62/507,658 2017년05월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070108086 A*
KR1020140088203 A*
US20130078518 A1*
KR1020030062496 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이치헬리, 엘엘씨
미국, 오클라호마 74135, 털사, 스위트 317, 사우스 하버드 애비뉴 3701-에이
(72) 발명자
존슨, 페이지, 엘.
미국, 오클라호마 74120, 털사, 에스105, 노쓰 그린우드 10
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

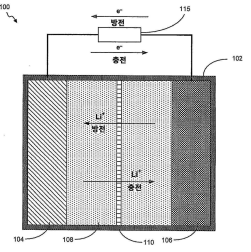
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 **신규 구성을 가진 배터리 셀**

(57) 요 약

적어도 표면에서, 5 wt% 수용액으로 현탁되었을 때 pH < 7을 가지며, H_0 > -12의 하멧 함수를 가지는, 바람직하게 20nm 이하의 크기의 단분산 나노미립자 형태인, 산성화 금속 산화물("AMO") 물질을 포함하는 배터리가 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/0027 (2013.01)
C01G 49/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 상기 주석 산화물 나노물질은 100 nm 미만의 입자크기를 가지며,

상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이며,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드 활성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 고체 형태의 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물 중 적어도 하나로 도프된(doped) 상기 주석 산화물 나노물질을 더 포함하고, 100 nm 미만의 입자크기를 갖는, 캐소드 활성 물질.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물은 각각 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물의 산성화된 형태인, 캐소드 활성 물질.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 산성화된 형태는 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 상기 산성화된 형태가 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것인, 캐소드 활성 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노물질은 상기 캐소드 활성 물질의 15 중량% 이하인, 캐소드 활성 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노물질은 상기 캐소드 활성 물질의 10 중량% 이하인, 캐소드 활성 물질.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 상기 주석 산화물 나노물질은 100 nm 미만의 입자크기를 가지며, 상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%

로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이고,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드.

청구항 12

제11항에 있어서, 고체 형태의 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물 중 적어도 하나로 도프된(doped) 상기 주석 산화물 나노물질을 더 포함하고, 100 nm 미만의 입자크기를 갖는, 캐소드.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물은 각각 철 산화물, 망간 산화물 또는 티타늄 산화물의 산성화된 형태인, 캐소드.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 산성화된 형태는 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 상기 산성화된 형태가 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것인, 캐소드.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노물질은 상기 캐소드의 활성 물질의 15 중량% 이하인, 캐소드.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노물질은 상기 캐소드의 활성 물질의 10 중량% 이하인, 캐소드.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 5월 17일자로 제출된 미국 임시 특허출원 No. 62/507,658, 발명의 명칭 "신규 구성을 가진 배터리 셀"의 이익을 주장하며, 이러한 임시 출원들은 전체 내용이 본 명세서에 참고로 통합된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 제한은 아니지만 배터리와 같은 화학 에너지 저장 및 전력 장치에 유용한 물질에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 산성화 금속 산화물("AMO") 나노물질을 포함하는 캐소드 및/또는 애노드를 가진 배터리 셀(cell)에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 배터리 셀은 AMO 캐소드와 원소 리튬으로 실질적으로 구성되는 애노드로 구성된다.

배 경 기 술

[0005] 금속 산화물은 산소가 금속에 결합된 화합물로 MmOx의 일반식을 가진다. 금속 산화물은 자연에서 발견되며 인공적으로 합성될 수도 있다. 합성 금속 산화물에서, 합성 방법은 산/염기 특징을 포함하는 표면 성질에 광범한 영향을 미칠 수 있다. 표면 성질의 변화는 산화물의 특성을 변화시킬 수 있고, 촉매 활성 및 전자 이동도 등에 영향을 미친다. 그러나, 표면이 반응성을 제어하는 메커니즘은 아직 명확하게 밝혀지지 않았다. 예를 들어, 광촉매 반응에서, 표면의 하이드록실 기는 전도 밴드로부터 화학흡착 산소 분자로의 전자 전달을 촉진한다고 추정된다.

[0006] 표면 특성의 이러한 중요성에도 불구하고, 금속 산화물과 관련된 문헌인 과학논문 및 특허들은 대부분 개선된 에너지 저장 및 전력 어플리케이션을 위한 결정질 형태의 신규 나노 금속 산화물의 생성에 집중하고 있다. 화학 촉매관련 문헌을 제외하고는, 금속 산화물의 표면 특성에는 관심이 거의 없으며, 성능 목표를 달성하기 위해 공지된 금속 산화물의 표면을 제어하거나 변경하기 위한 혁신은 거의 이루어 지고 있지 않다.

[0007] 화학 촉매관련 문헌은 대부분 탄화수소 크래킹과 같은 대규모 반응에서 주로 사용되는 "과도산(superacids)"(순황산(18.4 M H_2SO_4)을 초과하는 산도)의 생성에 전념하고 있다. 과도산성(superacidity)은 종래의 pH 규모로는 측정될 수 없으며, 대신에 하멧 수(Hammet numbers)에 의해 정량된다. 하멧 수(H_0)는 pH 규모를 0 아래의 음수로 확장시킨 것이라고 생각할 수 있다. 순황산은 -12의 H_0를 가진다.

[0008] 그러나, 많은 반응 시스템과 많은 어플리케이션에서 과도산성은 너무 강하다. 예를 들어, 과도산성은 시스템 성분을 분해하거나 원치않는 부반응을 촉매할 수 있다. 그러나, 산도는 반응성 및 속도 특징을 증진시키거나 전자 이동도를 개선시키는 데 있어서 여전히 유용할 수 있다.

[0009] 배터리 관련 문헌은 산성 기가 배터리에 해롭다는 것을 개시하는데, 이들 산성 기는 금속 집전체 및 하우징을 공격하고 다른 전극 성분을 열화시킬 수 있다. 또한, 선행기술은 활성의 촉매 전극 표면이 전해질을 분해시켜, 셀 내부에 가스를 생성하여 궁극적으로 셀의 고장을 야기할 수 있음을 개시한다.

[0010] 따라서, 표면에서 산성이지만 과도산성은 아니며, 애노드 및/또는 캐소드 내부에 배치되는 합성 금속 산화물을 가지는 배터리를 구현할 필요성이 있다. 또한, 본 개시에 따라서 이용할 수 있는 새로운 물질뿐만 아니라 이미 공지된 물질을 충분히 이용하도록 기존의 배터리 구성 기술이 개선되어야 한다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 산성화 금속 산화물("AMO") 물질 및 배터리 전극 물질, 촉매, 광전지 또는 광활성 성분 및 센서와 같은, 배터리에 포함되는 AMO를 사용하는 어플리케이션을 개시한다. AMO 및 AMO를 포함하는 장치를 제조하는 기술이 또한 개시된다. 개시된 AMO는 선택적으로 활용성을 증진시키기 위해 산성 종(species)과 조합하여 사용된다.

[0012] 본 발명은 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는 고 용량 전기화학 셀을 더욱 설명한다. 금속 산화물 및 금속 산화물을 포함하는 전기화학 셀을 제조하는 기법이 더 개시된다. 선택적으로, 개시된 금속 산화물은 전도성 물질과 함께 전극을 형성하는데 사용된다. 형성된 전극은 금속 리튬 및 종래의 리튬 이온 전극에서 상응하는 상대 전극으로서 유용하다. 개시된 금속 산화물은 선택적으로 활용도를 증대시키기 위해 산성 종과 조합하여 사용된다.

[0013] 일부 구현예에서, 본 발명은 활성 물질(즉, 금속 산화물)이 적게 로딩된 층상 전극 구성을 제공한다. 일부 경우, 80 중량% 미만의 활성 물질이 전극에 이용된다. 이것은 활성 물질의 로딩을 80 중량% 초과 또는 약 80 중량%, 예를 들어 90 중량% 또는 95 중량% 또는 99 중량%으로 최대화하려는 종래의 전기화학 셀 기술과는 대조적이다. 종래의 전기화학 셀 기술에서 높은 활성 물질 로딩은 용량을 증가시키는데 유용할 수 있지만, 본 발명의 발명자들은 활성 물질 로딩을 감소시킴으로써 본 발명에 따른 다양한 구현예에서 실제로 셀 용량을 더 높일 수 있다는 것을 발견했다. 이러한 용량 증가는, 적어도 부분적으로, 셔틀 이온(즉, 리튬 이온)이 더 많이 흡수(uptake)됨으로써 달성될 수 있는데, 이는 활성 물질 로딩 수준이 더 적을 때는 이용 가능한 물리적인 부피가 추가되기 때문이다. 또는, 이러한 용량 증가는, 적어도 부분적으로, 셔틀 이온의 흡수를 위한 활성 사이트를 증가시키고 추가 물질에 의한 활성 사이트의 차단을 감소시킴으로써 대안적으로 또는 추가적으로 달성될 수 있다.

[0014] 개시된 AMO는 나노미립자 형태와 같은 나노물질 형태를 포함하며, 이들은 단분산되거나 또는 실질적으로 단분산될 수 있고, 예를 들어 100nm 미만의 입자 크기를 가진다. 개시된 AMO는 적어도 AMO의 표면에서, 물에 현탁되거나 건조 후 물에 재현탁되었을 때 예컨대 미립자 농도(예를 들어, 5 wt%)에서 낮은 pH, 예컨대 7 미만(예를 들어 0에서 7 사이)의 pH를 나타내며, -12를 초과하는(즉, 과도산성이 아닌) 하멧 함수, H_0를 나타낸다.

[0015] AMO의 표면은, 예컨대 산성 종들이나 다른 전자-수용(electron-withdrawing) 종들에 의해 선택적으로 관능화될 수 있다. 합성 및 표면 관능화는 "싱글-포트(single-pot)" 열수 방법에서 달성될 수 있으며, 상기 금속 산화물의 표면은 적절한 전구체로부터 금속 산화물이 합성됨에 따라 관능화된다. 일부 구현예에서, 상기 싱글-포트 방법은 금속 산화물 자체를 합성하는 단계 외에 산성화 단계 또는 다른 단계들을 필요로 하지 않으며, 원하는 표면 산도(과도산성이 아닌)을 가진 AMO를 제공한다.

[0016] 선택적으로, 표면 관능화는 SO_4, PO_4, 또는 할로겐(Br, Cl 등)과 같은 강한 전자-수용 기("EWG")를 단독으로 또는 서로 조합 사용하여 수행된다. 또한, 표면 관능화는 SO_4, PO_4 또는 할로겐보다 약한 EWG를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 합성된 금속 산화물은 아세테이트(CH_3COO), 옥살레이트(C_2O_4) 및 시트레이트($C_6H_5C_7$) 기로 표면-관능화될 수 있다.

[0017] 배터리의 산성 종들은 금속 집전체와 하우징을 공격해서 다른 전극 성분의 열화를 야기하기 때문에 바람직하지 않다는 것과 활성, 촉매성 전극 표면이 전해질 분해, 전지 내부 가스 발생, 및 궁극적으로 전지 고장을 초래할 수 있다는 공지된 사실에도 불구하고, 본 발명자들은 산성 종 및 성분이 배터리 전극에 AMO를 채용한 배터리에서 유익할 수 있다는 것을 발견했다.

[0018] 예를 들어, AMO와 산성 종의 조합 또는 사용은 얻어진 물질, 시스템 또는 장치의 성능을 증진시킬 수 있고, 장치의 개선된 용량, 순환성(cyclability) 및 수명을 제공한다. 예로서, 본 명세서에 개시된 대로 산성 전해질 또는 산성 종을 함유한 전해질과 조합하여 AMO 물질을 채용한 배터리는 용량에 있어서 상당한, 예컨대 비-산성화 전해질 또는 산성 종을 결여한 전해질을 채용한 유사한 배터리보다 최대 100 mAh/g 이상 더 많은 이득을 나타낸다. 일부 구현예에서, 50 내지 300 mAh/g의 용량 개선이 달성될 수 있다. 또한, 최대 1000 mAh/g 이상의 절대 용량이 산성화 전해질 또는 산성 종을 포함하는 전해질을 가진 배터리를 사용하여 달성될 수 있다. 더욱이, 산성 전해질 또는 산성 종을 함유하는 전해질의 사용을 통해서 배터리의 사이클 수명(cycle life)이 개선될 수 있으며, 예컨대 배터리의 사이클 수명이 최대 100회 이상의 충전-방전 사이클까지 연장된다.

[0019] 예시적인 배터리 셀은 제1 전극, 예컨대 금속 산화물(선택적으로 AMO 나노물질), 전도성 물질, 및 바인더를 포함하는 제1 전극; 제2 전극, 예컨대 금속 리튬을 포함하는 제2 전극; 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함한다. 선택적으로, 금속 산화물은 제1 전극의 80 중량% 미만을 차지한다. 예시적인 전해질은 용매에 용해된 금속염을 포함하는 것들, 고체 전해질, 및 겔 전해질을 포함한다. 선택적으로, 세퍼레이터가 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된다.

[0020] 추가적으로 또는 대안적으로, 자체가 산성이거나 유기산과 같은 산성 종을 포함하는, 캐소드 또는 애노드와 같은, 전극을 포함하는 배터리가 또한 유익할 수 있고, 이것 역시 종래 배터리 기술에서의 교시와 대조된다. 예를 들어, 산성 전극 또는 전극 내부에 산성 종을 포함하는 배터리는, 특히 산성 종이 AMO 물질을 포함하는 전극에서 사용되었을 때, 성능을 증진시킬 수 있고, 개선된 용량(capacity), 순환성(cyclability), 및 수명(longevity)을 제공한다. 이 경우 최대 100 mAh/g 이상의 용량 이득이 달성될 수 있다. 산성 전극 또는 산성 종을 함유하는 전극의 사용을 통해서 배터리의 사이클 수명도 개선될 수 있으며, 예컨대 배터리의 사이클 수명이 최대 100회 이상의 사이클까지 연장된다. 산성 전극 또는 산성 종을 포함하는 전극은, 예컨대 전극의 성분이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때(또는 건조 후 물에 재현탁되었을 때), 7 미만의 pH(과도산성이 아닌)를 나타낼 수 있다.

[0021] 본 발명에 상응하는 전극은 전도성 물질을 포함하는 제1 층 세트 및 금속 산화물, 예컨대 산성화 금속 산화물(AMO) 나노물질을 포함하는 제2 층 세트를 포함하는 층상 구조를 포함할 수 있다. 선택적으로, 제1 층 세트 및 제2 층 세트는 교차하는 구성형태(alternating configuration)로 제공될 수 있다. 선택적으로, 제1 세트의 층 및 제2 세트의 층은 독립적으로 1 내지 20개의 층을 포함한다. 선택적으로, 제1 층 세트 및 제2 층 세트는 1㎛ 내지 50㎛, 2㎛ 내지 25㎛, 3㎛ 내지 20㎛, 4㎛ 내지 15㎛, 또는 5㎛ 내지 10㎛의 두께를 독립적으로 가진다. 선택적으로, 금속 산화물은 제2 층 세트의 5 내지 90 중량 퍼센트를 포함하며, 예컨대 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 또는 90 중량 퍼센트를 포함한다. 선택적으로, 전도성 물질 및 바인더는 제1 층 세트의 5 내지 90 중량 퍼센트를 각각 독립적으로 포함하며, 예컨대 25, 10, 15,

20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 또는 90 중량 퍼센트를 포함한다.

[0022] 제1 전극은 제1 전극의 최대 95 중량 퍼센트, 제1 전극의 최대 80 중량 퍼센트, 제1 전극의 최대 70 중량 퍼센트, 제1 전극의 1 내지 50 중량 퍼센트, 제1 전극의 1 내지 33 중량 퍼센트, 제1 전극의 15 내지 25 중량 퍼센트, 제1 전극의 55 내지 70 중량 퍼센트, 제1 전극의 20 내지 35 중량 퍼센트, 제1 전극의 5 내지 15 중량 퍼센트의 금속 산화물을 선택적으로 포함한다. 제1 전극에서 금속 산화물 중량 퍼센트의 구체적인 예시는 1%, 5%, 11%, 12%, 13%, 14%, 21%, 22%, 23%, 24%, 25%, 26%, 27%, 28%, 29%, 30%, 31%, 32%, 33%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65% 등을 포함한다. 제한되는 것은 아니지만 전극의 로딩(금속 산화물 퍼센트)은 1-95%, 10-80%, 20-70%, 30-40%, 40-50%, 50-60%, 60-70%, 또는 80-100%의 범위일 수 있다. 다양한 구현예에서, 로딩 값은 +/- 1%, 2%, 5%, 또는 10%까지 달라질 수 있다. 선택적으로, 전도성 물질 및 바인더는 제1 전극의 나머지 부분의 대부분을 각각 독립적으로 포함한다. 예를 들어, 전도성 물질 및 바인더는 각각 독립적으로 제1 전극의 10 내지 74 중량 퍼센트를 차지한다. 선택적으로, 전도성 물질 및 결합제는 제1 전극의 20 내지 90 중량 퍼센트를 각각 함께 포함한다. 선택적으로, AMO 나노물질은 흑연, 리튬 코발트 산화물 등과 같은, 종래의 리튬 이온 전극에 1-10 중량%의 도판트로서 첨가된다.

[0023] 다양한 물질이 본 명세서에 기재된 전극에 유용하다. 예시적인 금속 산화물은, 제한되는 것은 아니지만, 리튬 함유 산화물, 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 망간 산화물, 철 산화물, 지르코늄 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 안티몬 산화물, 비스무스 산화물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 선택적으로, 산화물은 AMO의 형태이다. 본 발명에서 설명된 대로, 금속 산화물은 선택적으로 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 또는 $C_6H_5O_7$로부터 선택되는 하나 이상의 전자-수용 기(electron withdrawing group)에 의해 관능화된 표면을 포함하고 및/또는 그 표면이다. 예시적인 전도성 물질은 흑연(graphite), 전도성 탄소(conductive carbon), 카본블랙(carbon black), 켓젠블랙(Ketjenblack), 또는 전도성 폴리머(conductive polymers), 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT), 폴리스티렌 설포네이트(polystyrene sulfonate, PSS), PEDOT:PSS 복합체, 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 또는 폴리피롤(polypyrrole, PPY) 중 하나 이상을 포함한다.

[0024] 일부 구현예에서, AMO 나노물질을 포함하는 전극은 셀을 형성하기 위해 다른 전극과 함께 사용된다. 예를 들어, 이러한 셀의 제2 전극은 흑연(graphite), 금속 리튬(metallic lithium), 나트륨 금속(sodium metal), 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 리튬 티타네이트(lithium titanate), 리튬 망간 산화물(lithium manganese oxide), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC), 리튬 철 포스페이트(lithium iron phosphate), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(lithium nickel cobalt aluminum oxide, NCA), AMO 나노물질, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 제1 전극은 SnO_2의 AMO를 포함하고, 제2 전극은 금속 리튬을 포함한다.

[0025] 다양한 물질이 본 명세서에 기재된 전극에 유용하다. 예시적인 금속 산화물은, 제한되는 것은 아니지만, 리튬 함유 산화물, 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 망간 산화물, 철 산화물, 지르코늄 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 안티몬 산화물, 비스무스 산화물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 선택적으로, 산화물은 AMO의 형태이다. 본 명세서에 기재된 대로, 금속 산화물은 선택적으로 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 또는 $C_6H_5O_7$로부터 선택되는 하나 이상의 전자-수용 기에 의해 관능화된 표면을 포함하고 및/또는 그 표면이다. 예시적인 전도성 물질은 흑연, 전도성 탄소, 카본블랙, 켓젠블랙, 또는 전도성 폴리머, 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리스티렌 설포네이트(PSS), PEDOT:PSS 복합체, 폴리아닐린(PANI), 또는 폴리피롤(PPY) 중 하나 이상을 포함한다.

[0026] 다양한 구현예에서, 고 용량의 배터리 셀은 산성화 금속 산화물(AMO) 나노물질, 전도성 물질, 및 바인더를 포함하는 제1 전극; 제2 전극; 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하며, 상기 AMO 나노물질은 제1 전극의 5-15, 20-35, 또는 55-70 중량 퍼센트를 포함하고, 상기 AMO 나노물질은 철 산화물 0-15 중량% 및 주석 산화물 85-100 중량%를 포함하며, 하나 이상의 전자-수용 기에 의해 관능화된 표면을 포함하고 및/또는 그 표면이며, 전도성 물질은 흑연, 전도성 탄소, 카본블랙, 켓젠블랙, 또는 전도성 폴리머, 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 폴리스티렌 설포네이트(PSS), PEDOT:PSS 복합체, 폴리아닐린(PANI), 또는 폴리피롤(PPY) 중 하나 이상을 포함하고, 상기 제2 전극은 금속 리튬을 포함한다. 이러한 고 용량의 배터리 셀은 고장 없이 100 내지 1000회 충전-방전 사이클의 사이클 수명, 및 2 V 내지 4 V의 조립시 개방 회로 전압을 나타낼 수 있다. 선택적으로, 제1 전극은 전도성 물질을 포함하는 제1 층 세트 및 AMO 나노물질을 포함하는 제2 층 세트

를 포함하는 층상 구조를 포함하며, 예컨대 이 경우 제1 층 세트 및 제2 층 세트는 교차하는 구성형태로 제공되며, 상기 제1 층 세트는 1 내지 20개 층을 포함하고, 상기 제2 층 세트는 1 내지 20개 층을 포함하며, 상기 제1 층 세트 및 제2 층 세트는 1㎛ 내지 50㎛의 두께를 독립적으로 가지고, 상기 AMO 나노물질은 제1 층 세트의 5 내지 70 중량 퍼센트를 포함한다.

[0027] 다른 예시로서, 슬러리를 사용하여 전극이 형성된 배터리가 또한 유익할 수 있으며, 이것은 배터리 기술에서의 종래의 교시와 대조된다. 본 명세서에 기재된 대로, 먼저 하나 이상의 바인더 화합물, 용매, 첨가제(예를 들어, 전도성 첨가제 또는 산성 첨가제), 및/또는 다른 습윤 공정 물질과 함께 AMO 물질의 슬러리를 형성함으로써 AMO 물질이 선택적으로 배터리 전극에 형성될 수 있다. 상기 슬러리는 전도성 물질 또는 집전체 위에 부착되어 전극을 형성할 수 있다. 이러한 슬러리 및/또는 용매는 선택적으로 산성이거나 산성 종을 포함할 수 있으므로, 얻어진 배터리의 용량, 순환성, 및 수명을 개선할 수 있다. 선택적으로, 용매의 전부 또는 일부가 증발되어, AMO 물질, 바인더, 첨가제 등이 남을 수 있다. 수득한 물질은 선택적으로 그 자체의 산도를 나타낼 수 있으며, 예를 들어 5 wt%로 물에 현탁되었을 때(또는 건조 후 물에 재현탁되었을 때), 7 미만의 pH(과도산성이 아닌)를 가진다.

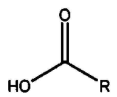
[0028] 다양한 기법이 금속 산화물의 제조에 사용될 수 있다. 선택적으로, 금속 산화물의 제조 방법은 금속염, 에탄올 및 물을 포함하는 용액을 형성하는 단계; 용액에 산을 첨가하여 용액을 산성화하는 단계; 용액에 수성 염기(aqueous base)를 첨가하여 용액을 염기성화하는 단계; 용액으로부터 침전물을 수집하는 단계; 침전물을 세척하는 단계; 및 침전물을 건조시키는 단계를 포함한다.

[0029] 선택적으로, 전극 제조 방법은 전극 층 위에 추가 전도성 층, 예컨대 제2 전도성 물질을 포함하는 전도성 층을 증착(depositing)하는 단계를 더 포함한다. 선택적으로, 전도성 층 증착 단계는 제2 전도성 물질, 제2 바인더, 및 제2 용매를 사용하여 전도성 슬러리를 형성하는 단계; 전극 층 상에 전도성 슬러리 층을 증착하는 단계; 및 제2 용매의 적어도 일부를 증발시켜 전도성 층을 형성하는 단계를 포함한다. 선택적으로, 전극 제조 방법은 전도성 물질을 포함하는 1-20개의 추가 전도성 층 및 금속 산화물을 포함하는 1-20개의 추가 전극 층을 형성하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 전극은 제2 전도성 물질을 포함하는 제1 층 세트 및 금속 산화물을 포함하는 제2 층 세트를 포함하는 층상 구조를 포함할 수 있으며, 예컨대 이 경우 제1 층 세트 및 제2 층 세트는 교차하는 구성형태로 제공된다. 예시적인 층들은 1㎛ 내지 50㎛의 두께를 독립적으로 가진 것들을 포함한다. 예시적인 층들은 10 내지 90 중량 퍼센트의 금속 산화물을 포함하는 것들을 포함한다. 예시적인 층들은 5 내지 85 중량 퍼센트의 전도성 물질 및/또는 바인더를 독립적으로 포함하는 것들을 포함한다.

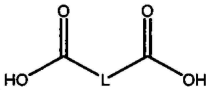
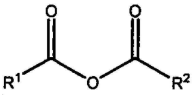
[0030] 이러한 측면의 방법을 사용하여 형성된 전극은 최대 80 중량 퍼센트의 금속 산화물 함량을 가질 수 있다. 이러한 측면의 방법을 사용하여 형성된 전극은 전극의 10 내지 70 중량 퍼센트의 전도성 물질 및/또는 바인더 함량을 가질 수 있다.

[0031] 전술한 대로, 산성 종은 선택적으로 전극 또는 전해질과 같은 배터리의 성분 중 어느 것에 첨가제로서 포함될 수 있다. 선택적으로, AMO를 포함하는 배터리는 전극들 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있고, 전해질 내에서 산성 종이 용매에 용해된다. 이러한 전해질은 또한 산성화 전해질로서 본 명세서에 언급된다. 상기 전해질은 선택적으로 용매에 용해된 하나 이상의 리튬염, 예컨대 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 전극을 분리하고 있는 공간에(즉, 전극 사이에) 배치될 수 있을 뿐만 아니라, 전극을 통해서 또는 전극의 기공으로 및/또는 세퍼레이터와 같은 전극 사이에 선택적으로 배치된 임의의 물질 또는 구조를 통해서 또는 그것의 기공으로 침투할 수도 있다는 것이 인정될 것이다.

[0032] 본 명세서에 개시된 AMO, 전극 및 전해질과 함께 유용한 산성 종의 예는, 제한되는 것은 아니지만, 카복실산(carboxylic acids)과 같은 유기산을 포함한다. 산성 종의 예는 -10 내지 7, -5 내지 6, 1 내지 6, 1.2 내지 5.6, 또는 약 4의 물에서의 pKa를 나타내는 산성 종들을 포함한다. 유기산의 구체적인 예는 예를 들어, 옥살산(oxalic acid), 탄산(carbonic acid), 시트르산(citric acid), 말레산(maleic acid), 메틸말론산(methylmalonic acid), 포름산(formic acid), 글루타르산(glutaric acid), 석신산(succinic acid), 메틸석신산(methylsuccinic acid), 메틸렌석신산(methylenesuccinic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 아세트산(acetic acid), 벤조산(benzoic acid)을 포함한다. 유기산의 예는 디카복실산(dicarboxylic acids), 예컨대



의 식을 가진 것들을 포함하며, 여기서 R은 치환 또는 미치환 C1-C20 탄화수소, 예컨대 치환 또는 미치환 알킬 기, 치환 또는 미치환 알켄일 기, 치환 또는 미치환 방향족 또는 헤테로방향족, 치환 또는 미치환 아

민 등이다. 또한, 유기산의 예는  의 식을 가진 것들을 포함하며, 여기서 L은 치환 또는 미치환 C1-C20 2가 탄화수소, 예컨대 치환 또는 미치환 알킬렌 기, 치환 또는 미치환 아릴렌 기, 치환 또는 미치환 헤테로아릴렌 기, 치환 또는 미치환 아민 등이다. 유기산은  의 식을 가진 것과 같은 유기산 무수물(anhydrides)을 포함할 수 있으며, 여기서 R^1 및 R^2는 독립적으로 치환 또는 미치환 C1-C20 탄화수소, 예컨대 치환 또는 미치환 알킬 기, 치환 또는 미치환 알켄일 기, 치환 또는 미치환 방향족 또는 헤테로방향족 기, 치환 또는 미치환 아민 등이다. 선택적으로, R^1 및 R^2는 고리를 형성할 수 있다. 유기산 무수물의 예는 상기 언급된 유기산의 임의의 무수물을 포함한다. 구체적인 유기산 무수물은, 제한되는 것은 아니지만, 무수글루타르산, 무수석신산, 무수메틸석신산, 무수말레산, 및 무수이타콘산을 포함한다.

[0033] 상기 전해질과 AMO 전극 중 어느 하나 또는 둘 다에서 산성 종의 유용한 농도는 0 wt% 내지 10 wt%, 0.01 wt% 내지 10 wt%, 0.1 wt% 내지 10 wt%, 1 wt% 내지 5 wt%, 또는 3 wt% 내지 5 wt%를 포함한다.

[0034] 유용한 용매는 리튬 이온 배터리 시스템에 이용되는 용매, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 유용한 용매들도 당업자에게 인정될 것이다. 선택적으로, 산성 종과 금속염이 용매에 용해되어 전해질을 형성할 때, 전해질 자체가 산성 상태를 나타낸다(즉, 7 미만의 pH).

[0035] 본 명세서에 개시된 배터리 및 전극과 함께 유용한 바인더의 예는 스티렌 부타디엔 코폴리머(Styrene Butadiene Copolymer, SBR), 불화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene Fluoride, PVDF), 카복시 메틸셀룰로오스(Carboxy methyl cellulose, CMC), 스티렌 부타디엔 러버(Styrene Butadiene Rubber, SBR), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리아미드 이미드(polyamide imide, PAI) 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 선택적으로, 전도성 폴리머가 바인더로서 유용할 수 있다.

[0036] 본 명세서에 개시된 AMO 및 전극과 함께 유용한 첨가제의 다른 예는, 제한되는 것은 아니지만, 전도성 첨가제를 포함한다. 전도성 첨가제의 예는 흑연(graphite), 전도성 탄소(conductive carbon), 카본블랙(carbon black), 켓젠블랙(Ketjenblack) 및 전도성 폴리머(conductive polymer), 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT), 폴리스티렌 설포네이트(polystyrene sulfonate, PSS), PEDOT:PSS 복합체, 폴리아닐린(polyaniline, PANI) 및 폴리피롤(polypyrrole, PPY)을 포함한다. 전도성 첨가제는, 예를 들어 임의의 적합한 농도로, 예컨대 0 초과 및 35 wt%, 40 wt% 또는 그 이상 정도 높은 중량 퍼센트로 전극에 포함될 수 있다. 선택적으로, 전도성 첨가제는 1 wt% 내지 95 wt%, 1 wt% 내지 35 wt%, 1 wt% 내지 25 wt%, 5 wt% 내지 40 wt%, 10 wt% 내지 40 wt%, 15 wt% 내지 40 wt%, 20 wt% 내지 40 wt%, 25 wt% 내지 40 wt%, 30 wt% 내지 40 wt%, 35 wt% 내지 40 wt%, 40 wt% 내지 45 wt%, 40 wt% 내지 50 wt%, 40 wt% 내지 55 wt%, 40 wt% 내지 60 wt%, 40 wt% 내지 65 wt%, 40 wt% 내지 70 wt%, 40 wt% 내지 75 wt%, 40 wt% 내지 80 wt%, 40 wt% 내지 85 wt%, 40 wt% 내지 90 wt%, 또는 40 wt% 내지 95 wt%의 범위로 전극에 포함된다.

[0037] 배터리의 제조 방법이 또한 본 명세서에 개시된다. 예시적인 배터리의 제조 방법은 AMO 나노물질을 제조하는 단계; AMO 나노물질의 또는 이를 포함하는 제1 전극을 형성하는 단계; 용매에 하나 이상의 금속염을 용해하여 전해질을 형성하는 단계; 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 전해질을 배치하는 단계를 포함한다. 다른 예시적인 배터리의 제조 방법은 AMO 나노물질을 제조하는 단계; AMO 나노물질과 하나 이상의 금속염의 또는 이를 포함하는 제1 전극을 형성하는 단계; 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 전해질을 배치하는 단계를 포함한다.

[0038] 배터리에서 사용하기 위한 전해질이 또한 본 명세서에 개시된다. 예를 들어, 개시된 전해질은, 산성화 금속 산화물(AMO) 나노물질을 포함하는 제1 전극과 같은, 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 배터리에서 유용하다. 예시적인 전해질은 용매 및 용매에 용해된 하나 이상의 금속염을 포함한다. 선택적으로, 하나 이상의 금속염과는 상이한 산성 종과 같은 산성 종이 용매에 용해된다.

[0039] 전술한 대로, 유기산 및/또는 유기산 무수물을 포함하는 산성 종과 같은 다양한 산성 종이 개시된 전해질에서 유용하다. 유기산의 예는, 제한되는 것은 아니지만, 옥살산(oxalic acid), 아세트산(acetic acid), 시트르산(citric acid), 말레산(maleic acid), 메틸말론산(methylmalonic acid), 글루타르산(glutaric acid), 석신산(succinic acid), 메틸석신산(methylsuccinic acid), 메틸렌석신산(methylenesuccinic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 유기산 무수물의 예는, 제한되는 것은 아니지만, 무수글루타르산, 무수석신산, 무수메틸석신산, 무수말레산, 무수이타콘산, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 다른 산성 종의 예들도 상기 설명된다. 유용한 산성 종은, 제한은 아니지만, -10 내지 7, -5 내지 6, 1 내지 6, 1.2 내지 5.6, 또는 약 4의 pKa를 나타내는 산성 종들을 포함한다. 산성 종은 선택적으로 임의의 적합한 농도로, 예컨대 0.01 wt% 내지 10 wt%, 0.1 wt% 내지 10 wt%, 1 wt% 내지 5 wt%, 또는 3 wt% 내지 5 wt%로 전해질에 포함될 수 있다.

[0040] $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$과 같은 리튬 금속염이 개시된 산성화 전해질의 유용한 성분일 수 있다는 것이 인정될 것이다. 용매의 예는, 제한되는 것은 아니지만, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시된 용매는 금속 이온 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 예시적인 리튬 이온 배터리 셀의 단순화된 부분 단면도이다.

도 2는 전해질이 실질적으로 세퍼레이터에 의해 함유되어 있는 리튬 이온 배터리 셀의 다른 단순화된 부분 단면도이다.

도 3은 다수의 셀을 포함하는 리튬 이온 배터리의 모식도이다.

도 4는 Li에 대해 순환되었을 때, 상업적으로 이용가능한 비-AMO 주석과 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조된 AMO 주석의 순환 전압전류 곡선의 차이를 나타낸다.

도 5는 AMO 산화주석의 총 반사율이 상업적으로 이용가능한 비-AMO 산화주석과 상이함을 나타낸다.

도 6은 본 명세서에 개시된 합성 방법으로부터 내부적으로(endogenously) 발생한 표면 관능화를 나타내는 엑스선 광전자 분광학(XPS) 데이터이다. 제시된 숫자는 % 단위의 원자 농도이다. 맨 우측 칼럼은 수용액 중 5 wt%로 분산되었을 때 측정된 합성 나노입자의 pH를 기재한다.

도 7은 상이한 관능화 기의 사용을 제외하고 동일한 조건에서 합성된 AMO 나노입자들의 형태 차이를 나타낸 전자 현미경사진 이미지를 제공한다.

도 8은 두 상이한 전체 반응 시간을 가진 것을 제외하고 동일한 조건에서 합성된 AMO 나노입자들의 형태 및 성능의 차이를 나타낸다.

도 9는 리튬에 대해 순환시 구형 AMO와 신장형(바늘-유사 또는 막대-유사) AMO 사이의 거동의 차이를 나타내는 대표적인 반쪽-셀 데이터를 제공한다.

도 10은 강한(인 함유) 및 약한(아세테이트) 전자-수용 기를 사용하여 합성된 AMO 나노입자 표면의 엑스선 광전자 분광학 분석을 제공하며, 아세테이트 기와 연계된 결합의 원자 농도 보다 인산과 연계된 결합의 원자 농도가 더 큰 것을 나타낸다.

도 11a는 상이한 AMO들에 대한 가시광 활성 변성 데이터를 나타낸 데이터를 제공한다.

도 11b는 상이한 AMO들에 대한 자외선광 활성 변성 데이터를 나타낸 데이터를 제공한다.

도 12는 두 AMO를 비교한 그래프이며, 하나는 일차(1회용) 배터리 어플리케이션에서 사용하기 위한 더 높은 용량을 가지고, 나머지 하나는 이차(재충전용) 배터리 어플리케이션에서 사용하기 위한 더 높은 순환성을 가진다.

도 13은 충전 및 방전 용량 데이터와 쿨롱 효율 데이터를 제공하며, AMO가 배터리 성분의 열화나 가스 발생 없

이 증진된 배터리 성능을 가져올 수 있음을 예시한다.

도 14는 표준, 산성화, 및 염기성화 전해질 시스템에서의 AMO에 대한 용량 및 순환 데이터를 나타낸다.

도 15는 AMO, 및 용매 세척에 의해 산성화가 제거된 동일한 AMO에 대한 용량 및 순환 데이터를 나타낸다.

도 16은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안의 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 17은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 18은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 19는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 20은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 21은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 22는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 23은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 24는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 25는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 26은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 27은 합성된 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 합성된 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 28은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 29는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 30은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 31은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 32는 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 33은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 34는 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 35는 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 36은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 37은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 38은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 39는 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 40은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 41은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 42는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 43은 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 44는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 45는 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 46은 AMO 물질의 전자 현미경사진 이미지 및 AMO 물질을 포함하는 전극을 포함하는 배터리 셀에 대한 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯뿐만 아니라 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯을 포함하는 데이터를 제공한다.

도 47은 본 개시에 따라서 구성된 셀로서, 못 관통 시험(nail penetration test)이 수행된 셀에 대한 온도 및 전압의 플롯이다.

도 48a는 본 개시에 따라서 구성된 셀로서, 과충전 시험(overcharge test)이 수행된 셀에 대한 온도 및 전압의

플롯이다.

도 48b는 시험 시작 지점에 초점을 맞춘 도 48a의 과충전 시험의 플롯이다.

도 49는 본 개시의 측면들에 따른 예시적인 캐소드의 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 정의

[0043] 본 명세서에 사용된 아래의 용어들은 다음의 의미를 가진다:

[0044] 과학 문헌에서 일반적으로 사용되는 용어인 '산성 산화물'은 산소와 비금속 원소의 2원 화합물을 말한다. 예를 들며, 이산화탄소(CO_2)가 있다. 일부 메탈로이드(예를 들어, Si, Te, Po)의 산화물도 순수한 분자 상태에서 약한 산성 특성을 가진다.

[0045] 본 명세서에 사용된 용어인 '산성화 금속 산화물'("AMO")은 천연의 광물 상태보다 높은 산도 및 H_o > -12(과도산성이 아닌)의 하멧(Hammet) 함수을 갖도록 합성되거나 변형된 산소와 금속 원소의 2원 화합물을 말한다. 평균 입도도 또한 천연의 광물 상태보다 적다. 자연 발생한 광물 형태는 본 발명의 AMO 물질의 범위에 들어가지 않는다. 그러나, 자연 발생한 광물 형태보다 더 산성이지만 과도산성은 아닌 합성 금속 산화물은 본 발명의 범위 내에 들어가며, 본 발명에서 제시된 특정한 다른 조건들을 만족한다면 AMO 물질이라고 말할 수 있다.

[0046] 과학 문헌에서 일반적으로 사용되는 용어인 '산성'은 수용액에서 7 미만의 pH를 가진 화합물을 말한다.

[0047] '전자-수용 기'("EWG")는 자신 쪽으로 전자 밀도를 유인하는 원자 또는 분자 기이다. EWG의 강도는 화학 반응에서의 공지된 거동에 기초한다. 예를 들어, 할로겐은 강한 EWG인 것으로 알려져 있다. 아세테이트와 같은 유기산 기는 약한 전자 수용 기인 것으로 알려져 있다.

[0048] 하멧(Hammet) 함수는 고 농축 산 용액 및 과도산의 산도를 정량하는 수단이며, 산도는 다음의 식에 의해 정의된다: $H_0 = PK_{BH+} + \log([B]/[BH+])$. 예를 들어, 순수한 18.4 몰 H_2SO_4는 -12의 H_0 값을 가진다. 순수한 황산에 대한 값 H_0 = -12는 pH = -12로 해석되는 것이 아니고, 약 염기를 양성자화시키는 능력에 의해 측정되었을 때 산 종(acid species)이 10^{12} mol/L의 가상의(이상적인) 농도에서 H_3O^+와 동등한 양성자화 능력을 가진다는 것을 의미한다. 하멧 산도 함수의 식에서 물은 배제된다. 이 개념은 AMO 물질을 과도산과 구별하는 수단을 제공하기 위해 본 명세서에서 사용된다. 하멧 함수은 비색 지시약 테스트 및 온도 프로그래밍 탈착 결과와 상관될 수 있다.

[0049] 과학 문헌에서 일반적으로 사용되는 용어인 금속 산화물은 산소와 금속 원소의 2원 화합물을 말한다. 주기율표상에서, 금속 산화물은 순수한 분자 상태에서 약 염기성에서 양쪽성(산성과 염기성을 둘 다 가지는 성질)까지의 범위에 속한다. 약 염기성 금속 산화물은 리튬, 나트륨, 마그네슘, 칼륨, 칼슘, 루비듐, 스트론튬, 인듐, 세슘, 바륨 및 텔루륨의 산화물이다. 양쪽성 금속 산화물은 베릴륨, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 아스타틴, 주석, 안티몬, 납 및 비스무스의 산화물이다.

[0050] 단분산은 더 큰 입자의 결정립으로 응집되지 않고 실질적으로 서로 분리되어 있는 균일한 크기의 입자들을 특징으로 한다.

[0051] pH는 수용액의 산도 또는 알칼리도를 명시하기 위해 과학 문헌에서 일반적으로 사용되는 개념이다. pH는 하이드로늄 이온[H_3O^+] 농도의 역수에 상용로그를 취한 값이다. 본 명세서에서의 pH는 수용액에 현탁된 나노입자의 산도를 나타낸다.

[0052] 표면 관능화는 물질의 표면에 소 원자 또는 분자가 부착되었음을 말한다.

[0053] 과도산은 H_0 < -12의 하멧 함수을 가진, 100% H_2SO_4보다 더 산성인 물질이다.

[0054] 바람직한 구현예의 상세한 설명

[0055] 고 용량 전기화학 셀 및 이러한 셀을 위한 전극과 같은 셀 구성요소가 본 명세서에서 기재된다. 개시된 전기화학 셀 및 전극은 산성화 금속 산화물("AMO") 나노물질을 포함하고 고 용량을 나타낸다. 구현예에서, AMO 나노물질은 전극에 상대적으로 낮은 로딩(중량 퍼센트)으로, 예컨대 30% 미만의 중량 퍼센트로 제공되며, 전극의 나

머지의 대부분은 전도성 물질 및바인더를 포함한다. 이러한 낮은 로딩에서도 10,000 mAh/g AMO 나노물질을 초과하는 용량이 관찰되었다. 전극은 층상 또는 비-층상 구성형태로 제공될 수 있다. 예시적인 층상 구성형태는 AMO 나노물질을 포함하는 별도의 층과 저 로딩 또는 비-AMO 함유 층을 포함한다. 그러나, 전극의 층상화는 완전히 선택적이며, 층상 전극과 비-층상 전극 모두에서 높은 용량이 관찰된다.

[0056] 도 1은 리튬 이온 배터리 셀(100)의 단순화된 부분 단면도이다. 셀(100)은 케이싱 또는 용기(102)를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 케이싱(102)은 폴리머 또는 합금이다. 케이싱(102)은 인접 셀, 오염 물질, 및 셀(100)이 설치된 장치의 다른 성분에 의한 손상으로부터 셀(100)의 내용물을 화학적으로 및 전기적으로 격리한다. 풀 배터리는 직렬 및/또는 병렬 구성의 복수의 셀을 함유할 수 있다. 배터리는 본 분야에 공지된 대로 복수의 셀을 결합시키는 추가의 케이싱 또는 보호 메커니즘을 가질 수 있다.

[0057] 셀(100)은 캐소드(104) 및 애노드(106)를 제공한다. 셀(100)의 내용물은 전도 경로가 셀(100)의 외부에서 캐소드(104)와 애노드(106) 사이로 형성되었을 때 화학 반응을 일으킨다. 상기 화학 반응의 결과로서, 애노드(106)에 전자가 제공되고, 배터리의 외부에 제공된 회로(부하라고도 언급됨)를 통해서 캐소드(104)로 흐른다. 기본적으로, 셀(100)의 방전 동안, 애노드(106)를 포함하는 물질이 산화되어 전자를 제공하고, 이것이 회로를 통해서 흐른다. 캐소드(104)를 포함하는 물질은 애노드(106)에 의해 제공된 전자의 수용체이며 환원된다.

[0058] 셀(100)의 내부에서, 방전 동안, 금속 양이온은 전해질(108)을 통해서 애노드(106)로부터 캐소드(104)로 이동한다. 리튬계 배터리의 경우, 금속 양이온은 리튬 양이온(Li^+)일 수 있다. 전해질(108)은 유기 용매 중의 리튬염(예를 들어, 에틸렌 카보네이트 중의 $LiClO_4$)과 같은 액체 전해질일 수 있다. 본 분야에 공지된 다른 리튬계 전해질/용매 조합도 사용될 수 있다. 또는, 전해질(108)은 폴리에틸렌 옥시드 중의 리튬염과 같은 고체 전해질일 수 있다. 선택적으로, 상기 전해질은 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 상기 전해질의 예는 본 명세서에 참고로 통합되는 미국 특허출원 공보 2017/0069931에 개시된 것들을 포함한다.

[0059] 전극(104, 106) 사이의 접촉을 방지하기 위해 세퍼레이터(110)가 채용될 수 있다. 세퍼레이터(110)는 리튬 이온과 전해질(108)을 투과하지만 전기 전도성은 아닌 물질의 다공성 층이므로, 셀(100)의 내부 단락이 방지될 수 있다. 본 분야에 공지된 대로, 세퍼레이터(110)는 유리 섬유 또는 반-결정성 구조를 가진 고분자를 포함할 수 있다. 도 1에는 나타내지 않지만, 집전체와 같은 다른 구성요소가 셀(100)에 또한 포함될 수 있다.

[0060] 애노드(104), 캐소드(106), 전해질(108) 및 세퍼레이터(110)는 함께 완성된 셀(100)를 형성한다. 세퍼레이터(110)는 다공질이기 때문에, 전해질(108)이 세퍼레이터(110)로 흐를 수 있거나, 세퍼레이터(110)에 의해 함유될 수 있다. 정상 작동 조건하에서, 세퍼레이터(110)의 다공성은 이온(Li^+)이 전해질(108)을 통해서 전극(104, 106) 사이를 흐르게한다. 본 분야에 공지된 대로, 상기 세퍼레이터는 과도한 열이나 제어가 안 되는 발열 반응에 노출 시 내부 기공 구조가 용융 및 폐쇄되어 셀을 차단하도록 구성될 수 있다.

[0061] 대부분의 리튬계 셀은 소위 말하는 2차 배터리이다. 이러한 2차 배터리는 셀의 화학적 또는 구조적 완전성이 허용가능한 한계 아래로 떨어지기 전에 여러 번 방전되고 재충전될 수 있다. 본 발명에 따른 셀 및 배터리는 1차(예를 들어, 1회용) 및 2차 배터리로서 간주된다.

[0062] 셀(100)이 2차 배터리(또는 2차 배터리의 일부)인 경우, 셀(100)은 단독으로 또는 완성된 시스템의 구성요소로서 재충전될 수 있으며, 이 경우 다수의 셀이 동시에 재충전된다(혹은 동일한 별렬 또는 직렬 회로에서).

[0063] 충전을 수행하기 위해 셀(100)에 역 전압이 인가된다. 리튬 배터리의 효과적인 재충전을 위한 다양한 제안들이 채용될 수 있다. 예를 들어, 정 전류(Constant current), 가변 전류(variable current), 정 전압(constant voltage), 가변 전압(variable voltage), 부분 듀티 사이클(partial duty cycles) 등이 채용될 수 있다. 본 발명은 청구항에 언급되지 않는 한 특정한 충전 방법에 제한되도록 의도되지 않는다. 셀(100)의 충전 동안, 엘리먼트(115)는 캐소드(104)와 애노드(106) 사이에 인가되는 전압 공급원으로서, 캐소드(104)로부터 애노드(106)로 전자를 제공하고 화학 반응이 일어나도록 한다. 리튬 이온은 전해질(108) 및 세퍼레이터(110)를 통해서 캐소드(104)로부터 애노드(106)로 왕복된다.

[0064] 예로서, 캐소드(104) 또는 애노드(106)는 본 명세서에 개시된 AMO 물질을 독립적으로 포함할 수 있다. 캐소드로서 AMO 물질이 사용되는 경우, 애노드는 리튬 금속 또는 흑연과 같은 리튬 삽입(intercalation) 물질을 포함할 수 있다. 선택적으로, 전해질(108)은 리튬염과 함께 유기 용매에 용해된 산성 종을 포함할 수 있다. 전해질(108)에서 산성 종의 사용에 추가하거나 대안적으로, 전극(캐소드(104) 또는 애노드(106))은 AMO 및 산성 종을 선택적으로 포함할 수 있다. 옥산살은 예시적인 산성 종이다.

[0065] 이론에 구애되지 않고, 캐소드(104) 또는 애노드(106) 및/또는 전해질(108) 내의 산성 종은 리튬 이온에 대한 AMO 물질의 표면 친화도을 개선하므로, 산성 종이 결여되거나 염기성화된(즉, 염기성 종을 포함하는) 전극이나 전해질을 가진 유사한 셀과 비교하여 방전 동안 리튬 이온을 흡수하는 능력이 개선되며 전체적인 용량 또한 개선될 것으로 추정된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산성 종은 캐소드(104)에서 리튬 흡수를 위한 추가적인 활성 사이트를 제공할 수 있다.

[0066] 도 1은 실제 크기를 정확히 반영하고 있지 않음을 이해하여야 한다. 도 2에 도시된 대로, 대부분의 어플리케이션에서, 세퍼레이터(110)는 전극(104, 106) 사이의 공간을 대부분 또는 전부 점유하며, 전극(104, 106)과 접촉하고 있다. 이러한 경우, 전해질(108)은 세퍼레이터(110) 내에 함유된다(하지만 애노드 또는 캐소드의 기공이나 표면으로 밀려들어갈 수도 있다). 도 2 역시 실제 크기를 정확히 반영하고 있는 것은 아니다. 전지의 실제 기하구조는 상대적으로 얇고 평평한 파우치에서부터 캐니스터(canister) 타입 구성물, 버튼 셀 및 기타 다른 것들까지 다양하다. 권취(winding) 또는 보빈(bobbin) 또는 핀 타입 조립과 같은 셀 구성 기술이 사용될 수 있다.

[0067] 본 분야에 공지된 집전체 및 다른 구성요소들(미도시)이 또한 상업적으로 가치 있는 패키지로 셀(100)를 형성하기 위해 이용될 수 있다. 전체적인 형상이나 기하구조는 다양할 수 있지만, 셀 또는 배터리는 통상 어떤 위치나 단면에서 맞닿아 있지 않고 분리된 전극(104, 106)을 함유할 수 있고, 이들 사이에 전해질(108)과 세퍼레이터(110)를 가질 수 있다. 셀은 또한 애노드와 캐소드의 다수의 층이 존재하도록 구성될 수 있다. 셀은 2개의 캐소드가 하나의 애노드와 대향하는 면들을 갖거나 또는 그 반대가 되도록 구성될 수 있다.

[0068] 특정 목적을 위해 의도된 기능적 또는 작동가능한 배터리는 특정 어플리케이션의 필요에 따라서 배열된 복수의 셀을 포함할 수 있다. 이러한 배터리의 예가 도 3에 도식적으로 도시된다. 여기서 배터리(300)는 전압을 증가시키기 위해 직렬 배열된 4개의 리튬 셀(100)를 포함한다. 도시된 스택과 함께 병렬로 4개의 셀(100)을 추가로 스택함으로써 전압 용량이 증가될 수 있다. 직렬 배열된 셀(100)의 수를 변경함으로써 상이한 전압이 달성될 수 있다.

[0069] 양극(306)은 배터리(300)의 케이싱(302)의 외측에 제공될 수 있다. 음극(304)이 또한 제공된다. 전극(304, 306)의 물리적 형태는 어플리케이션에 따라서 다양할 수 있다. 다양한 바인더, 아교, 테이프 및/또는 다른 고정 메커니즘(미도시)이 나머지 구성요소들을 안정시키기 위해 배터리 케이싱(302) 내에서 채용될 수 있다. 리튬 기술에 기초한 배터리(만약 2차 셀이라면)는 일반적으로 어느 방향으로나 작동가능하고, 재충전가능하고, 저장가능하다. 상기 논의된 대로, 셀(100)은 다양하게 상이한 기하 형상을 취할 수 있다. 따라서, 도 3은 배터리(300)의 임의의 특정한 물리적 형태를 대표하지는 않는다.

[0070] 배터리(300)는 또한 배터리(300)의 케이싱(302) 내에 양극(306)과 리튬 셀(100) 사이에 개재된(interposing) 다양한 부속 회로(adjunt circuitry)(308)를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 부속 회로는 양극(306)과 리튬 셀(100) 사이에 개재되는 대신 또는 추가로, 음극(304)과 리튬 셀(100) 사이에 개재된다. 부속 회로(308)는 단락 회로 보호, 과충전 보호, 과열 셧다운, 및 배터리(300), 셀(100) 및/또는 배터리(300)에 부착된 임의의 부하를 보호한다고 본 분야에 공지된 다른 회로를 포함할 수 있다.

[0071] 캐소드(104), 애노드(106) 및 전해질 용으로 선택된 물질의 조성은 셀(100) 및 그것이 일부를 형성하는 배터리의 성능에 중요할 수 있다. 본 발명과 관련하여, AMO 및 그것의 제조 방법의 다양한 예가 제공된다. 이들 AMO는 반쪽-셀, 셀 및 배터리의 애노드 또는 캐소드를 형성하는데 사용하기에 적합하다. 본 발명의 AMO는 기존의 애노드 및 캐소드 조성물, 전해질 제제, 및 세퍼레이터 조성물을 포함하는 공지된 리튬 셀 기술과도 양립될 수 있다.

[0072] 본 발명과 관련하여, AMO 및 그것의 제조 및 사용 방법의 다양한 예가 제공된다. 이들 AMO는 반쪽-셀, 셀 및 배터리의 애노드 또는 캐소드를 형성하는데 사용하기에 적합하다. 개시된 AMO는 기존의 애노드 조성물, 캐소드 조성물, 전해질 제제, 및 세퍼레이터 조성물을 포함하는 종래의 리튬 셀 기술과도 양립될 수 있다. 본 발명에 따른 셀 또는 배터리 용으로 선택된 애노드(106) 물질은 캐소드 물질을 적절히 보완하기 위해 캐소드 물질보다 덜 전기음성일 수 있다. 한 특정한 구현예에서, 개시된 AMO는 금속 리튬 애노드를 가진 셀의 캐소드로서 유용하다.

[0073] 본 발명의 다양한 구현예에서, 캐소드(104)는 산성이지만 과도산성은 아닌 표면을 가진 AMO 물질을 포함한다. 이는 리튬 코발트 또는 리튬 망간 물질과 같은 캐소드로서 이용되는 이미 공지된 물질과 대조적이다. 본 발명의 AMO 물질 및 그것의 제조 방법은 아래 설명된다. 다른 구현예에서, 애노드(106)는 산성이지만 과도산성은

아닌 표면을 가진 본 발명의 AMO 물질을 포함한다.

[0074] 상기 금속 산화물의 표면은 이상적으로는 산화물의 결정질 구조에 따라서 배열된 금속과 산소 중심의 어레이이다. 실제로, 이 어레이는 불완전하여, 공동(vacancies), 왜곡(distortion), 및 표면 부착의 경향을 가진다. 노출된 금속 중심은 양이온성(양으로 하전된)으로 전자를 수용할 수 있어, 루이스산 사이트로서 작용한다. 산소 중심은 음이온성(음으로 하전된)이고 루이스 염기 사이트로서 작용하여 전자를 제공한다. 이것은 잘 알려진 금속 산화물 표면의 양쪽성을 초래한다.

[0075] 정상적인 양쪽성 조건에서, 수증기가 존재하는 경우 금속 산화물 표면에서는 분자 방식으로(수화) 또는 해리 방식으로(수산화) 흡착을 일으킬 것이다. OH^-와 H^+ 종은 모두 산화물 표면에 흡착될 수 있다. 음으로 하전된 하이드록실 종은 금속, 양이온성(루이스 산, 전자 수용) 중심에 부착될 것이고, H^+는 산소, 음이온성(루이스 염기, 전자 제공) 중심에 부착될 것이다. 두 흡착 모두 금속 산화물 표면에 동일한 관능기인, 하이드록실 기를 제공한다.

[0076] 이들 표면 하이드록실 기는 브뢴스테드 산 또는 브뢴스테드 염기로서 작용할 수 있으며, 이들 기는 양성자를 제공하거나 수용할 수 있다. 개별 하이드록실 기가 양성자 제공자 또는 양성자 수용자가 되는 경향은 그것이 부착된 금속 양이온이나 산소 음이온의 배위에 영향을 받는다. 산소 공동과 같은 금속 산화물 표면의 불완전성, 또는 다른 화학 종과 표면 기의 배위는 모든 양이온과 음이온이 동등하게 배위되지 않는다는 것을 의미한다. 산-염기 사이트는 그 수와 강도가 다양할 수 있다. 산화물의 표면을 가로질러 광범하게 "전체적으로(totaled)"라 했을 때, 이것은 전반적으로 산성 또는 염기성 성격을 가진 표면을 제공할 수 있다.

[0077] 루이스 산 및 염기 사이트(각각 노출된 금속 양이온 및 산소 양이온으로부터) 및 브뢴스테드 산 및 염기 사이트(표면 하이드록실 기로부터)는 상기 금속 산화물에 활용성과 기능성을 광범위하게 부가하며 화학 반응과 장치 어플리케이션에 모두 사용될 수 있다. 이 사이트들은 금속 산화물의 화학 반응성에 대한 강한 기여인자이다. 이 사이트들은 다른 화학 기, 및 추가의 금속 산화물이 부착될 수 있는 앵커 사이트(anchor sites)로서 작용할 수 있다. 그리고 이 사이트들은 표면 전하, 친수성 및 생체적합성에도 영향을 미칠 수 있다.

[0078] 금속 산화물의 표면을 변형하는 한 가지 방식은 표면 관능화라고 알려진 과정에서 작은 화학 기 또는 전자-수용기("EWG")를 부착하는 것이다. EWG는 수산화물 결합의 편극화를 유도하고 수소의 해리를 촉진한다. 예를 들어, 더 강한 EWG는 더 편극화된 결합을 초래할 수 있으므로, 더 산성인 양성자를 초래할 수 있다. 루이스 사이트의 산도는 그 사이트로의 전자의 제공을 촉진하는 편극화를 유도함으로써 증가될 수 있다. 이렇게 제조된 화합물이 물에 첨가되는 경우, 산성 양성자가 해리됨으로써, 수성 pH 측정값은 감소될 것이다.

[0079] 비록 액체 시스템 보다는 고체 산/염기 시스템에서 작동할 때는 다소 부정확하더라도, 적정, pH 페이퍼 및 pH 프로브를 이용하는 종래의 pH 측정 방법이 수용액에 분산된 금속 산화물의 산도를 평가하기 위해 사용될 수 있다. 이들 측정은, 여기에 제한되는 것은 아니지만, 비색 지시약(colorimetric indicator), 적외선 분광법(infraredd spectroscopy), 및 온도 프로그래밍된 탈착 데이터를 포함하는 기술을 보충적으로 사용하여, 금속 산화물 표면의 산성화 성질이 더 정확하게 확정할 수 있다. 표면 기는, 제한은 아니지만, 엑스선 광전자 분광법을 포함하는 표준 분석 기술에 의해 검사될 수 있다.

[0080] 표면 관능화는, 제한되는 것은 아니지만, 산성 용액 또는 원하는 관능기를 함유하는 증기에 금속 산화물을 노출시키는 것을 포함하는, 후-합성 기술에 의해 달성될 수 있다. 표면 관능화는 또한 금속 산화물이 원하는 관능기를 함유하는 고체와 혼합되고(mixed) 및/또는 함께 분쇄되는(milled) 고상 방법을 통해 달성될 수 있다. 그러나, 이들 방법은 모두 추가적인 표면 관능화 단계 또는 금속 산화물 자체를 합성하는데 필요한 그 이상의 단계를 필요로 한다.

[0081] AMO 물질의 합성 및 표면 관능화는 금속 산화물이 적절한 전구체로부터 합성됨에 따라 금속 산화물의 표면이 관능화되는 "싱글-포트" 열수 합성 방법이나 그것의 등가물에 의해 달성될 수 있다. EWG를 함유하는 전구체 염이 용해되고, 얻어진 용액은 제2 EWG를 함유하는 산을 사용하여 산성화된다. 다음에, 이 산성화된 용액이 염기성화된 후, 염기성화된 용액이 가열되고 세척된다. 건조 단계는 고체 AMO 물질을 생성한다.

[0082] 실시예로서, 아래의 싱글-포트 방법을 사용하여 산화주석의 AMO 형태의 바람직한 구현예가 합성되었고, 동시에 표면 관능화되었다:

[0084] **1. 먼저, 염화주석(II) 2수화물($SnCl_2 2H_2O$) 7g을 무수 에탄올 35mL와 증류수 77mL의 용액에 용해한다.

[0085] 2. 수득한 용액을 30분간 교반한다.

[0086] 3. 1.2M HCl 7mL를 적가 방식(dropwise)으로 첨가하여 용액을 산성화하고, 수득한 용액을 15분간 교반한다.

[0087] 4. 상기 용액의 pH가 약 8.5가 될 때까지 1M 수성 염기를 적가 방식으로 첨가하여 용액을 염기성화한다.

[0088] 5. 다음에, 수득한 불투명한 흰색 현탁액을 교반하면서 적어도 2시간 동안 열수조(약 60℃ 내지 90℃)에 둔다.

[0089] 6. 다음에, 상기 현탁액을 증류수 및 무수 에탄올로 세척한다.

[0090] 7. 상기 세척된 현탁액을 공기 중에서 1시간 동안 100℃에서 건조시킨 후, 공기 중에서 4시간 동안 200℃에서 어닐링한다.

[0091] 이 방법은 염소로 표면-관능화된 주석의 AMO를 제공하며, 상기 AMO의 pH는 실온에서 5 wt%로 수용액에 현탁되고 측정되었을 때 대략 2이다. 상기 AMO의 하멧 함수는 $H_0 > -12$이다. 본 발명에서는 플라스크와 같은 열린 시스템이 사용되지만, 오토클레이브와 같은 닫힌 시스템도 사용될 수 있다.

[0092] 상기 제시된 싱글-포트 방법을 사용하여 다수의 AMO가 합성되었다. 아래 표 1은 사용된 전구체와 산을 제시한다. 일부 예시에서, 도판트가 또한 이용된다.

표 1

[0093]

전구체	도판트	산
SnAc		CH_3COOH
SnAc		H_2SO_4
SnAc		HNO_3
SnAc		H_3PO_4
SnAc		$C_6H_8O_7$
SnAc		$C_2H_2O_4$
SnAc	FeAc	HCl
SnAc	FeAc	H_2SO_4
SnAc	FeAc	HNO3
SnAc	FeAc	$C_2H_2O_4$
SnAc	FeAc	H_3PO_4
SnAc	FeAc	$C_6H_8O_7$
SnAc	HBr	
SnAc	H_3BO_3	
$SnSO_4$	$MnCl_2$	H_2SO_4
$SnCl_2$	$MnCl_2$	HCl
$SnCl_2$	$FeCl_3$ & $AlCl_3$	HCl
$FeCl_3$	$SnCl_2$	HCl
$Fe(NO_3)_3$		HNO_3
$BiCl_3$		HCl
$Zr(SO_4)_2$		H_2SO_4
$TiOSO_4$		H_2SO_4
$Sb_2(SO_4)_3$		H_2SO_4
$In(Cl)_3$		HCl
$In_2(SO_4)_3$		H_2SO_4
In(III)Br		HBr

$InCl_3$		HCl
LiAc & $FeCl_3$	$SnCl_2$	HCl

[0094] 여기서 Ac는 화학식 $C_2H_3O_2$를 가진 아세테이트 기이다.일부 구현예에서, 전자-수용 기는 6개 이하의 탄소쇄 길이 및/또는 200 이하의 유기 질량(AMU)을 가진다. 일부 구현예에서, 전자-수용 기는 8개 이하 또는 10개 이하의 탄소쇄 길이 및/또는 500 이하의 유기 질량(AMU)을 가진다.상기 방법의 파라미터들이 변화될 수 있다는 것이 인정될 것이다. 이들 파라미터는, 제한되는 것은 아니지만, 시약의 종류 및 농도, 산과 염기의 종류 및 농도, 반응 시간, 온도 및 압력, 교반 속도 및 시간, 세척 단계 수 및 종류, 건조 및 하소 시간 및 온도, 및 건조 및 하소 과정에서의 기체 노출 등을 포함한다. 상기 변화는 단독으로, 또는 임의의 조합으로, 아마도 실험 설계 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 또한, 다른 금속 산화물의 합성 방법, 예를 들어 분무 열분해 방법(spray pyrolysis methods), 증기상 성장 방법(vapor phase growth methods), 전착 방법(electrodeposition methods), 고상 방법(solid state methods), 및 열수 또는 용매열 과정 방법(hydro- or solvo thermal process methods)이 본 명세서에 개시된 방법과 동일하거나 유사한 결과를 달성하는데 유용할 수 있다.

[0095] 다양한 어닐링 조건이 AMO 나노물질을 제조하는데 유용하다. 예시적인 어닐링 온도는 300℃ 미만, 예컨대 100℃ 내지 300℃일 수 있다. 예시적인 어닐링 시간은 약 1시간 내지 약 8시간, 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 상기 어닐링은 다양한 분위기 조건하에서 일어날 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링은 대기압에서 공기 중에서 일어날 수 있다. 상기 어닐링은 승압(대기압 초과) 또는 감압(대기압 미만 또는 진공)에서 일어날 수 있다. 또는, 상기 어닐링은 제어된 분위기에서, 예컨대 비활성 가스(예를 들어, 질소, 헬륨 또는 아르곤) 하에서 또는 산화 가스(예를 들어, 산소 또는 물)의 존재하에 일어날 수 있다.

[0096] 다양한 건조 조건이 AMO 나노물질을 제조하는데 유용하다. 예시적인 건조 조건은 50℃ 내지 150℃일 수 있다. 예시적인 건조 시간은 약 0.5시간 내지 약 8시간, 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 상기 건조는 다양한 분위기 조건하에서 일어날 수 있다. 예를 들어, 상기 건조는 대기압의 공기 중에서 일어날 수 있다. 상기 건조는 승압(대기압 초과) 또는 감압(대기압 미만 또는 진공)에서 일어날 수 있다. 또는, 상기 건조는 제어된 분위기에서, 예컨대 비활성 가스(예를 들어, 질소, 헬륨 또는 아르곤) 하에서 또는 산화 가스(예를 들어, 산소 또는 물)의 존재하에 일어날 수 있다.

[0097] 본 발명의 AMO 나노물질의 성능 특징은 비-산성화 금속 산화물 나노입자와 상이하다. 일 예시로서, 도 4는 리튬에 대해 순환되었을 때 상업적으로 이용가능한 비-AMO 주석과 비교한 싱글-포트 방법에 의해 제조된 AMO 주석의 순환 전압전류 곡선의 차이를 도시한다. 예를 들어, 표면-관능화 AMO 물질은 비-AMO 물질보다 더 나은 가역성을 나타낸다. AMO 물질의 CV에서 분리된 피크들의 존재는 다수의 전자 전달 단계가 충전/방전 동안 일어나고 있다는 것을 시사한다. 예를 들어, 더 높은 전압에서의 피크는 AMO 물질의 직접적인 산화/환원을 나타낼 수 있고, 더 낮은 전압에서의 피크는 AMO 물질의 물질 구조의 변화(즉, 합금화)로 인해 기원할 수 있다.

[0098] 다른 예시로서, 도 5는 AMO 산화주석의 총 반사율이 상업적으로 이용가능한 비-AMO 산화주석과 상이하다는 것을 나타낸다. 이 데이터는 상기 AMO가 더 낮은 밴드 갭을 가지므로, 본 발명에 따른 애노드로서의 사용 외에도 광전지 시스템의 성분으로서도 더 바람직한 특성을 가진다는 것을 나타낸다.

[0099] 상기 AMO 물질은 아래의 일반식을 가질 수 있다:

[0100] MmOx/G

[0101] 여기서,

[0102] MmOx는 금속 산화물이고, m은 1 이상 5 이하이고, x는 1 이상 21 이하이며;

[0103] G는 수산화물이 아닌 적어도 하나의 EWG이고,

[0104] /는 금속 산화물과 EWG 사이를 단순히 구분하는 것이며, 이 둘 사이의 고정된 수학적 관계나 비율을 표시하는 것이 아니다.

[0105] G는 단일 타입의 EWG, 또는 둘 이상의 타입의 EWG를 나타낼 수 있다.

[0106] 예시적인 AMO는 산성화 산화주석(Sn_xO_y), 산성화 이산화티타늄(Ti_aO_b), 산성화 산화철(Fe_cO_d), 및 산성화 산화지르코늄(Zr_eO_f)이다. 예시적인 전자-수용 기("EWG")는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4 및 CH_3COO이다. 특정 금속이나

EWG와 무관하게, 본 발명의 AMO 물질은 산성이지만 과도산성은 아니며, 적어도 그것의 표면에서, 5 wt%로 수용액에 현탁되었을 때 pH < 7 및 Ho > -12의 하멧 함수를 제공한다.

[0107] AMO 물질 구조는 결정질 또는 비정질(또는 이들의 조합)일 수 있고, 단독으로 또는 다른 성분, 비-산성화 금속 산화물, 또는 본 분야에 공지된 다른 첨가제, 바인더 또는 전도성 조제와 조합된 복합체로서 이용될 수 있다. 다시 말해서, 본 발명의 AMO를 이용하여 제조된 애노드는 다른 물질을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 한 구현예에서, 상기 AMO는 캐소드(104)를 형성하기 위해 전도성 물질 위에 층상화될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 AMO 물질은 10 wt% 내지 80 wt%의 범위에서 최대 90 wt% 내지 95 wt%의 범위까지 흑연 또는 전도성 탄소(또는 이들의 등가물)과 같은 전도성 보조제에 첨가된다. 바람직한 구현예에서, 상기 AMO는 10 wt%, 33 wt%, 50 wt%, 및 80 wt%로 첨가된다.

[0108] 이용가능한 전체 표면적의 양을 최대화하기 위해, 상기 AMO는 나노미립자 형태(즉, 1 마이크론 미만의 크기)여야 하며 실질적으로 단분산되어야 한다. 더 바람직하게, 나노미립자 크기는 100nm 미만, 더욱더 바람직하게 20nm 또는 10nm 미만이다.

[0109] 상기 단순 산화물 또는 2원 산화물 외에 다른 금속 또는 금속 산화물이 존재하는 혼합-금속 AMO는 반쪽-셀, 셀, 및 배터리에 이용되는 애노드를 형성하기 위해 환원되었다. 이들 혼합-금속 AMO는 아래의 일반식을 가질 수 있다.

[0110] MmNnOx/G 및 MmNnRrOx/G

[0111] 여기서,

[0112] M은 금속이고, m은 1 이상 5 이하이며;

[0113] N은 금속이고, n은 0 초과 5 이하이며;

[0114] R은 금속이고, r은 0 초과 5 이하이며;

[0115] O는 모든 금속과 연계된 전체 산소이고, x는 1 이상 21 이하이며;

[0116] /는 금속 산화물과 표면 전자-수용 기 사이를 단순히 구분하는 것이며, 이 둘 사이의 고정된 수학적 관계나 비율을 표시하는 것이 아니고;

[0117] G는 수산화물이 아닌 적어도 하나의 EWG이다.

[0118] G는 단일 타입의 EWG, 또는 둘 이상 타입의 EWG를 나타낼 수 있다.

[0119] 제올라이트로 대표되는 일부 선행기술의 혼합 금속 산화물 시스템은 각각의 단순 산화물과 다르게 강한 산도를 나타낸다. 본 발명의 혼합 금속 AMO의 바람직한 구현예는 단순한 MmOx/G 형태에 산성인(그러나 과도산성은 아닌) 적어도 하나의 AMO를 포함한다 점에서 기존의 시스템과 상이하다. 바람직한 혼합 금속 및 금속 산화물 시스템은 $Sn_xFe_cO_{y+d}$ 및 $Sn_xTi_aO_{y+b}$이며, 여기서 y+d 및 y+b는 정수 또는 정수가 아닌 값일 수 있다.

[0120] 다른 구현예에서, 혼합 금속 AMO 물질은 하나의 단계가 변경된 싱글-포트 방법을 통해서 생성된다. 여기서, 합성은 1개가 아닌 임의의 비율의 2개의 금속 전구체 염으로 시작된다. 예를 들어, 싱글-포트 방법의 단계 1은 다음과 같이 변경될 수 있다. 처음에, 염화주석(II) 2수화물($SnCl_2$ $2H_20$) 3.8g과 염화리튬(LiCl) 0.2g이 무수 에탄올 22mL와 증류수 44mL의 용매에 용해된다.

[0121] 표 1에 나타낸 대로 금속 전구체 염이 또한 임의의 비율로 사용될 수 있다. 상기 금속 전구체 염은 원하는 생성물에 따라 동일한 또는 상이한 음이온성 기를 가질 수 있거나, 합성시 상이한 지점에서 도입될 수 있거나, 또는 고체로서 도입되거나 용매 중에 도입될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 금속 전구체 염이 얻어진 AMO의 일차 구조를 위해 사용될 수 있고(즉, 더 큰 비율로), 제2(및 선택적으로 제3) 금속 전구체 염이 얻어진 AMO의 도판트로서 또는 미량 성분으로서 첨가될 수 있다.

[0122] 싱글-포트 방법을 사용한 실험은 아래의 일곱 가지 주지할 만한 결과를 초래했다. 첫째, 모든 경우, 표면 관능화와 산도가 합성 후 발생하는 것이 아니라 내부적으로(endogenously) 발생한다(도 6 참조). 선행기술의 표면 관능화 방법과 달리, 싱글-포트 방법은 금속 산화물 자체를 합성하는데 필요한 것 이상의 표면 관능화를 위한 어떤 추가적인 단계를 필요로 하지 않으며, 하이드록실-함유 유기 화합물 또는 과산화수소를 사용하지도 않는다.

[0123] 둘째, 상기 방법은 다양한 금속 산화물 및 EWG에 대해 광범하게 일반화될 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하여, 철, 주석, 안티몬, 비스무스, 티타늄, 지르코늄, 망간, 및 인듐의 금속 산화물이 합성되었고, 동시에 염화물, 황산염, 아세테이트, 질산염, 인산염, 시트레이트, 옥살레이트, 붕산염, 및 브롬화물로 표면 관능화되었다. 주석과 철, 주석과 망간, 주석과 망간과 철, 주석과 티타늄, 인듐과 주석, 안티몬과 주석, 알루미늄과 주석, 리튬과 철, 및 리튬과 주석의 혼합 금속 AMO도 합성되었다. 또한, 상기 표면 관능화는 할로겐보다 더 약한 EWG를 사용하여 달성될 수 있으며, SO_4 역시 산성이지만 과도산성은 아닌 표면을 생성한다. 예를 들어, 상기 방법은 또한 아세테이트(CH_3COO), 옥살레이트(C_2O_4) 및 시트레이트($C_6H_5O_7$)로 표면 관능화된 AMO를 합성하기 위해 사용되었다. 다양한 실시예들이 아래에 개시된다.

[0124] 셋째, EWG와 나노입자의 다른 특성, 예컨대 크기, 형태(예를 들어, 판-유사, 구-유사, 바늘 또는 막대-유사), 산화 상태, 및 결정성(비정질, 결정질, 또는 이들의 혼합물) 간에는 시너지 관계가 있다. 예를 들어, 표면 관능화를 위해 상이한 EWG를 사용한 것을 제외하고 동일한 조건하에서 합성된 AMO 나노입자들 간에는 형태의 차이가 일어날 수 있다(도 7 참조). 표면 관능화는 나노입자의 치수(dimension)를 "정하는(pin)" 작용을 하며 나노입자의 성장을 중단시킬 수 있다. 이러한 치수 지정은 합성 조건에 따라서 나노입자의 단지 하나의 치수에 대해서만 일어날 수 있거나, 둘 이상의 치수에 대해서도 일어날 수 있다.

[0125] 넷째, AMO의 특성은 합성 조건 및 과정에 매우 민감하다. 예를 들어, 상이한 반응 시간을 가진 것을 제외하고 동일한 조건하에서 합성되었을 때 AMO 나노입자의 형태 및 성능의 차이가 일어날 수 있다(도 8 및 9 참조). 바람직한 특징 또는 일련의 특징을 얻을 수 있는 최상의 또는 최적의 합성 조건 및 과정을 결정하기 위해 실험 설계 방법이 사용될 수 있다.

[0126] 다섯째, 전구체 염에 존재하는 음이온과 산에 존재하는 음이온은 모두 AMO의 표면 관능화에 기여한다. 바람직한 일 구현예에서, 염화주석 전구체와 염산이 주석의 AMO의 합성에 사용된다. 이 입자의 성능은 염화주석 전구체와 황산이 사용된 구현예, 또는 황산주석 전구체와 염산이 사용된 구현예와 상이하다. 따라서, 몇몇 구현예에서 전구체 음이온과 산 음이온을 일치시키는 것이 바람직하다.

[0127] 여섯째, 약한 EWG를 가진 전구체와 강한 EWG를 가진 산을 이용할 때, 또는 그 반대일 때, 강한 전자 수용 음이온이 표면 관능화에 우세할 것이다. 이는 더 넓은 범위의 합성 가능성을 열어, 전구체 염 및 산 모두에서 이용할 수 없는 이온에 의한 관능화할 수 있도록 한다. 또한, 강한 EWG와 약한 EWG 모두로 혼합 관능화할 수 있다. 일 실시예에서, 주석 아세테이트 전구체와 인산이 주석의 AMO를 합성하는데 사용된다. 표면의 엑스선 광전자 분광법 분석 결과는 아세테이트 기와 연계된 결합의 원자 농도 보다 인과 연계된 결합의 원자 농도가 더 크다는 것을 도시한다(도 10 참조).

[0128] 일곱째, 개시된 방법은 AMO의 합성을 위한 일반적인 과정이지만, 이 합성 과정 및 조건은 상이한 어플리케이션들에 바람직하다고 간주되는 크기, 형태, 산화 상태, 및 결정질 상태를 산출하도록 조정될 수 있다. 일 예시로서, 촉매 어플리케이션에는 가시광에서 더 활성인 AMO 물질(도 11a 참조) 또는 자외선광에서 더 활성인 AMO 물질(도 11b 참조)이 바람직할 수 있다.

[0129] 다른 실시예에서, AMO 물질은 배터리 전극으로서 사용될 수 있다. 1차(1회용) 배터리 어플리케이션에는 최고 용량을 나타내는 특징을 가진 AMO가 바람직할 수 있고, 2차(재충전형) 배터리 어플리케이션에는 동일한 AMO이나 최고 순환성을 나타내는 특징을 가진 AMO가 바람직할 수 있다. 도 12는 염소 함유 AMO와 황 함유 AMO를 포함하는 AMO 물질로부터 구성된 두 상이한 배터리의 순환성을 비교한다. AMO 물질은 배터리 성분의 열화나 가스 발생 없이 증진된 배터리 성능을 제공할 수 있다(도 13 참조). 이것은 선행기술이 교시한 것과 대조된다.

[0130] 도 13에서, 리튬 금속에 대한 AMO 나노물질 전극의 반쪽-셀로서 구성된 배터리의 충전-방전 순환성이 도시되는데, 이는 최대 900회 충전-방전 사이클에 대한 순환성을 나타내고, 그 동안 유용한 용량 및 우수한 쿨롱 효율이 유지된다. 리튬 금속은 아주 적은 사이클 수 동안에도 덴트라이트를 성장시키며, 이 데트라이트는 확장되어 배터리 셀에 위험하고 심각한 고장을 야기하므로, 특히 리튬 금속 기준 전극에 대한 긴 순환성은 예상외의 결과이다.

[0131] 본 발명에 따라서, 완성 셀에서, 개시된 AMO를 포함하는 애노드(106)는 공지된 전해질(108) 및 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$)과 같은 알려진 물질을 포함하는 캐소드(104)와 함께 이용될 수 있다. 세퍼레이트(110)를 구성하는 물질도 마찬가지로 본 기술 분야에 현재 알려진 것들로부터 유래될 수 있다.

[0132] 완성 셀에서, 개시된 AMO를 포함하는 캐소드(104)는 공지된 전해질(108) 및 구리 호일 상의 탄소와 같은 공지된

물질을 포함하는 애노드(106)와 함께 이용될 수 있으며, 이는 본 발명의 AMO보다 낮은 전기음성도를 나타낸다. 세퍼레이터(110) 및 전해질(108)을 구성하는 물질도 마찬가지로 상기 논의된 대로 본 기술 분야에 현재 공지된 것들로부터 유래될 수 있다.

[0133] 용량을 최대화하여 리튬 이온을 보유하고 셀(100)를 전력화하기 위한 다양한 층상화 및 다른 증진 기술이 투입될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 AMO 캐소드(104)에 기초한 배터리는 2차(예를 들어, 재충전형) 배터리로서 투입될 수 있지만 1차 배터리로서 작용할 수도 있다는 것이 이해되어야 한다. 본 발명의 AMO 애노드는 가역적 배터리 화학을 차용하지만, 본 명세서에 개시된 대로 구성된 셀 또는 배터리는 1차 셀 또는 배터리로서도 만족스럽게 투입될 수 있다.

[0134] 배터리 산업에서, 용어 '성형'(formation)은 배터리를 사용 가능하게 만들기 전에 제조 시설에서 수행되는 배터리의 초기 충전 또는 방전을 나타내기 위해 사용된다. 성형 과정은 일반적으로 꽤 느리며, 제조된 그대로의 활성 물질을 셀 순환(cell cycling)에 더 유용한 형태로 전환하기 위해 여러 번의 사이클이 필요할 수 있다. 이런 전환은 활성 물질의 구조, 몰포로지(morphology), 결정성(crystallinity), 및/또는 화학량론(stoichiometry)에서의 변형일 수 있다.

[0135] 일부 구현예에서, 본 발명에 따라서 구성된 셀 및 배터리는 초기 성형(initial formation)을 필요로 하지 않으므로, 1차 셀 또는 배터리로서 바로 사용 가능하다. 다른 구현예에서, 제한된 또는 신속한 성형이 이용될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 셀 및 배터리를 재충전될 필요가 없는 1차 셀로 투입시킴으로써, 본 분야에 공지된 대로 배터리 순환 동안 자주 발생하는 안전성 문제와 같은 리튬 배터리 화학에서의 본질적인 안전성 문제가 일부 완화된다. 그러나, 초기 일차 방전(initial primary discharge) 후, 본 명세서에서 개시된 셀 및 배터리는 선택적으로 2차 배터리 시스템으로 사용하기에 적합하며, 이것은 예컨대 최대 수십, 수백 또는 심지어 수천 사이클의, 많은 충전-방전 사이클을 거칠 수 있다.

[0136] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 캐소드(104)는 산화주석의 나노입자(SnO2)를 포함하나, 이는 전술한 AMO에 따라서 산성화되지 않았다. 공지된 전해질(108), 애노드(106), 및 세퍼레이터(110), 또는 본 명세서에 개시된 다른 것들이 상기 구현예와 함께 이용될 수 있다.

[0137] AMO 물질을 사용하는 다른 배터리 구성도 가능하다는 것이 인정될 것이다. 예를 들어, 배터리는 AMO 나노물질을 포함하는 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재된 전해질을 포함할 수 있다. 다른 예시로서, 리튬 이온 배터리에서, 제1 전극은 캐소드 또는 애노드로서 작동할 수 있다. 예를 들어, 제1 전극이 캐소드로서 작동시, 제2 전극은 리튬 금속, 흑연, 또는 다른 애노드성 물질을 포함할 수 있다. 다른 예로서, 제1 전극이 애노드로서 작동시, 제2 전극은 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, 또는 다른 캐소드성 물질을 포함할 수 있다.

제2 전극을 위한 유용한 물질은, 제한되는 것은 아니지만, 흑연(graphite), 리튬 금속(lithium metal), 나트륨 금속(sodium metal), 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 리튬 티타네이트(lithium titanate), 리튬 망간 산화물(lithium manganese oxide), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC), 리튬 철 포스페이트(lithium iron phosphate), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(lithium nickel cobalt aluminum oxide, NCA), 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0138] 본 명세서에서 개시된 AMO 물질은 종래의 리튬 이온 셀 애노드 및/또는 캐소드에 도판트로서, 예컨대 전극에 0.01 wt% 내지 10 wt%의 양으로, 또는 예를 들어 약 1 wt%, 5 wt% 또는 10 wt%의 AMO 물질의 양으로 또한 첨가될 수 있다는 것이 인정될 것이다. 개시된 AMO 물질은 리튬 원자를 저장하기 위한 믿을 수 없는 용량을 제공하며, 종래의 리튬 이온 셀 전극에 이 물질을 첨가함으로써, 이러한 복합체의 능력을 제공한다. 일 구체예로서, 전극은 $LiCoO_2$와 AMO를 포함한다. 다른 예시로서, 전극은 흑연과 같은 탄소성 물질과 AMO를 포함한다.

[0139] 본 발명의 AMO 물질은 선택적으로 산성 성분, 예컨대 바인더, 산성 전해질, 또는 산성 전해질 첨가제와 함께 사용될 수 있다. 이러한 성분들은 애노드, 캐소드, 반쪽-셀, 완성 셀, 통합 배터리, 또는 다른 구성요소의 내용물에 존재할 수 있다. 본 발명자들은 놀랍게도 AMO 물질을 포함하는 배터리에, 유기산 또는 유기산 무수물과 같은, 산성 성분 및/또는 산성 종을 포함시키는 것이 산성 종이 포함되지 않은 배터리에 비해 용량의 증가를 가져온다는 것을 발견했다. 반면, 선행기술은 산성 종의 사용에 대해, 이들 종이 금속 집전체 및 하우징을 변성시키고 다른 전극 성분의 열화를 야기할 수 있다고 교시한다.

[0140] 도 14는 하나는 표준 전해질을 사용하고, 다른 하나는 염기성화 전해질을 사용하고, 또 다른 하나는 산성화 전해질을 사용한 것을 제외하고, 동일한 물질과 구조로 형성된 AMO-기반 배터리에 대한 순환성 데이터의 비교를 제공한다. 상기 배터리는 다음과 같이 구성되었다. 모든 캐소드는 동일한 AMO 물질을 포함했다. 모든 애노드

는 리튬 금속이었다. 표준 전해질은 디메틸렌 카보네이트(dimethylene carbonate), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate), 및 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)를 1:1:1로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$을 첨가하여 얻었다. 산성화 전해질은 표준 전해질에 3 wt% 무수석신산(succinic anhydride)을 첨가하여 얻었다. 염기성화 전해질은 표준 전해질에 3 wt% 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide)를 첨가하여 얻었다. 모든 배터리는 동일한 방전 속도에서 순환되었다. 도시된 대로, 산성화 전해질 시스템을 가진 배터리가 최상의 순환 능력을 나타내며, 가장 많은 사이클 수에 걸쳐서 최고의 용량을 유지한다.

[0141] 도 15는 하나의 배터리의 AMO 물질이 용매 세척에 의해 탈산성화된 것을 제외하고, 산성화 전해질을 포함하는 동일한 배터리 구성을 가진 2개의 상이한 배터리에 대한 순환성 데이터의 비교를 제공한다. 상기 배터리는 다음과 같이 구성되었다. 캐소드는 AMO 물질을 포함했다. 전해질은 디메틸렌 카보네이트, 디에틸렌 카보네이트, 및 에틸렌 카보네이트를 1:1:1로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$과 3 wt% 무수석신산을 첨가하여 얻었다. 애노드는 리튬 금속이었다. 상기 배터리는 동일한 방전 속도에서 순환되었다. 도시된 대로, 산성화 AMO 물질을 가진 배터리는 사이클 수 대비 더 높은 용량 보유를 나타내며, 이는 AMO의 산성화 표면이 산성화 전해질과 상호작용하여 증진된 성능을 제공한다는 것을 시사한다.

[0142] 몇몇 산성 전해질이 개발 및/또는 시험되었고, 본 명세서에 개시된 셀 화학과 함께 유익하게 작동한다는 것이 판명되었다.

[0143] 실시예 1: 아세테이트/염화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0144] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 회색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 16은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0145] 실시예 2: 아세테이트/황산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0146] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 회색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 17은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0147] 실시예 3: 아세테이트/질산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0148] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 질산(HNO_3)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 회색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 18은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0149] 실시예 4: 아세테이트/인산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0150] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 인산(H_3PO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 갈색의 부드러운 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 19는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0151] 실시예 5: 아세테이트/시트레이트로 관능화된 산화주석의 AMO

[0152] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 시트르산($C_6H_8O_7$)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 갈색의 편상

물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 20은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0153] 실시예 6: 아세테이트/옥살레이트로 관능화된 산화주석의 AMO

[0154] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 옥살산($C_2H_2O_4$)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 회갈색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 21은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0155] 실시예 7: 산화철로 도프되고 아세테이트/염화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0156] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러웠고 편상이며 크림 같은 회색 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 22는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0157] 실시예 8: 산화철로 도프되고 아세테이트/황산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0158] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 연한 회갈색의 부드러운 편상 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 23은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0159] 실시예 9: 산화철로 도프되고 아세테이트/질산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0160] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO 샘플을 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트($Fe(CH_3COO)_3$)를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 질산(HNO_3)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 흰색 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 24는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0161] 실시예 10: 산화철로 도프되고 아세테이트/옥살레이트로 관능화된 산화주석의 AMO

[0162] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트($Fe(CH_3COO)_3$)를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 옥살산($C_2H_2O_4$)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 흰색 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 25는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0163] 실시예 11: 산화철로 도프되고 아세테이트/인산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0164] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트($Fe(CH_3COO)_3$)를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 인산(H_3SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 흰색의 편상 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 26은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0165] 실시예 12: 산화철로 도프되고 아세테이트/시트레이트로 관능화된 산화주석

[0166] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석을 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 소량의 철 아세테이트($Fe(CH_3COO)_3$)를 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 시트르산($C_6H_8O_7$)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 물질은 입자를 형성하지 않았으며, 황색의 단단한 유리질 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 27은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0167] 실시예 13: 아세테이트/브롬화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0168] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 브롬화수소산(HBr)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 회색의 부드러운 분말상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 28은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0169] 실시예 14: 아세테이트/붕산염으로 관능화된 산화주석의 AMO

[0170] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 주석 아세테이트($Sn(CH_3COO)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 붕산(H_3BO_3)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 회색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 29는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0171] 실시예 15: 산화망간으로 도프되고 황산염/염화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0172] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 황산주석($SnSO_4$)을 소량의 염화망간($MnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 매우 부드러운 황갈색(tan) 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 30은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0173] 실시예 16: 산화망간으로 도프되고 염화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0174] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화주석 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화주석($SnCl_2$)을 소량의 염화망간($MnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 회갈색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 31은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0175] 실시예 17: 산화철 및 산화알루미늄으로 도프되고 염화물로 관능화된 산화주석의 AMO

[0176] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 2개의 도프된 산화주석 AMO 샘플을 합성했다. 간단히 말해서, 염화주석($SnCl_2$)를 소량의 염화철($FeCl_3$) 및 염화알루미늄($AlCl_3$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 제1 샘플에 대해 수득한 AMO 나노물질은 연한 황갈색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 32는 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다. 제2 샘플에 대해 수득한 AMO 나노물질은 연회색의 편상 물질이었다.

[0177] 실시예 18: 산화주석으로 도프되고 염화물로 관능화된 산화철의 AMO

[0178] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화철 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화철($FeCl_3$)을 소량의 염화주석($SnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 철 대 주석의 비는 95:5였다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨

가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 적색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 33은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0179] 실시예 19: 산화주석으로 도프되고 염화물로 관능화된 산화철의 AMO

[0180] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 도프된 산화철 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화철($FeCl_3$)을 소량의 염화주석($SnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 철 대 주석의 비는 95:5였다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 검은색의 유리질 물질이었고 전극으로 성형했다. 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 34는 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0181] 실시예 20: 질산염으로 관능화된 산화철의 AMO

[0182] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화철 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 질산철($Fe(NO_3)_3$)을 에탄올/물 용매에 용해하고 질산(HNO_3)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 검은색의 유리질 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 35는 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0183] 실시예 21: 염화물로 관능화된 산화비스무스의 AMO

[0184] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화비스무스 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화비스무스($BiCl_3$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 부드러운 흰색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 36은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0185] 실시예 22: 황산염으로 관능화된 산화지르코늄의 AMO

[0186] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화지르코늄 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 황산지르코늄($Zr(SO_4)_2$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 편상의 흰색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 37은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0187] 실시예 23: 황산염으로 관능화된 산화티타늄의 AMO

[0188] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화티타늄 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 티타늄 옥시설페이트($TiOSO_4$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 흰색의 편상 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 38은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0189] 실시예 24: 황산염으로 관능화된 산화안티몬의 AMO

[0190] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화안티몬 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 황산안티몬($Sb_2(SO_4)_3$)를 에탄올/물 용매에 용해하고 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 매우 부드러운 흰색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 39는 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯과 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0191] 실시예 25: 염화물로 관능화된 산화인듐의 AMO

[0192] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화인듐 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화인듐($InCl_3$)을 에탄올/물 용매에 용해하고 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 흰색 물질이었고 전극으로 성형했

다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 40은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0193] 실시예 26: 황산염으로 관능화된 산화인듐의 AMO

[0194] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화인듐 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 황산인듐($In_2(SO_4)_3$)을 에탄올/물 용매에 용해하고 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 흰색 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 41은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0195] 실시예 27: 브롬화물로 관능화된 산화인듐의 AMO

[0196] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화인듐 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 브롬화인듐($InBr_3$)을 에탄올/물 용매에 용해하고 브롬화수소산(HBr)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 청색-흰색의 물질이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 42는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0197] 실시예 28: 염화물로 관능화된 산화인듐의 AMO

[0198] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화인듐 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 염화인듐($InCl_3$)을 에탄올/물 용매에 용해하고 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 황색 고리가 있는 회색이었고 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 43은 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0199] 실시예 29: 산화주석으로 도프되고 염화물/아세테이트로 관능화된 산화리튬과 산화철의 혼합된 AMO

[0200] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화리튬과 산화철의 혼합 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 리튬 아세테이트($Li(CH_3COO)$)와 염화철($FeCl_3$)을 소량의 염화주석($SnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 합성 동안, 플라스크 위에 녹색 고리가 있는 황갈색의 분홍빛이 도는 색이 발생했다. 그러나, 최종 AMO 나노물질은 회색이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 44는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0201] 실시예 30: 산화주석으로 도프되고 염화물/아세테이트로 관능화된 산화리튬과 산화철의 혼합된 AMO

[0202] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화리튬과 산화철의 혼합 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 리튬 아세테이트($Li(CH_3COO)$)와 염화철($FeCl_3$)을 소량의 염화주석($SnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 연한 금색 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 45는 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0203] 실시예 31: 산화주석으로 도프되고 염화물/아세테이트로 관능화된 산화리튬과 산화철의 혼합된 AMO

[0204] 싱글-포트 열수 합성 방법을 사용하여 산화리튬과 산화철의 혼합 AMO를 합성했다. 간단히 말해서, 리튬 아세테이트($Li(CH_3COO)$)와 염화철($FeCl_3$)을 소량의 염화주석($SnCl_2$)을 가진 에탄올/물 용매에 용해했다. 이 용액에 염산(HCl)을 첨가하여 산성화했다. 수득한 AMO 나노물질은 연한 크림 같은 흰색 물질이었고, 전극으로 성형했다. 상기 전극을 리튬 금속에 대해 배터리 셀에 조립했고, 0 볼트로 방전 후 1.5 볼트로 충전하는 사이클을 수행했다. 도 46은 AMO 나노물질의 전자 현미경사진 이미지, 사이클 수 대비 측정된 용량의 플롯, 및 순환 동안 시간의 함수로서 전압의 플롯을 나타낸다.

[0205] 현재 리튬 배터리는 특정 상황에서 안전성과 관련하여 위험하다고 인식된다. 예를 들어, 항공사 규정은 현재

화물칸에서 운반되는 리튬 배터리의 부분 방전을 요구한다. 리튬 배터리를 이용한 장치에서 통제를 벗어난 발열 반응으로 인한 화재가 보고되었다. 더욱이, 리튬 배터리 화재의 경우 일반적으로 배치된 화재 억제 시스템 및 장치로 불을 끄는 것이 어려울 수 있다. 이런 이유 때문에 많은 상업용 배터리 셀에서는 금속 리튬보다는 리튬 함유 화합물의 사용이 선호되는 경향이 있다.

[0206] 그러나, 애노드의 구성 물질로서 리튬 금속이 아닌 리튬 함유 화합물을 사용하는 경우 방전시 반응 및 캐소드로의 통합에 이용가능한 리튬의 양을 제한할 수 있고, 따라서 이러한 셀의 용량을 또한 제한할 수 있다. 그러나, 본 명세서에서 개시된 AMO 물질은 방전 동안 다량의 리튬을 흡수하는 특징 뿐만 아니라 안전성이 증진되는 특징을 나타낸다. 예를 들어, 캐소드 및 리튬 금속 전극에 AMO 물질을 포함하는 배터리 셀에 못 관통 시험(nail penetration tests), 단락 시험(shorting tests) 및 과전압 시험(overvoltage tests)과 같은 안전성 시험이 수행되었을 때, 상기 셀은 잘 작동하며 화재나 폭발의 위험이 상당히 감소하는 것으로 드러난다. 이것은 AMO이 셀이나 배터리 내의 리튬 금속을 부동태화하기 때문일 수 있다. 애노드 물질로서 고체 리튬 또는 순수한 리튬을 사용하는 경우에도, 캐소드 물질로서 본 개시의 AMO를 채용한 장치는 화재나 폭발의 위험이 상당히 감소하는 것으로 드러난다. 이 새로운 안전성 결과는 본 개시에 따라서 구성된 셀의 낮은 작동 전압 때문일 수 있는데, 일부 구현예에서 본 개시에 따른 작동 전압은 >3.0 V의 종래의 리튬 이온 작동 전압과 비교하여 < 1.5 V이다.

[0207] 몇몇 셀이 본 개시에 따라서 AMO(SnO_2)를 포함하는 캐소드로 구성되었다. 상기 캐소드는 AMO(SnO_2), 켓젠블랙(KB), 불화폴리비닐리덴(PVDF), 및 폴리아릴 아미드(APP)의 63/10/26.1/0.9 부피비의 조성물로부터 제조되었다. 이 조성물로 측면 당 4mg/cm^2씩 양면 층을 제조했다. 6개의 층이 상기 캐소드를 포함하였다. 제조된 캐소드의 면적은 9x4cm^2이었다. 타그레이 테크놀로지 인터내셔널(Targray Technology International, Inc.)로부터 세퍼레이터를 얻었으며, 이것은 25㎛ 두께의 폴리프로필렌 층을 포함하였다. 세퍼레이터의 면적은 9.4x4.4cm^2 이었다. 1/1/1 부피비의 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 용매 중의 1M $LiPF_6$으로부터 전해질을 제조했다. 애노드는 50㎛ 두께의 리튬 금속층이었고, 면적은 9.2x4.2cm^2이었다.

[0208] 구성된 셀 중 2개를 안전성 시험 전에 방전시켰으며, 1.7 Ah의 실제 용량(actual capacity) 및 1575 mAh/g SnO_2의 비용량(specific capacity)을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0209] 도 47은 전술한 대로 구성된 셀로서, 못 관통 시험을 거친 셀에 대한 온도 및 전압의 플롯이다. 이 시험은 실온에서 수행되었고 어떤 이벤트(예를 들어, 화재)도 관찰되지 않았다. 또한, 온도와 전압도 안정적으로 유지되었음을 알 수 있었다.

[0210] 도 48a는 전술한 대로 구성된 셀로서, 과충전 시험을 거친 셀에 대한 온도 및 전압의 플롯이다. 1A 전류가 인가되었다. 셀로부터 가스가 일부 발생한 것만 빼면 시험 진행 과정에서 어떤 부정적인 이벤트는 관찰되지 않았다. 도 48b는 시험 시작 지점에 초점을 맞춘 도 48a의 과충전 시험의 플롯이다.

[0211] 관통 시험을 위해 구성된 실시예들은 본 명세서의 전체 개시 내용과 관련하여 제한의 의도는 없는 것으로 이해되어야 한다. 다양한 크기, 용량, 및 물질의 셀 및 배터리가 본 개시에 따라서 구성될 수 있다. 본 개시의 AMO를 이용하면, 이러한 배터리는 본 발명에서 증명된 증가된 안전성의 이익을 취할 것이며, 이러한 안전성은 궁극적으로 리튬 부동태화, 더 낮은 전압, 또는 다른 요인들에 기인한다.

[0212] 캐소드로서 AMO 물질과 애노드로서 리튬을 통합하여 구성된 전기화학 셀의 구현예들이 시험되었고, 이 경우 심각한 고장을 가져오지 않고 최대 900회 이상의 충전-방전 사이클을 성공적으로 수행할 수 있었다. 다시 말해서, 캐소드로서 AMO 물질과 애노드로서 리튬을 통합하여 구성된 전기화학 셀의 구현예들이 시험되었으며, 이 경우 최대 900회 이상의 충전-방전 사이클을 성공적으로 수행했고 전하를 여전히 보유했으며 유용한 용량을 유지했다.

[0213] 이론에 구애되지 않고, 리튬 셀에서 AMO-기반 캐소드 물질의 사용에 의해 제공된 안전성의 증진은 금속 리튬을 부동태화하고 덴드라이트 형성을 방지하는 AMO 물질의 특성으로부터 생길 수 있다. 본 발명자들은 순환시 금속 리튬 애노드가 성장하거나 덴드라이트를 형성하지 않는 것을 확인했으며, 금속 리튬 애노드가 더 연하고 덜 결정질인 겉보기 구조를 취했다는 것을 관찰했다. 일부 구현예에서, 금속 리튬 애노드는, 예컨대 본 발명에서 설명된 대로 전기화학 셀의 구성요소로서 순환에 의해 부동태화된 다음, 전기화학 셀로부터 제거되고 상이한 캐소드를 가진 새로운 전기화학 셀에서 전극으로서 사용될 수 있다. 추가적으로, 본 개시에 따라서 구성된 셀은 낮은 작동 전압, 예컨대 1 내지 2 볼트를 사용하며, 이것은 통상 3 내지 4.2 볼트 근처에서 작동하는 리튬 또는

리튬-이온 배터리 셀의 전형적인 전압과 대조적이다. 작동 전압의 이러한 차이가 개시된 셀의 안전성을 부분적으로 설명할 수 있다.

[0214] 본 개시에 따라서 애노드로서 리튬을 사용한 셀 또는 배터리의 구성과 관련하여, 일부 구현예에서는 전체 애노드(100%)가 금속 리튬이다. 상기 금속 리튬은 애노드가 측정 가능한 방식으로 셀 또는 배터리의 성능에 영향을 미치지 않는 원소 및 불순물을 극소량 포함한다는 점에서 실질적으로 순수한 것일 수 있다. 다양한 구현예에서, 애노드는 적어도 50%, 55%, 60%, 65%, 75%, 80%, 85%, 90%, 또는 95% 금속 리튬을 포함한다.

[0215] 본 개시에 있어서, 용어 "금속 리튬(metallic lithium)"은 중성 원자 상태(즉, 비-이온 상태)에 있는 리튬을 말한다. 용어 금속 리튬은 리튬 이온 및 리튬 화합물을 포함하는 다른 형태의 리튬과 구분하기 위해 사용된다. 용어 금속 리튬은 리튬과 다른 원소, 화합물 또는 물질의 혼합물과 같은 리튬 원자를 포함하는 혼합물에 존재하는 중성 원자 리튬을 말할 수 있다. 용어 금속 리튬은 리튬과 하나 이상의 다른 금속을 포함하는 금속 혼합물과 같은 리튬 합금에 존재하는 중성 원자 리튬을 말할 수 있다. 용어 금속 리튬은 리튬과 하나 이상의 다른 물질을 포함하는 복합체 구조에 존재하는 중성 원자 리튬을 말할 수 있다. 금속 리튬을 포함하는 전극은 리튬 이외의 다른 물질을 포함할 수 있지만, 금속 리튬이 이러한 전극의 활성 물질에 해당할 수 있다는 것이 인정될 것이다. 일부 경우, 전기화학 셀에서 애노드는 금속 리튬을 포함한다.

[0216] 본 개시의 목적에 있어서, 금속 리튬은 (적어도 배터리 또는 셀 구성시에) 임의의 다른 원소와 반응하여 화합물을 형성하지 않은 리튬을 의미하도록 해석될 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드의 일부분은 금속 리튬일 수 있는 반면, 애노드의 다른 일부분은 다른 원소와 반응하여 리튬 화합물을 형성하는 리튬을 다양한 비율로 함유하는 리튬 화합물일 수 있다. 금속 리튬은 애노드의 리튬 화합물 부분에 비해 애노드 상에서 또는 내에서 기하구조적으로 고립되어(segregated geometrically) 있도록 배열될 수 있다.

[0217] 도 49를 참조하면, 본 개시의 측면에 따른 캐소드(1800)의 투시도가 도시된다. 도 49는 축척(scale)이 적용되지 않은 것이다. 캐소드(1800)는 AMO 형태의 33.3%의 SnO_2를 포함한다. AMO는 상기 개시된 방법에 따라서 제조되었다. 탄소층(1804)을 형성하기 위해, 켓젠블랙 EC-300J(SA: ~800m^2/g)의 슬러리를 NMP 용매를 사용하여 제조하고 10㎛ 두께의 구리 호일(1802) 상에 코팅했다. 상기 슬러리 조성물은 80 중량% 켓젠블랙 및 20 중량% PVDF였다. 코팅된 테이프를 100℃에서 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0218] 탄소/SnO_2 층(1806)을 형성하기 위해, SnO_2(AMO), 켓젠블랙 및 PVDF를 각각 33.3 중량%씩 함께 혼합하고 NMP 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하고, 켓젠블랙 코팅된 구리 호일 부분(1802, 1804) 상에 코팅했다. 수득된 테이프를 100℃에서 진공 오븐에서 건조시키고(하룻밤 동안), 실온에서 캘린더링(calender)했다. 마이크로미터를 사용하여 SnO_2 코팅된 영역과 켓젠블랙(만) 코팅된 영역의 테이프 두께를 측정했다. 켓젠블랙층(1804)의 두께는 약 8㎛이고, 전극층(1806)의 두께는 약 2㎛이다. 호일층(1802)은 약 10㎛이고, 캐소드(1800)의 총 두께는 약 18㎛이다.

[0219] 캘린더링된 테이프를 켓젠블랙(만) 코팅된 영역과 SnO_2 코팅된 영역에서 원형 디스크로 펀칭했다. 켓젠블랙 디스크의 중량을 SnO_2 디스크의 중량에서 차감하여 전극 물질의 총 질량을 얻었다. 시험된 한 가지 타입의 셀의 경우, 전극 물질의 총 질량은 0.0005g이고(켓젠블랙 디스크 중량을 차감), 활성 물질 함량은 0.000167g(총 질량의 33.3%)이다.

[0220] 캐소드(1700)의 몇몇 중요한 요소는 (1) 탄소 언더코트를 사용한 층상화(layering), (2) 언더코트 및 탑코트시 넓은 표면적의 켓젠블랙 탄소의 사용, (3) 33% 활성 물질 탑코트, 및 (4) 얇은 (~2um) 탑코트 층이다. 이들 변수는 모두 더 개발될 수 있다.

[0221] 일부 구현예에서, 켓젠블랙 이외의 다른 탄소가 사용된다. PVDF 이외의 다른 결합제도 사용될 수 있다. 캐소드는 하나 이상의 층으로 구성될 수 있다. 활성 물질의 비율은 33% 초과 또는 미만일 수 있다. 하나 이상의 층의 두께는 2um 초과 또는 미만일 수 있다. 다양한 집전체(current collectors)가 셀 구성을 최적화하기 위해 사용될 수 있다.

[0222] 상기 실시예는 지금까지 최적 성능 및 용량을 촉진시키는 것으로 알려진 것보다 전극 내에 더 적은 활성 물질을 로딩하는 일 예시를 제공하는 것으로 이해하여야 한다. 앞서 논의된 대로, 전통적으로 선호되던 활성 물질 로딩은 90%, 95%, 또는 가능한 경우 그 이상이다. 본 발명의 구현예에 따르면, 활성 물질 로딩은 80% w/w 미만일 수 있다. 일부 구현예에서, 활성 물질 로딩 비율은 전극의 다양한 전도성 층을 포함하는 총 활성 물질 로딩(a

total active loading)을 지칭하는 것일 수 있다. 예를 들어, 33%의 높은(그러나 선행기술의 교시에 비하면 여전히 낮은) 활성 물질 로딩을 가진 층은 활성 물질을 거의 또는 전혀 함유하지 않은 전도성 층과 조합되었을 때 23%의 전극 전체의 총 활성 물질 로딩을 제공할 수 있다. 다양한 구현예에서, 전극의 총 활성 물질 로딩은 최대 63% 미만이다. 다른 구현예에서, 총 활성 물질 로딩은 23% 내지 33%이다. 또 다른 구현예에서, 총 활성 물질 로딩은 11% 내지 14%이다.

[0223] 본 명세서의 모든 참고문헌, 예를 들어, 발행되거나 등록된 특허 또는 등가물을 포함하는 특허 서류, 특허출원 공보, 및 비-특허 문헌 서류 또는 다른 출처의 재료는 그 전체가 여기 참고로 통합된다.

[0224] 본 명세서에 언급된 모든 특허 및 공보는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자의 수준에서 이해 가능한 내용을 포함한다. 본 명세서에 인용된 참고문헌은 출원일 현재의 기술 상태를 나타내기 위해 그 전체가 여기 참고로 포함되며, 선행기술의 특정 구현예를 배제하기 위해(예를 들어, 부인하기 위해), 필요하다면, 상기 정보가 여기 포함될 수도 있다. 예를 들어, 화합물을 청구하는 경우, 본 명세서에 포함된 참고문헌(특히 특허 서류)에 개시된 특정 화합물을 포함하는 선행기술에 공지된 화합물은 청구항에 포함되지 않는다는 것이 이해되어야 한다.

[0225] 일 군의 치환체가 본 명세서에 개시된 경우, 이들 그룹 및 치환체를 사용하여 형성될 수 있는 모든 하위그룹 및 부류의 모든 개별 구성요소도 개별적으로 개시된으로 이해되어야한다. 마쿠시 그룹 또는 다른 그룹화가 본 명세서에 사용되는 경우, 해당 그룹 및 이 그룹의 가능한 모든 조합 및 하위조합의 모든 개별 구성요소는 본 발명에 개별적으로 포함된다. 본 명세서에 기재된 "및/또는"은 "및/또는"에 의해 분리된 리스트에 있는 항목들 중 하나, 전부, 또는 임의의 조합이 그 리스트에 포함된다는 것을 의미한다. 예를 들어, "1, 2 및/또는 3"은 "'1 또는 2' 또는 '3 또는 1 및 2' 또는 '1 및 3 또는 2 및 3' 또는 '1, 2 및 3'"를 의미한다.

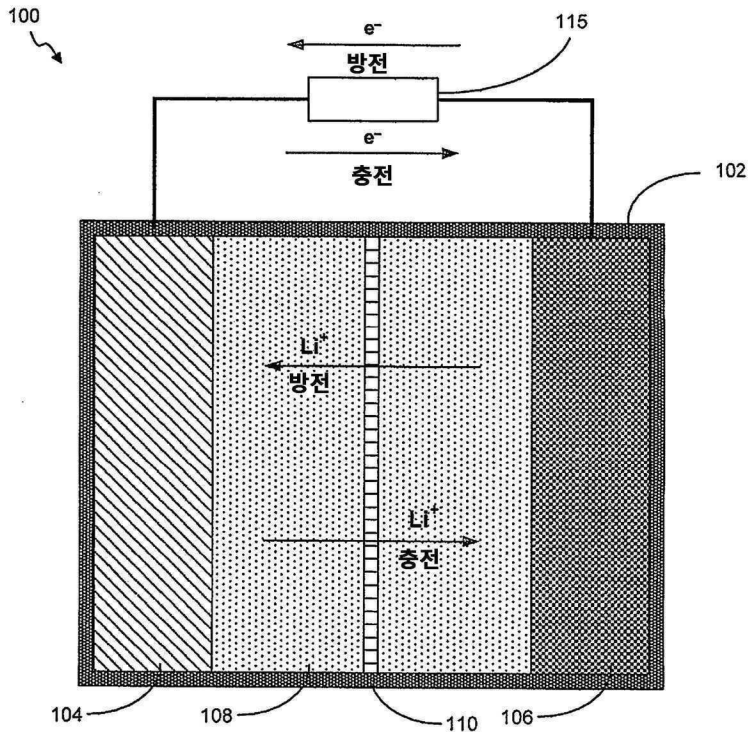
[0226] 달리 언급되지 않는 한, 설명되거나 예시된 성분의 모든 제제 또는 조합이 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다. 물질의 특정 명칭은 예시적인 것이며, 공지된 대로 당업자는 같은 물질을 다르게 명명할 수도 있다. 당업자는 과도한 실험에 의지하지 않고 구체적으로 예시된 것들 이외의 다른 방법, 장치 요소, 출발 물질 및 합성 방법이 본 발명의 실시에 이용될 수 있다는 것을 인정할 것이다. 임의의 이러한 방법, 장치 요소, 출발 물질, 및 합성 방법의 모든 공지된 기능적 등가물이 본 발명에 포함된다. 어떤 범위가 본 명세서에서 주어질 때는, 예를 들어 온도 범위, 시간 범위, 또는 조성 범위가 주어지는 경우, 모든 중간 범위 및 하위범위는 물론 주어진 범위에 포함된 모든 개별 값들이 본 발명에 포함된다.

[0227] 본 명세서에 기재된 "포함하는"은 "함유하는" 또는 "특징으로 하는"과 동의어이며, 포괄적이거나 제한되지 않는 의미이고, 추가의 인용되지 않은 요소나 방법 단계를 배제하지 않는다. 본 명세서에 기재된 "구성되는"은 청구된 요소에 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 본 명세서에 기재된 "필수적으로 구성되는(consisting essentially of)"은 청구항의 기본적이며 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 물질이나 단계를 배제하지 않는다. 용어 "포함하는"의 인용은, 특히 조성물 성분의 설명이나 장치 요소의 설명에서, 인용된 성분 또는 요소로 본질적으로 구성되는 또는 구성되는 조성물 및 방법을 포함한다는 것으로 이해된다. 본 명세서에 예시적으로 개시된 본 발명은 본 명세서에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소나 제한도 적절히 실시할 수 있다.

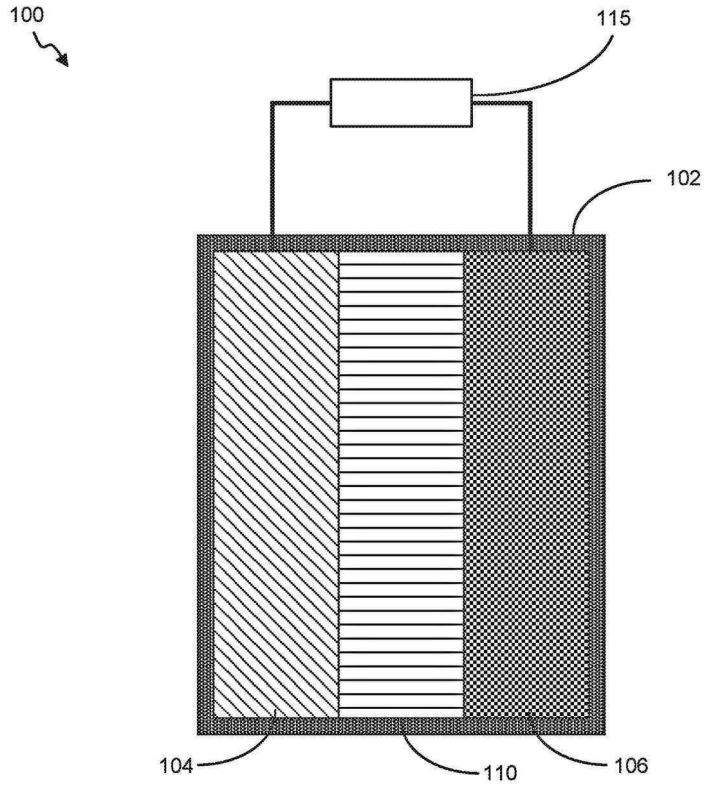
[0228] 기재된 용어 및 표현은 제한이 아닌 설명의 측면에서 사용되며, 이러한 용어 및 표현의 사용이 제시되거나 설명된 특징의 임의의 등가물 또는 그것의 일부분을 배제하려는 의도가 아니며, 청구된 발명의 범위 내에서 다양한 변형이 가능하다는 것이 인정된다. 따라서, 본 발명은 바람직한 구현예 및 선택적 특징에 의해 구체적으로 개시되었지만, 본 명세서에 개시된 개념의 변형 및 변화가 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 이러한 변형 및 변화는 청구항에 한정된 본 발명의 범위 내에 들어가는 것으로 간주된다는 것이 이해되어야 한다.

도면

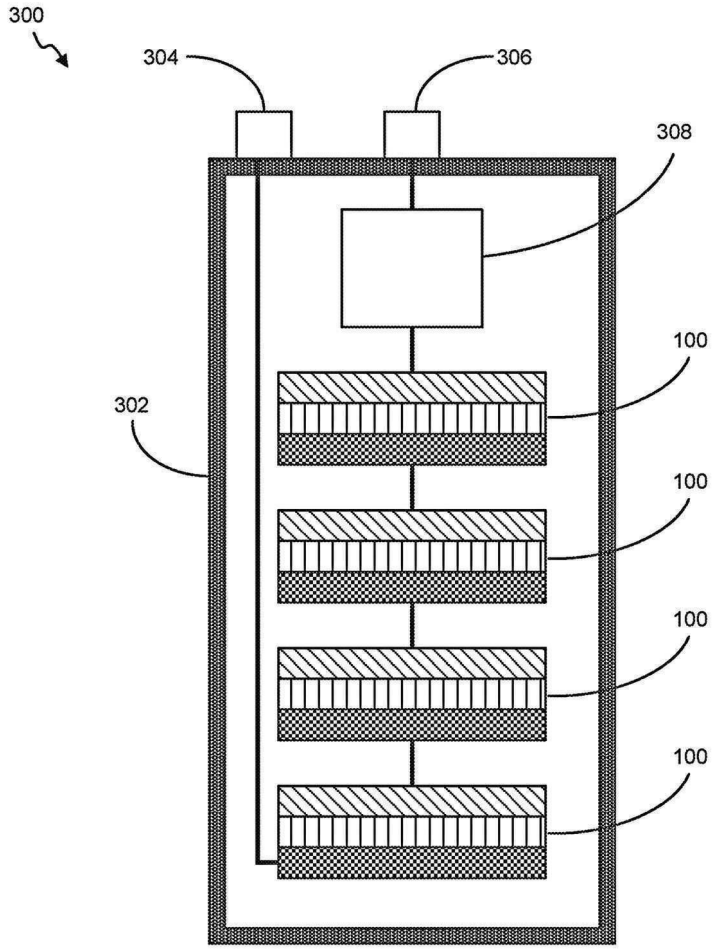
도면1


100
e⁻
115
방전
e⁻
충전
102
Li⁺
방전
Li⁺
충전
104
108
110
106

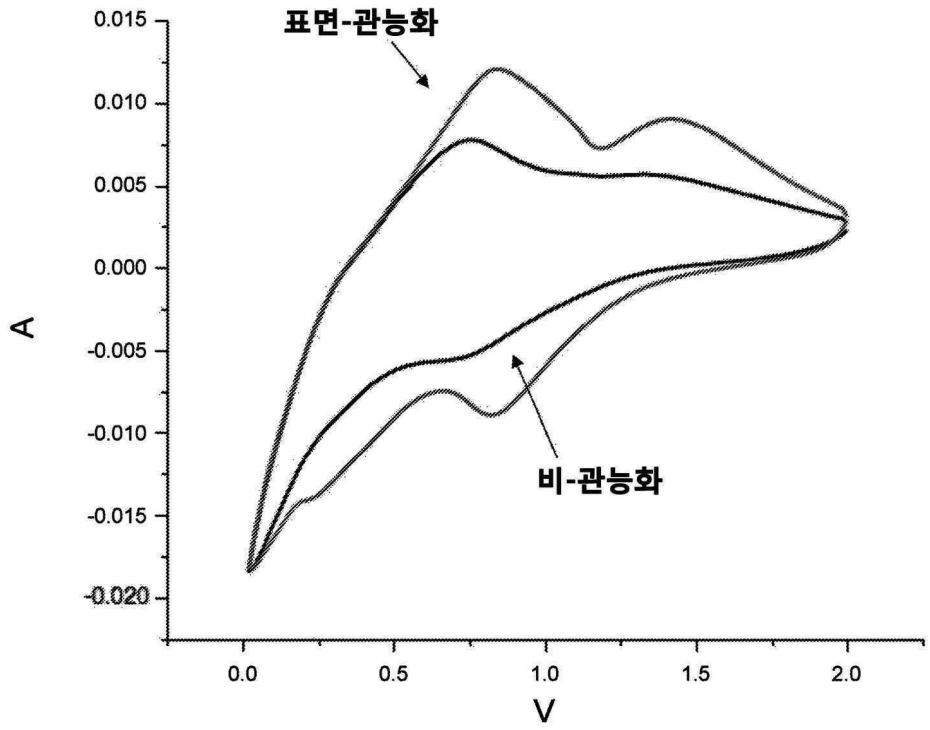
도면2


100
115
102
104
110
106

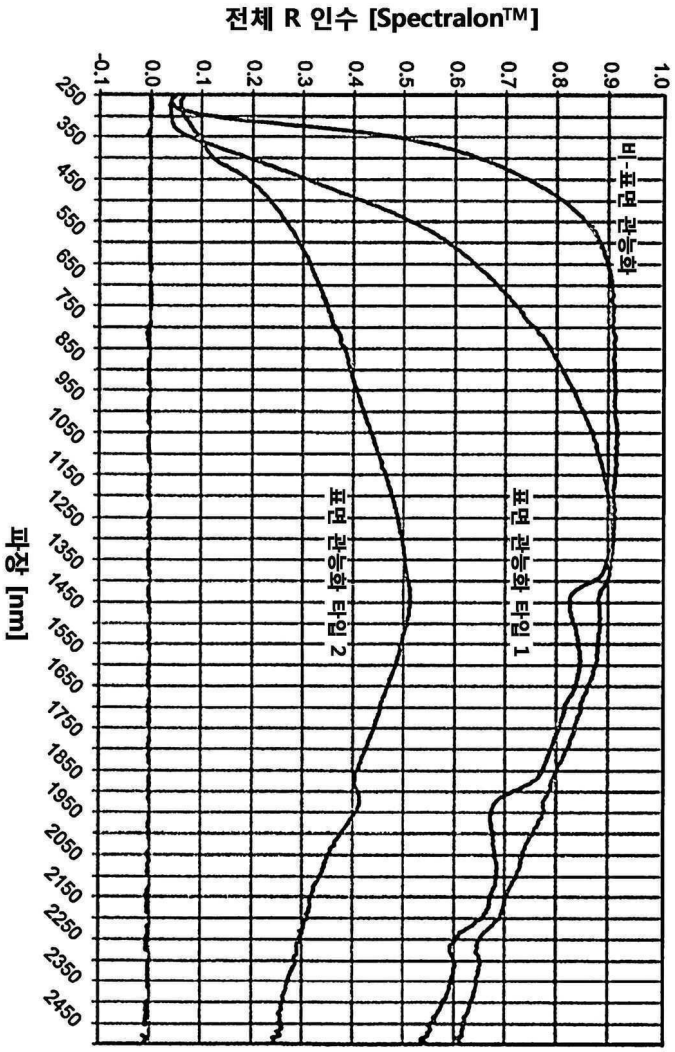
도면3



도면4


표면-관능화
비-관능화
0.015
0.010
0.005
0.000
-0.005
-0.010
-0.015
-0.020
A
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
V

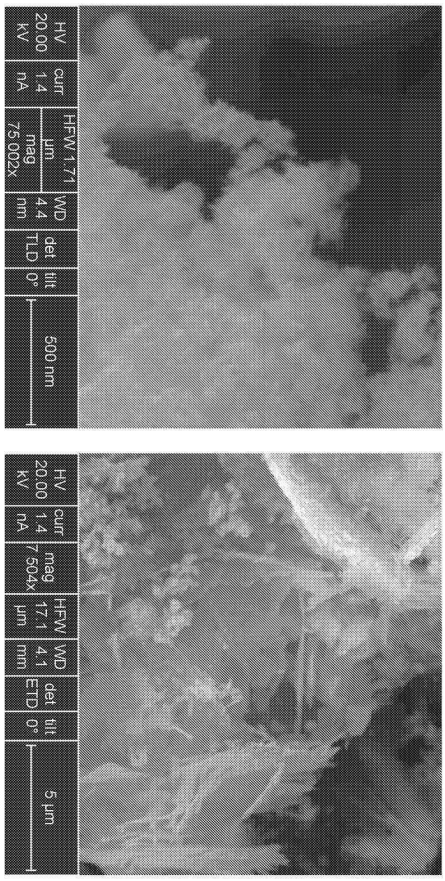
도면5



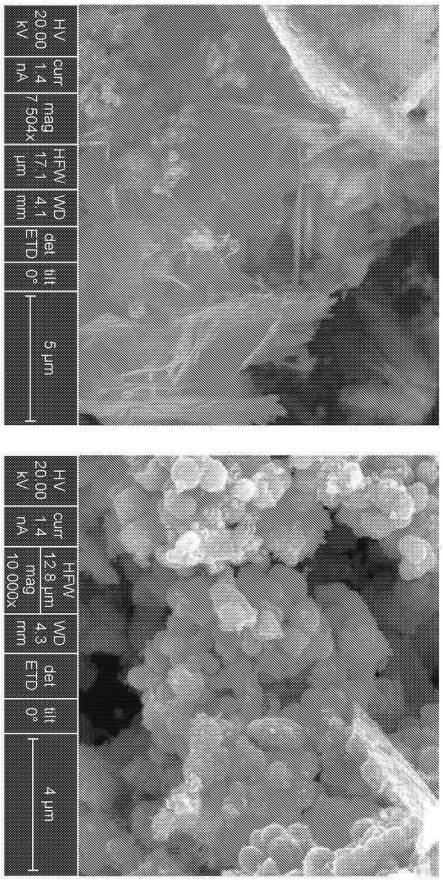
도면6

합성에 사용된 시약	O	S	Cl	금속	pH
금속-염화물 및 HCl	58.6	-	2.3	27.9	2.0
금속-황산염 및 H_2SO_4	58.3	2.0	-	26.2	1.2

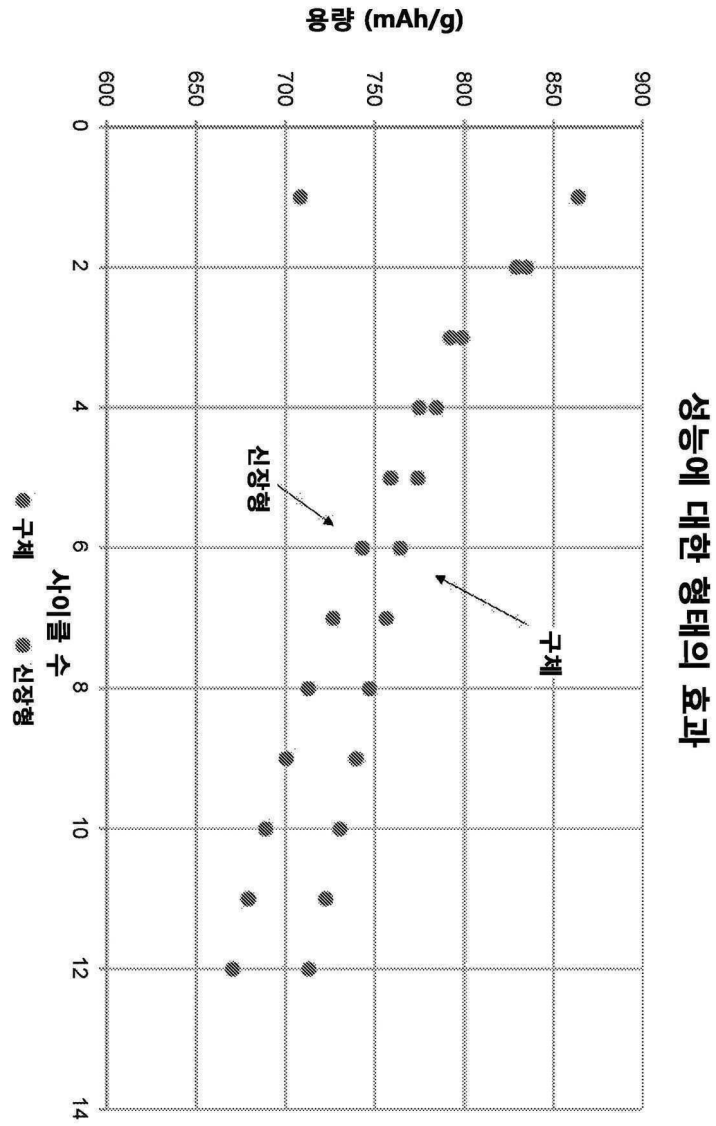
도면7


HV
20.00 kV
curr
1.4 nA
HFW 1.71 µm
mag
75 002x
WD
4.4 mm
det
TLD
tilt
0°
500 nm
HV
20.00 kV
curr
1.4 nA
mag
7 504x
HFW
17.1 µm
WD
4.1 mm
det
ETD
tilt
0°
5 µm

도면8


HV
20.00 kV
curr
1.4 nA
mag
7 504x
HFW
17.1 µm
WD
4.1 mm
det
ETD
tilt
0°
5 µm
HV
20.00 kV
curr
1.4 nA
HFW
12.8 µm
mag
10 000x
WD
4.3 mm
det
ETD
tilt
0°
4 µm

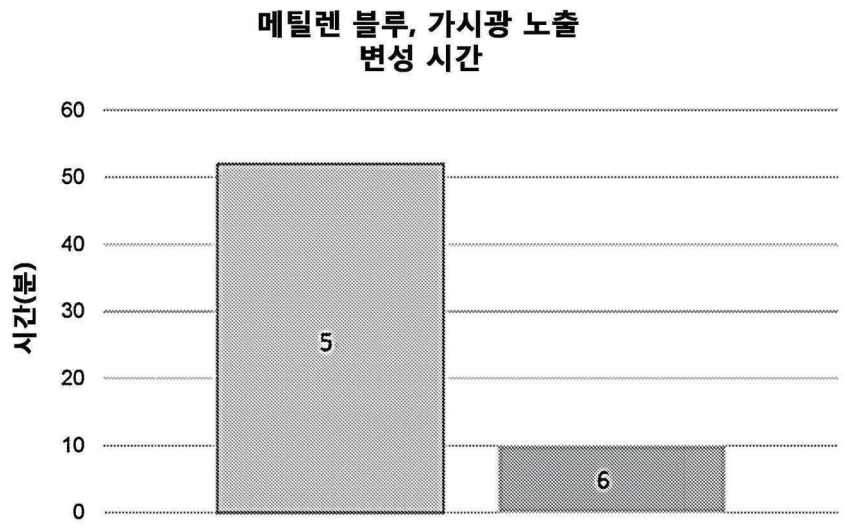
도면9



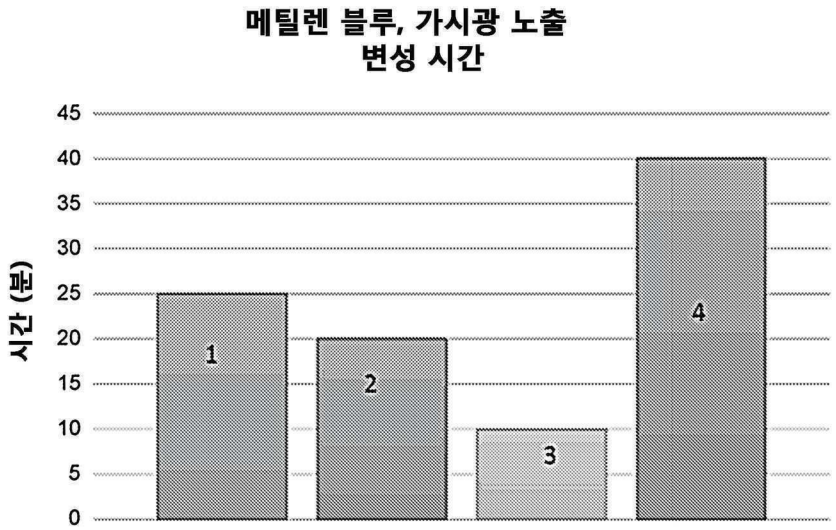
도면10

합성에 사용된 시약	O	P	O-C=O	금속
금속-아세테이트 및 인산	59.6	3.0	0.4	27.3

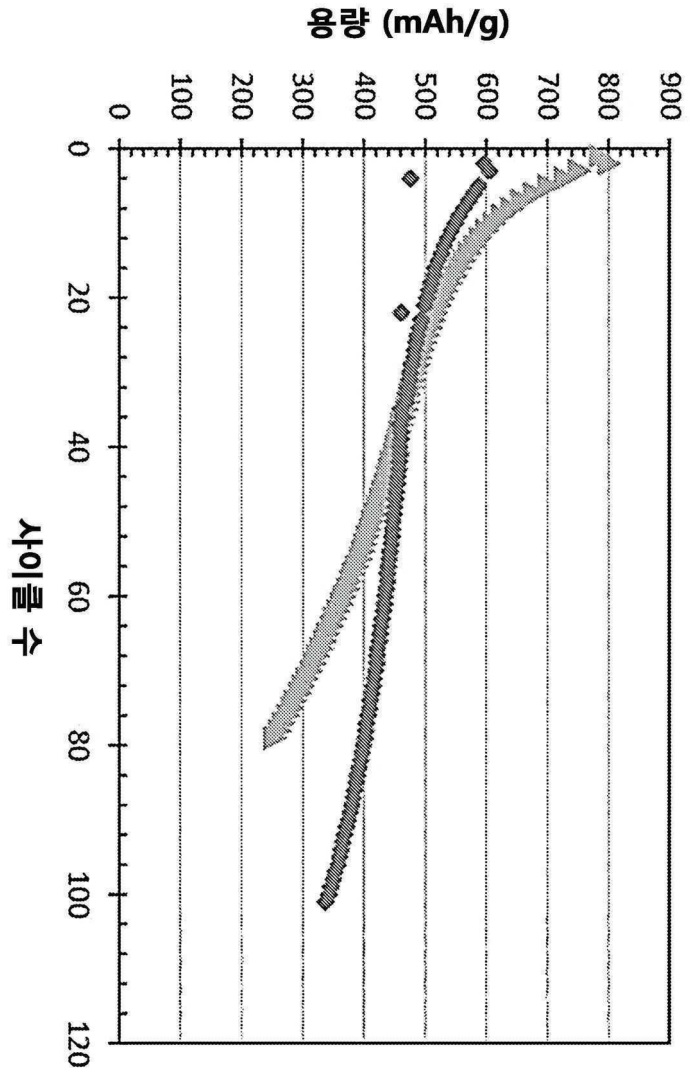
도면11a


메틸렌 블루, 가시광 노출
변성 시간
시간(분)
60
50
40
30
20
10
0
5
6

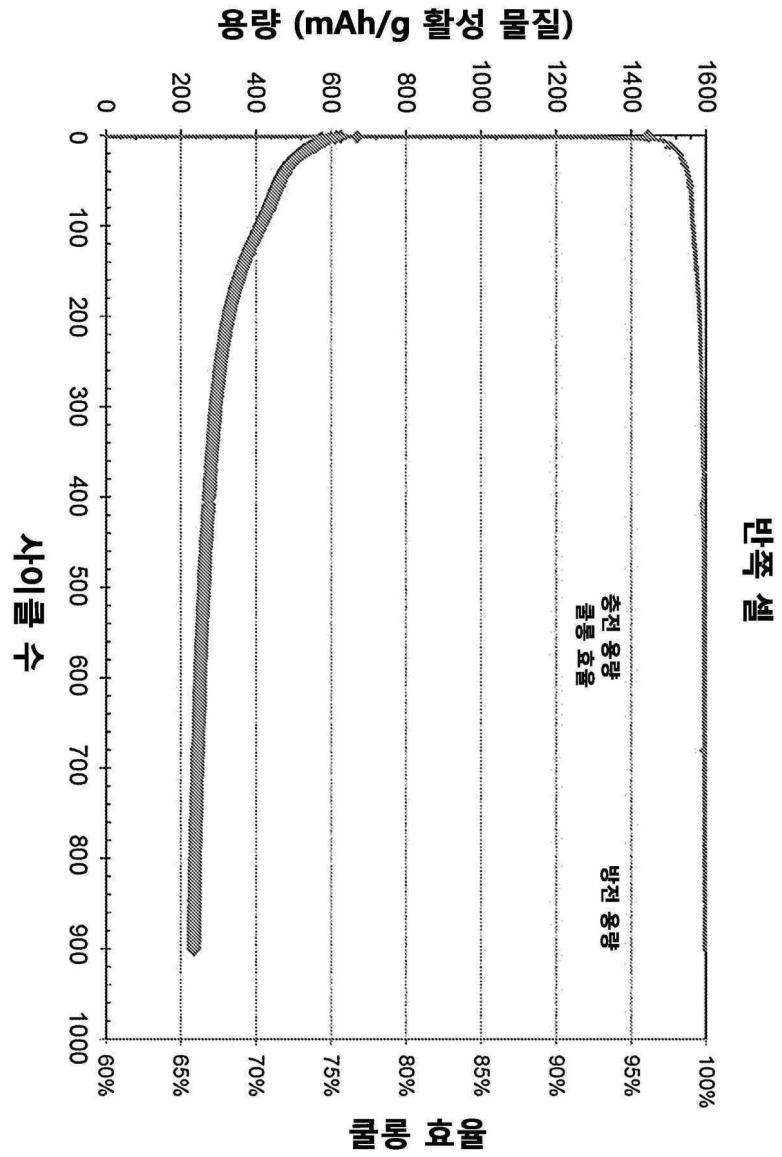
도면11b


메틸렌 블루, 가시광 노출
변성 시간
시간 (분)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1
2
3
4

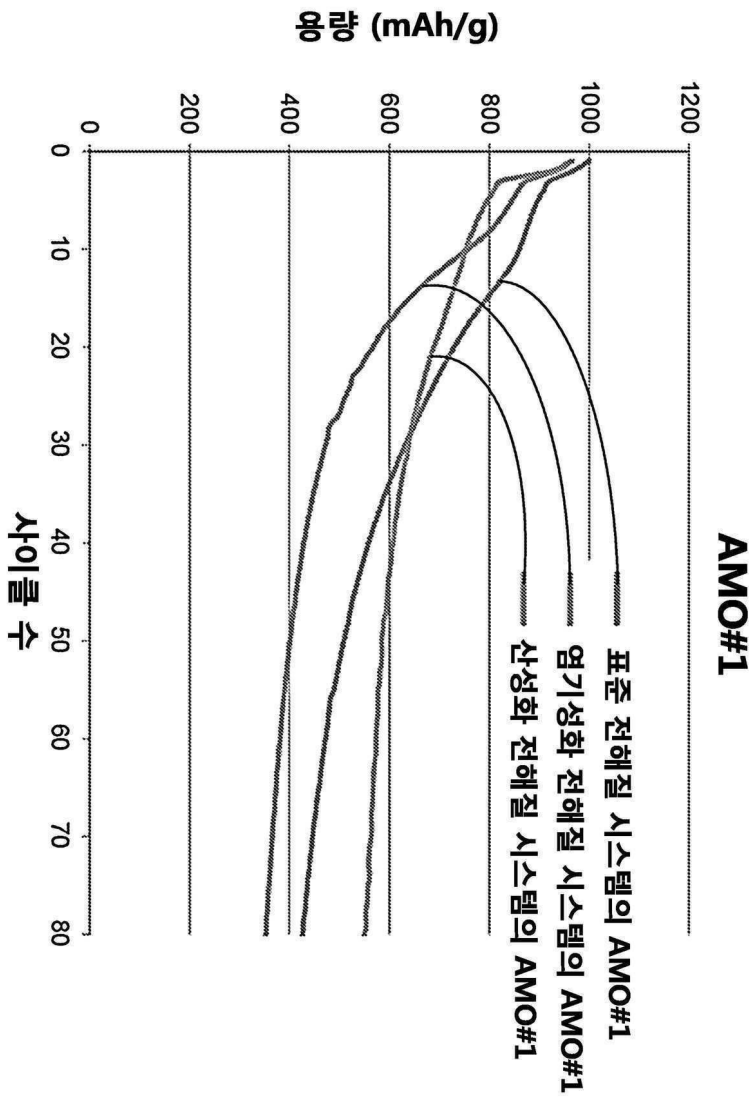
도면12


용량 (mAh/g)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
사이클 수
0
20
40
60
80
100
120

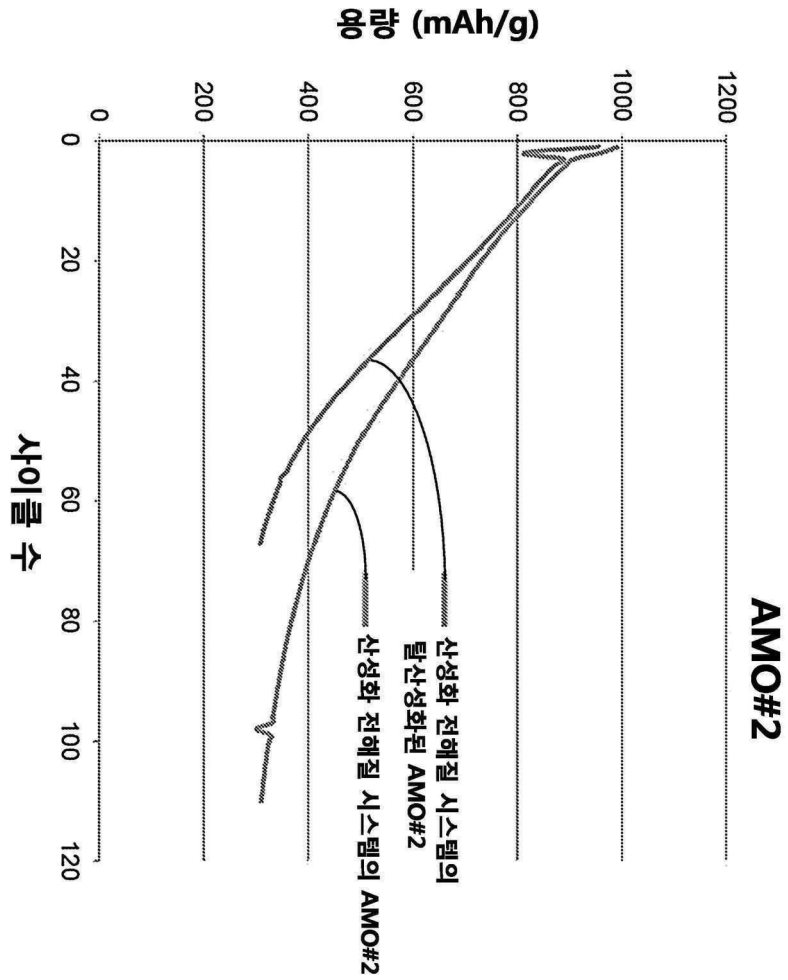
도면13


용량 (mAh/g 활성 물질)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
사이클 수
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
쿨롱 효율
60%
65%
70%
75%
80%
85%
90%
95%
100%
충전 용량
쿨롱 효율
방전 용량

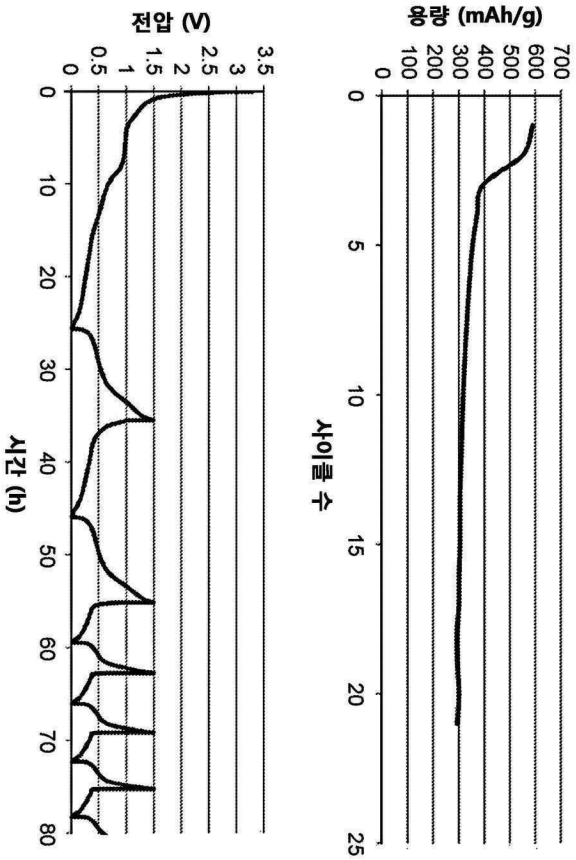
도면14


AMO#1
용량 (mAh/g)
0
200
400
600
800
1000
1200
사이클 수
0
10
20
30
40
50
60
70
80
표준 전해질 시스템의 AMO#1
염기성화 전해질 시스템의 AMO#1
산성화 전해질 시스템의 AMO#1

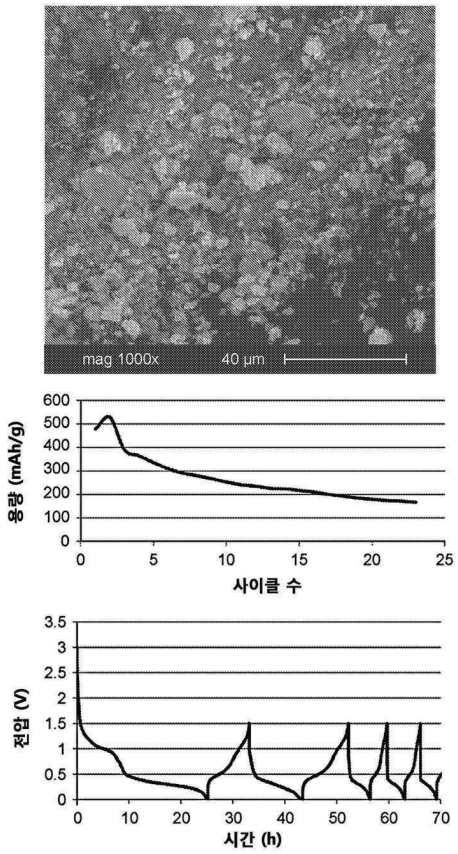
도면15


AMO#2
용량 (mAh/g)
0
200
400
600
800
1000
1200
사이클 수
0
20
40
60
80
100
120
산성화 전해질 시스템의 탈산성화된 AMO#2
산성화 전해질 시스템의 AMO#2

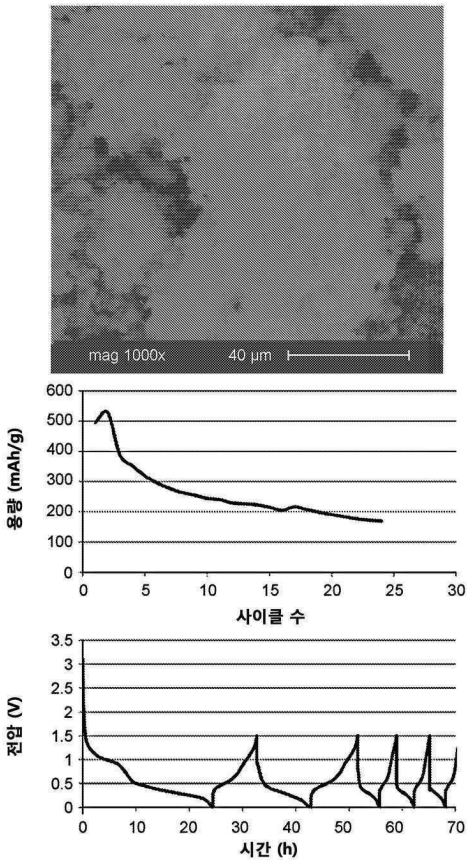
도면16


전압 (V)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
시간 (h)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
용량 (mAh/g)
0
100
200
300
400
500
600
700
사이클 수
0
5
10
15
20
25

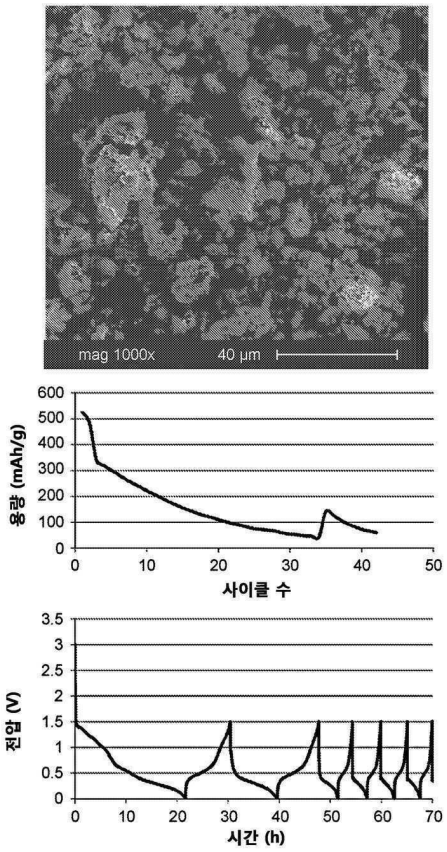
도면17


mag 1000x
40 μm
용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
시간 (h)

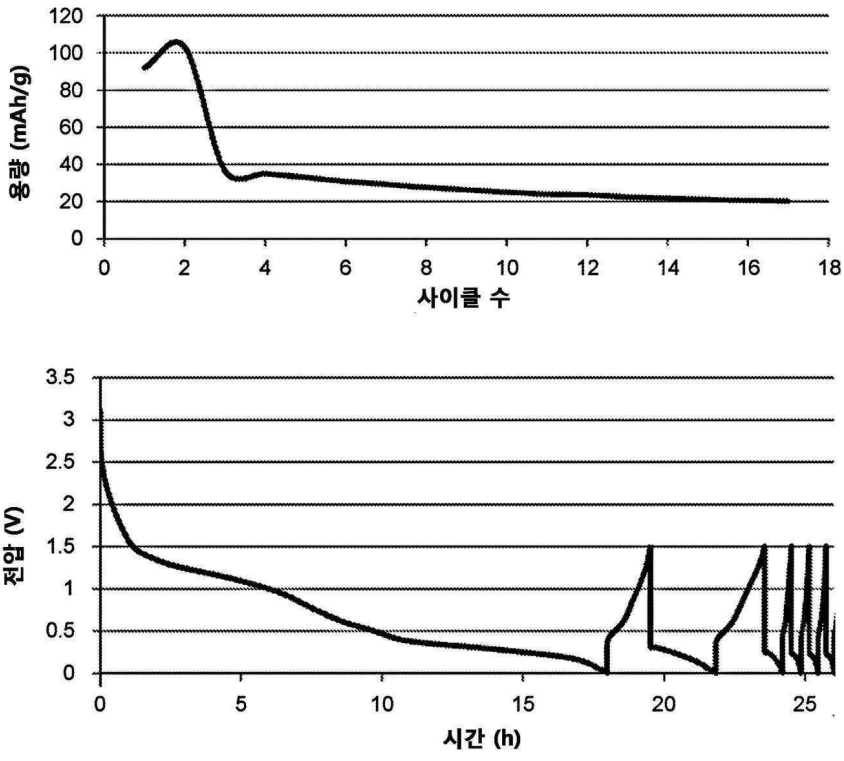
도면18


mag 1000x
40 μm
용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
시간 (h)

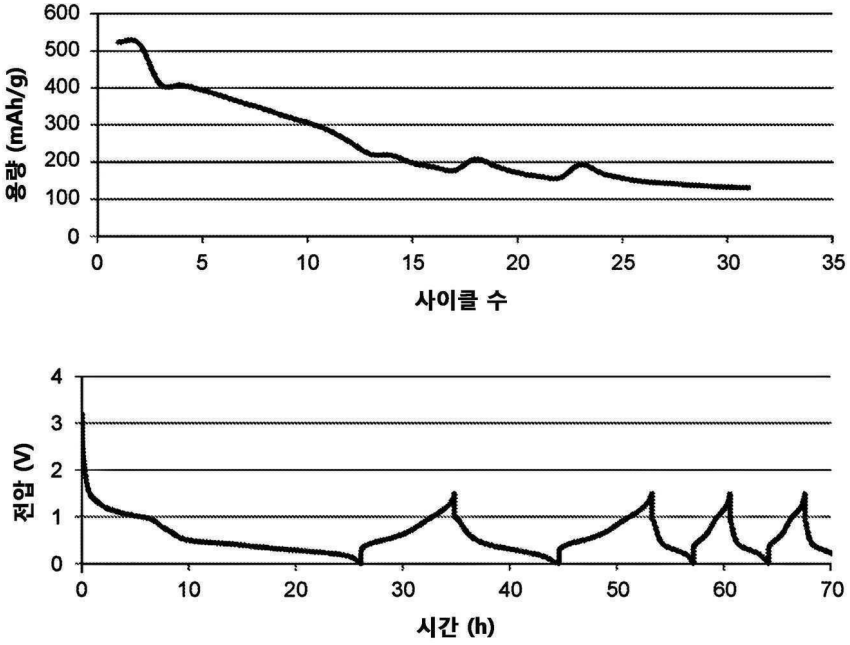
도면19


mag 1000x
40 μm
용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
시간 (h)

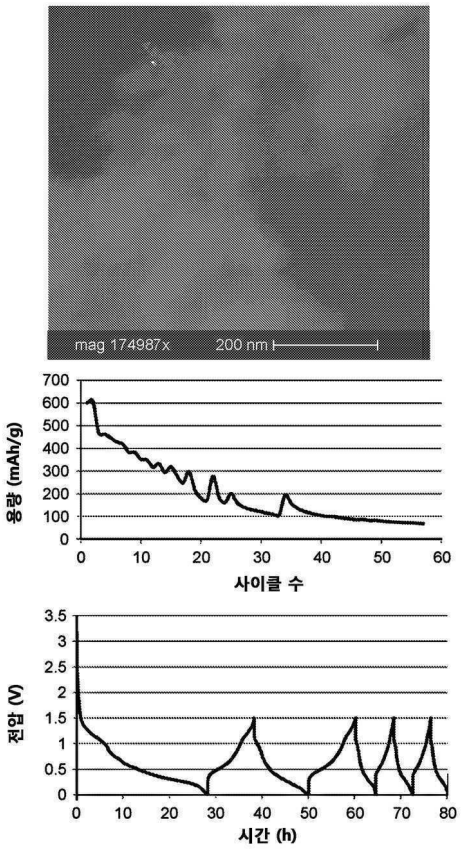
도면20


용량 (mAh/g)
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
5
10
15
20
25
시간 (h)

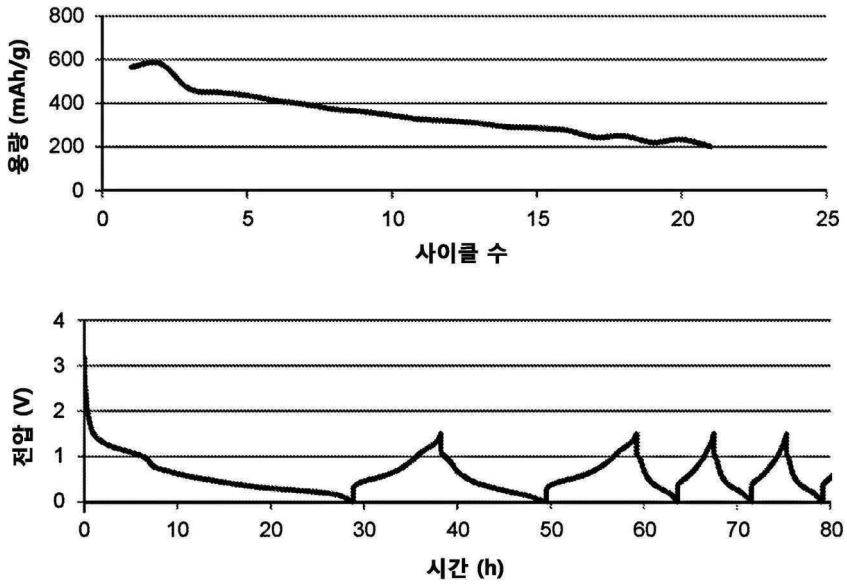
도면21


용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
사이클 수
전압 (V)
4
3
2
1
0
0
10
20
30
40
50
60
70
시간 (h)

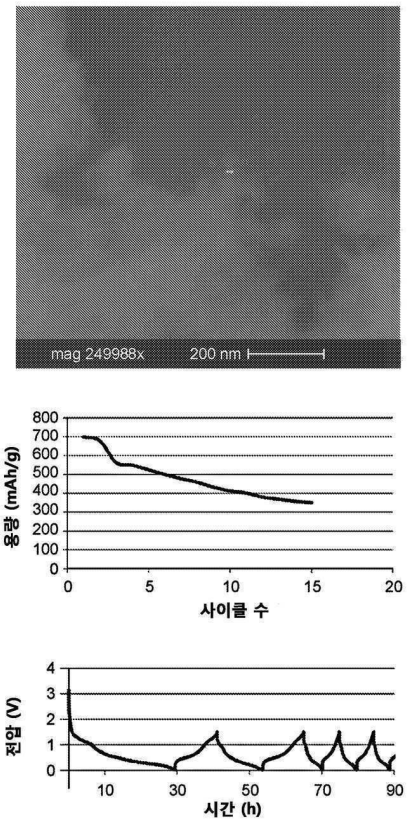
도면22


mag 174987x
200 nm
용량 (mAh/g)
700
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 (h)

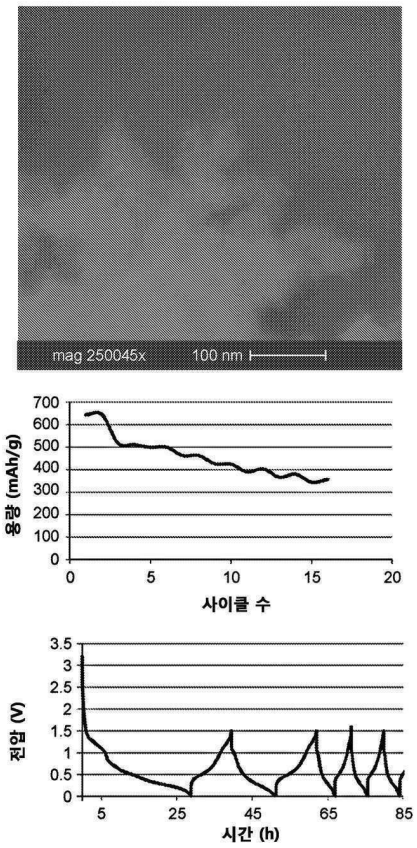
도면23


800
600
400
200
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
25
사이클 수
4
3
2
1
0
전압 (V)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 (h)

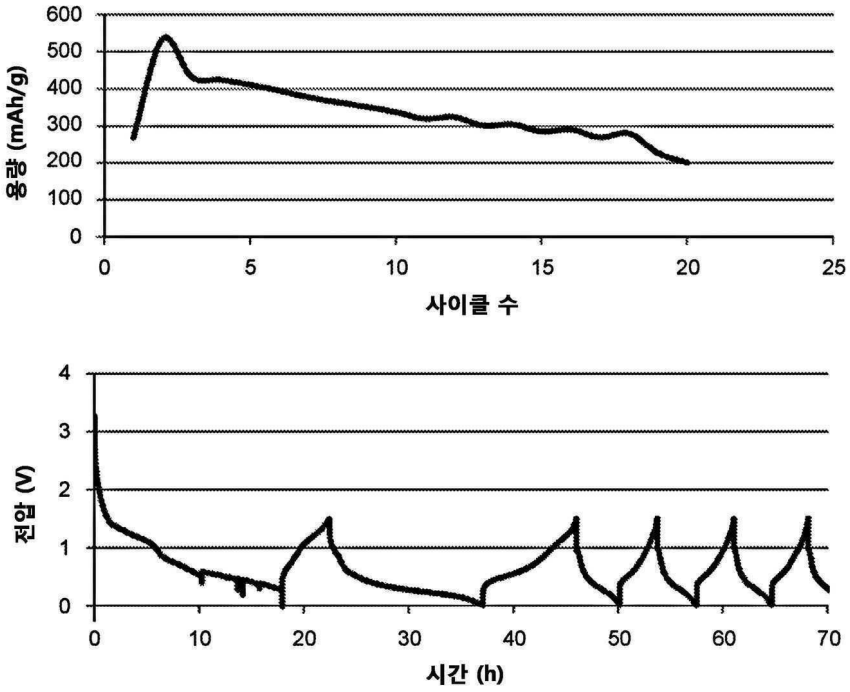
도면24


mag 249988x
200 nm
800
700
600
500
400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
사이클 수
4
3
2
1
0
전압 (V)
10
30
50
70
90
시간 (h)

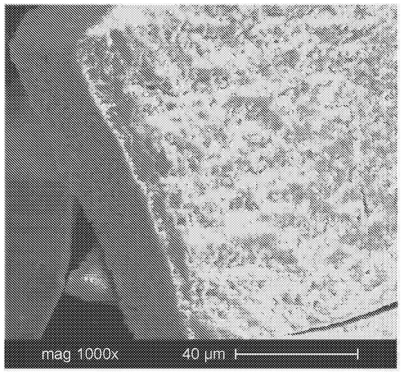
도면25

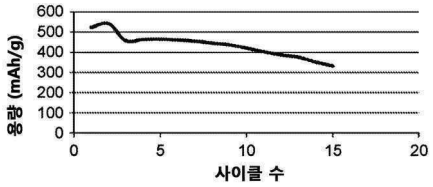

mag 250045x
100 nm
용량 (mAh/g)
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
5
25
45
65
85
시간 (h)

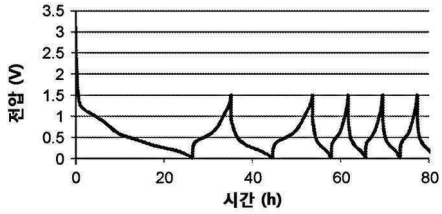
도면26


용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
사이클 수
전압 (V)
4
3
2
1
0
0
10
20
30
40
50
60
70
시간 (h)

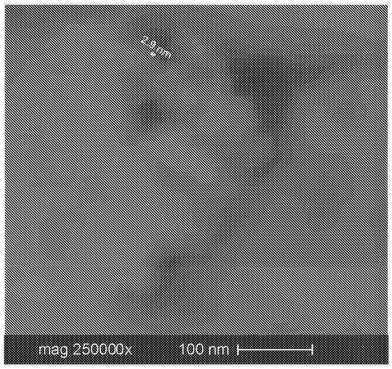
도면27

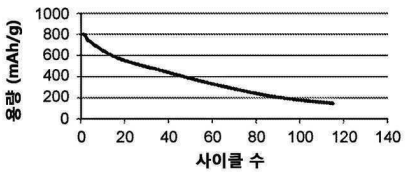

mag 1000x
40 μm

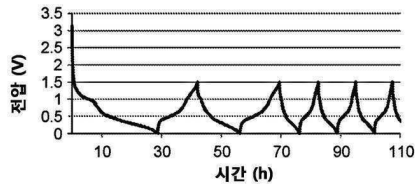

용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
사이클 수


전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
20
40
60
80
시간 (h)

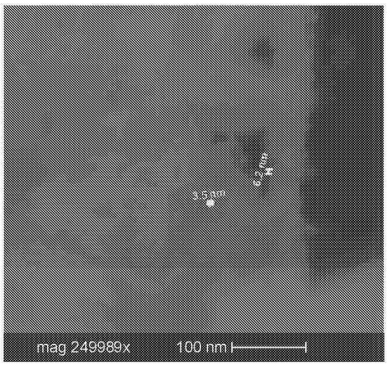
도면28

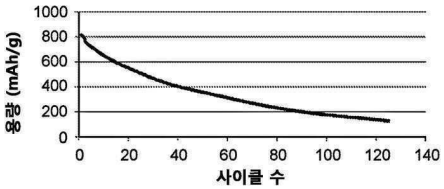

mag 250000x
100 nm

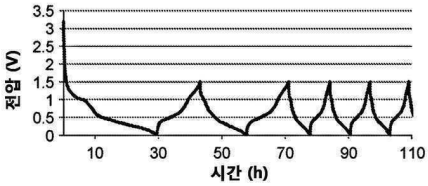

용량 (mAh/g)
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
120
140
사이클 수


전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
10
30
50
70
90
110
시간 (h)

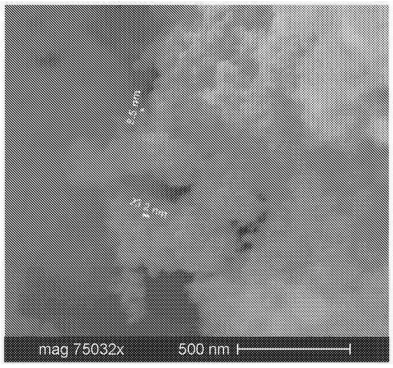
도면29

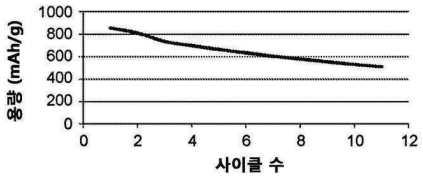

mag 249989x
100 nm

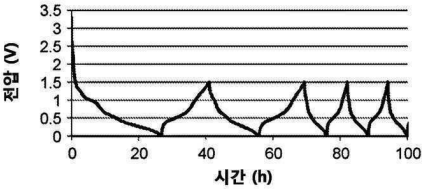

용량 (mAh/g)
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
120
140
사이클 수


전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
10
30
50
70
90
110
시간 (h)

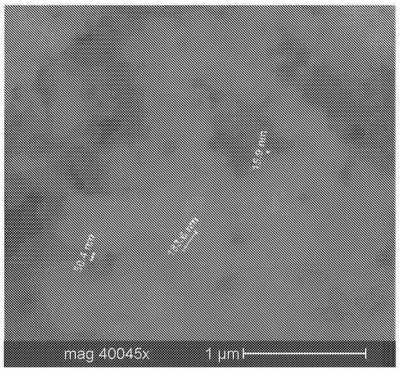
도면30

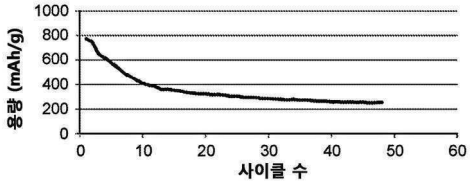

mag 75032x
500 nm

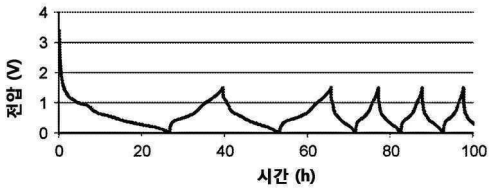

용량 (mAh/g)
1000
800
600
400
200
0
0
2
4
6
8
10
12
사이클 수


전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
20
40
60
80
100
시간 (h)

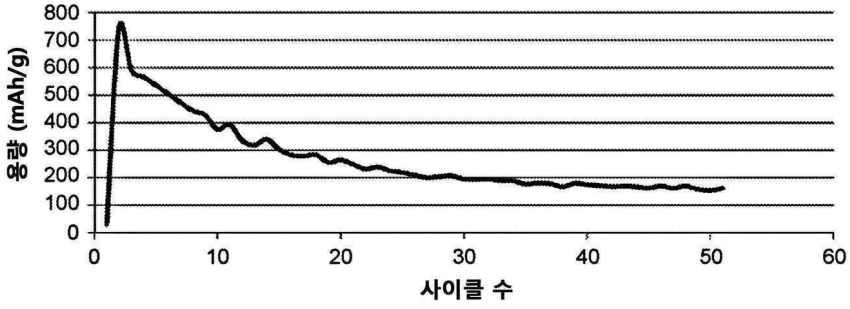
도면31

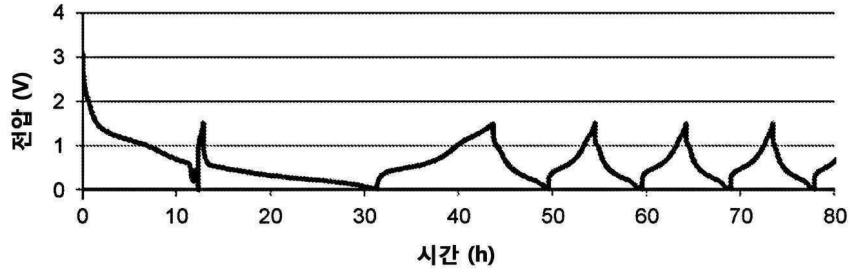

mag 40045x
1 µm


용량 (mAh/g)
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
사이클 수

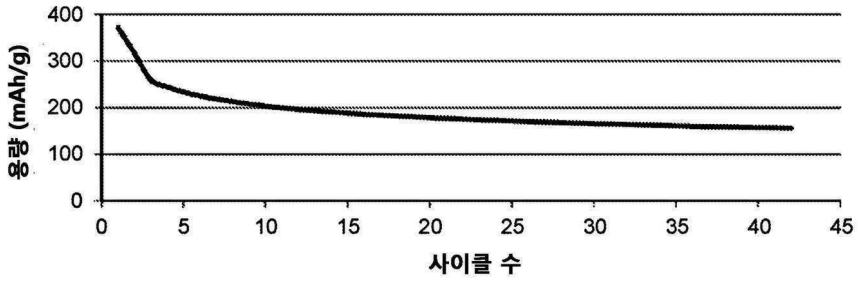

전압 (V)
4
3
2
1
0
0
20
40
60
80
100
시간 (h)

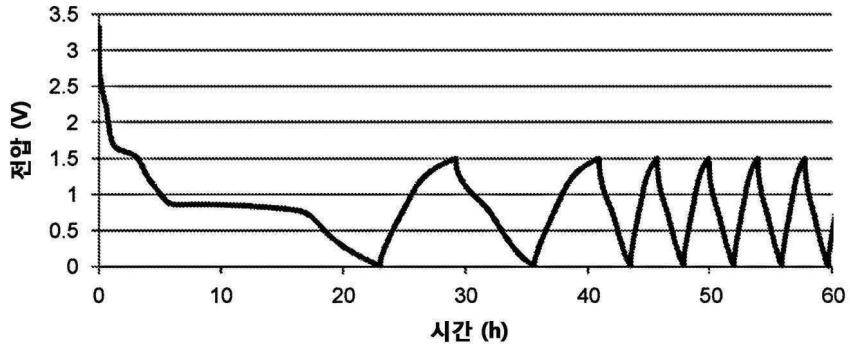
도면32


용량 (mAh/g)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60
사이클 수

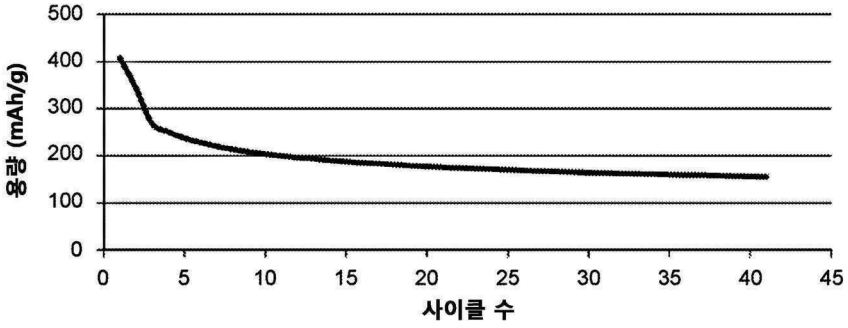

전압 (V)
4
3
2
1
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
시간 (h)

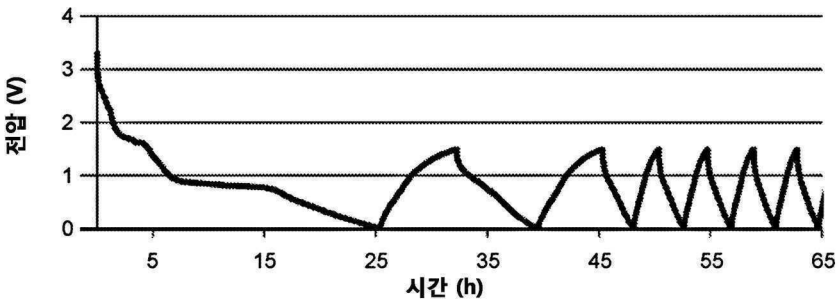
도면33


400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
사이클 수

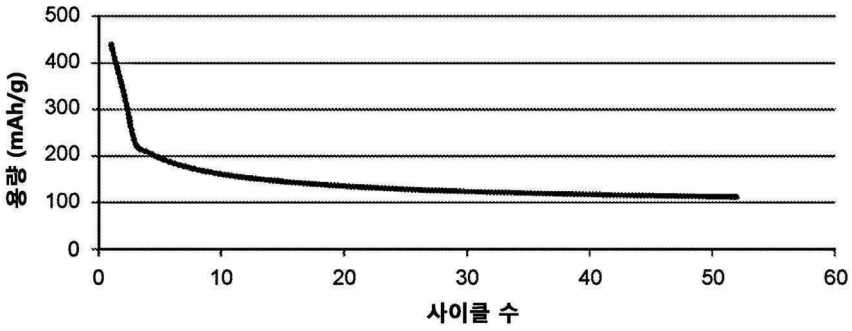

3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
10
20
30
40
50
60
시간 (h)

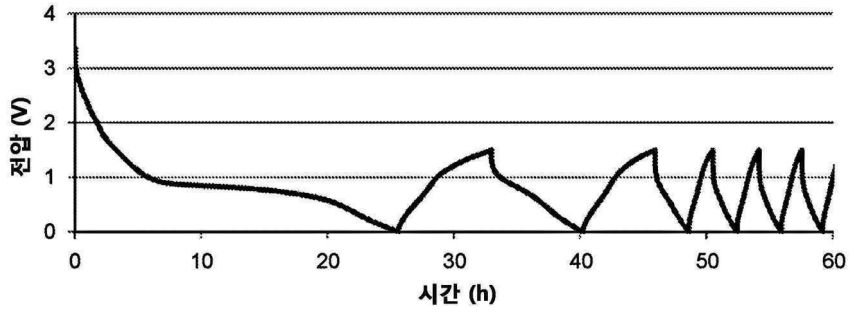
도면34


500
400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
사이클 수

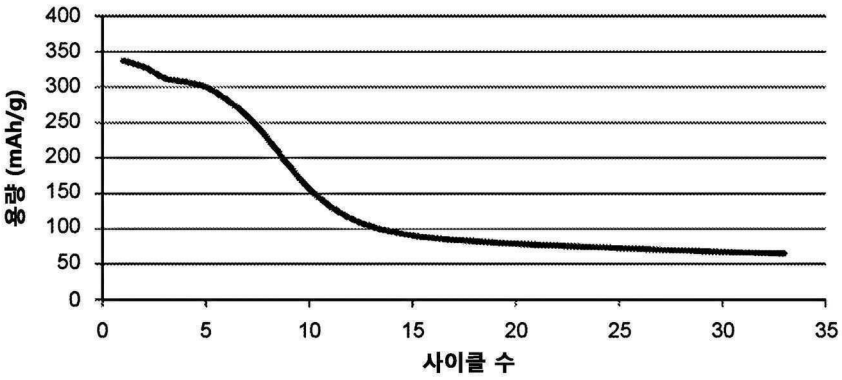

4
3
2
1
0
전압 (V)
5
15
25
35
45
55
65
시간 (h)

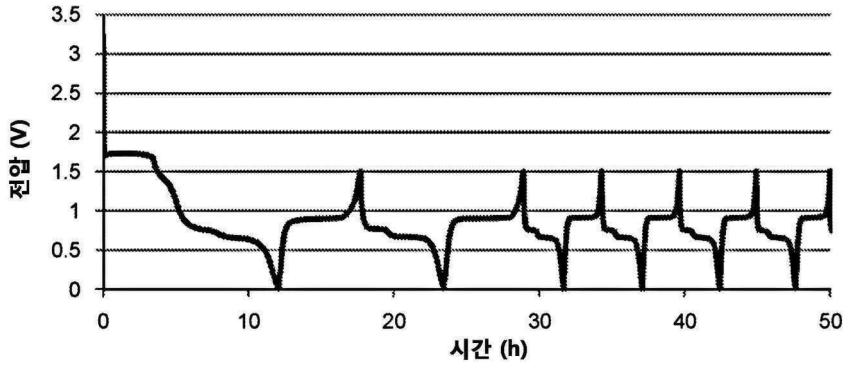
도면35


500
400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
10
20
30
40
50
60
사이클 수

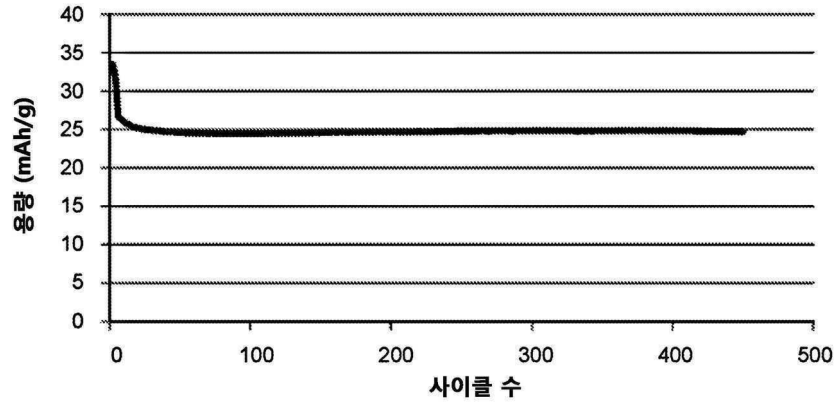

4
3
2
1
0
전압 (V)
0
10
20
30
40
50
60
시간 (h)

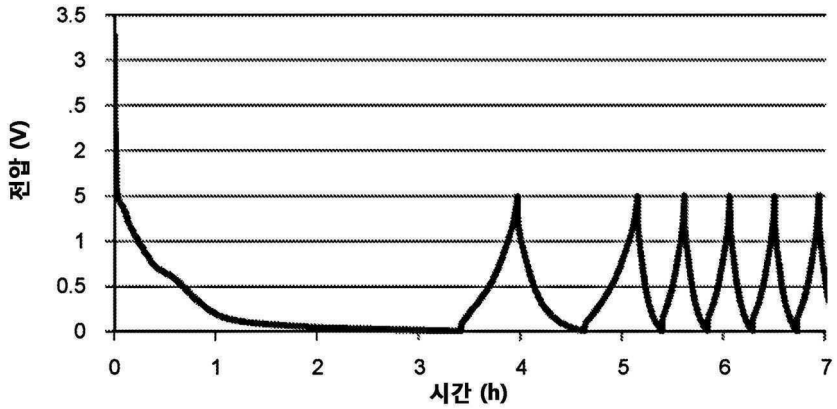
도면36


400
350
300
250
200
150
100
50
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
25
30
35
사이클 수

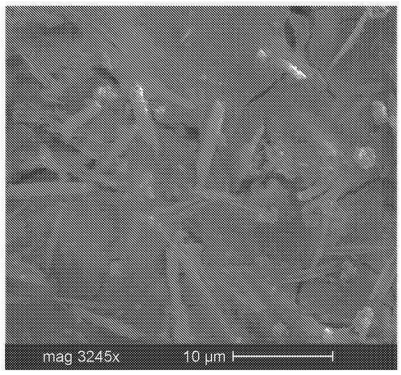

3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
10
20
30
40
50
시간 (h)

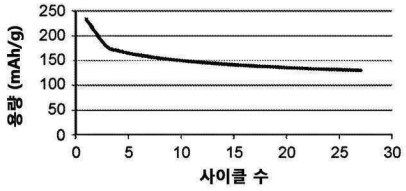
도면37

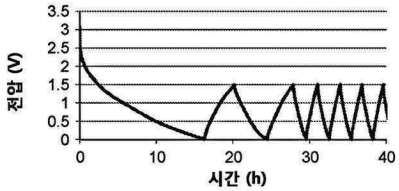

40
35
30
25
20
15
10
5
0
용량 (mAh/g)
0
100
200
300
400
500
사이클 수


3.5
3
.5
2
5
1
0.5
0
전압 (V)
0
1
2
3
4
5
6
7
시간 (h)

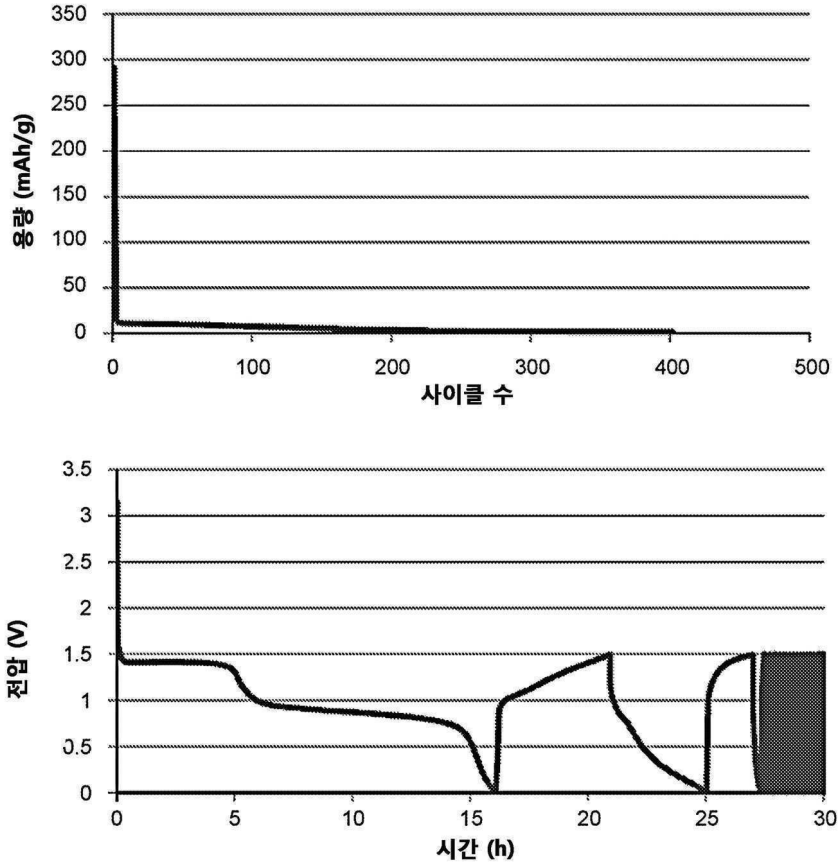
도면38


mag 3245x
10 μm

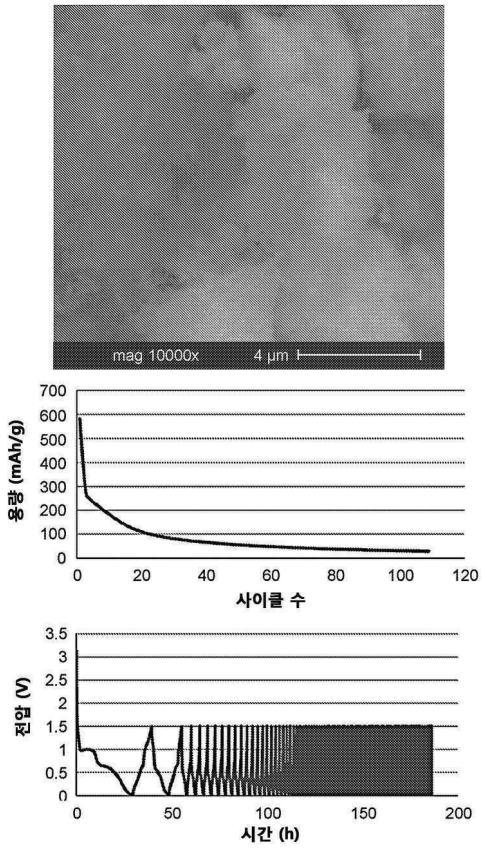

용량 (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
25
30
사이클 수


전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
시간 (h)

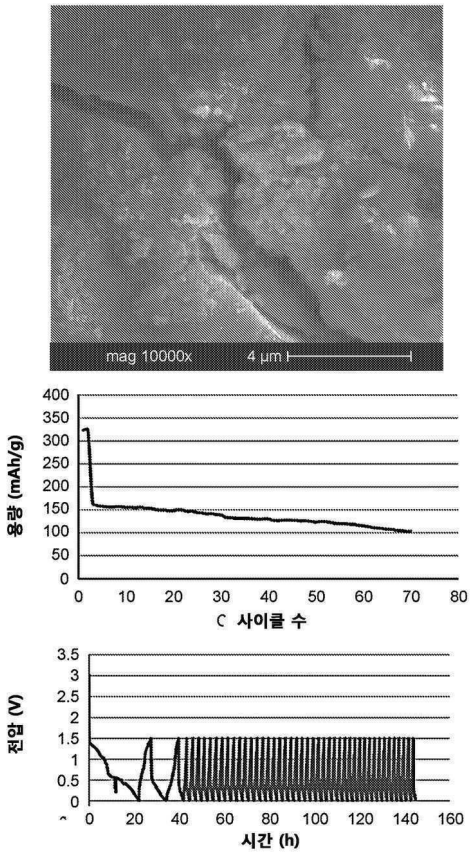
도면39


350
300
250
200
150
100
50
0
용량 (mAh/g)
0
100
200
300
400
500
사이클 수
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
5
10
15
20
25
30
시간 (h)

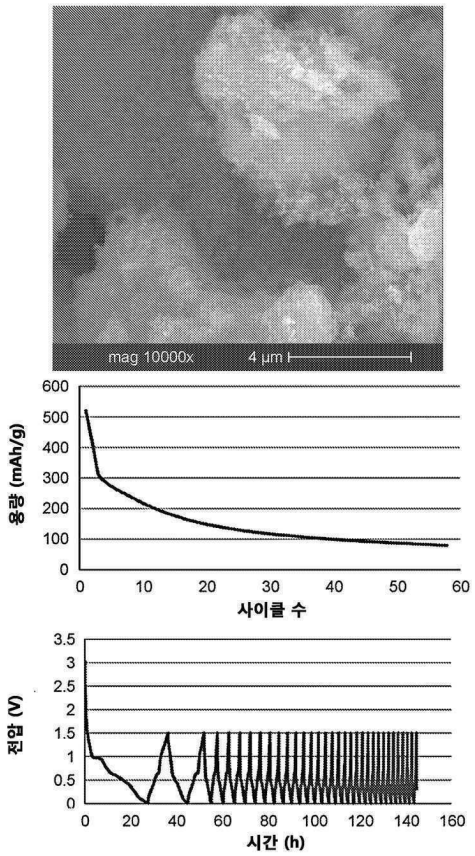
도면40


mag 10000x
4 μm
700
600
500
400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
20
40
60
80
100
120
사이클 수
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
50
100
150
200
시간 (h)

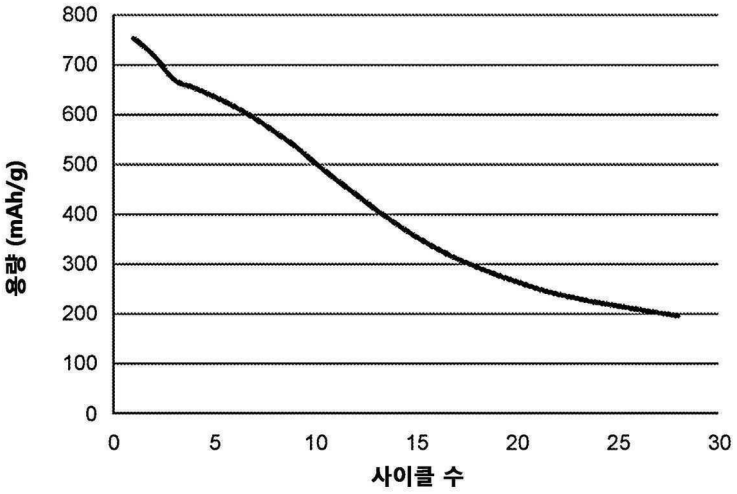
도면41

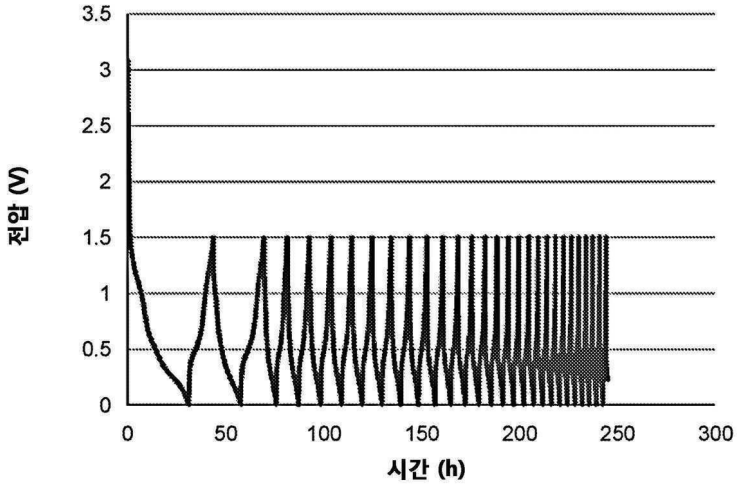

mag 10000x
4 μm
400
350
300
250
200
150
100
50
0
용량 (mAh/g)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
C 사이클 수
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간 (h)

도면42

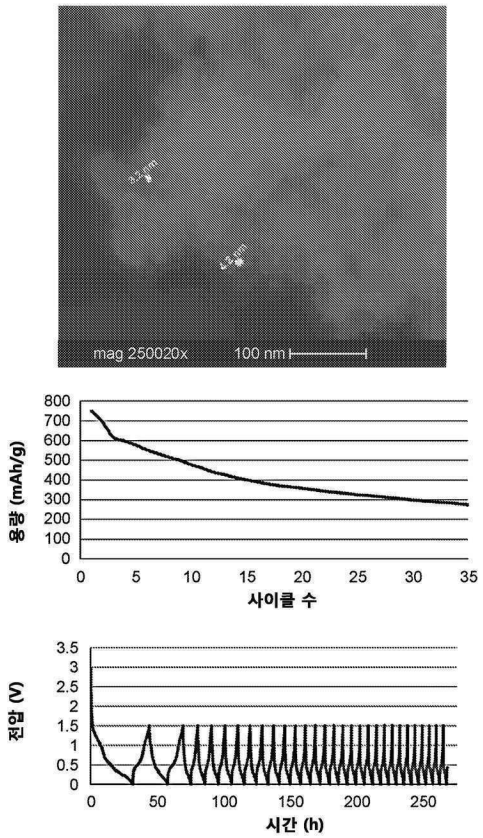

mag 10000x
4 μm
용량 (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간 (h)

도면43

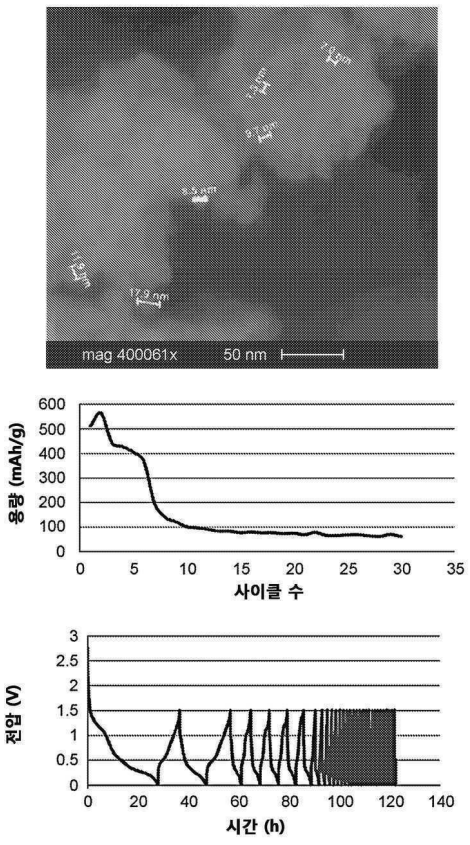

800
700
600
500
400
300
200
100
0
용량 (mAh/g)
0
5
10
15
20
25
30
사이클 수


3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
300
시간 (h)

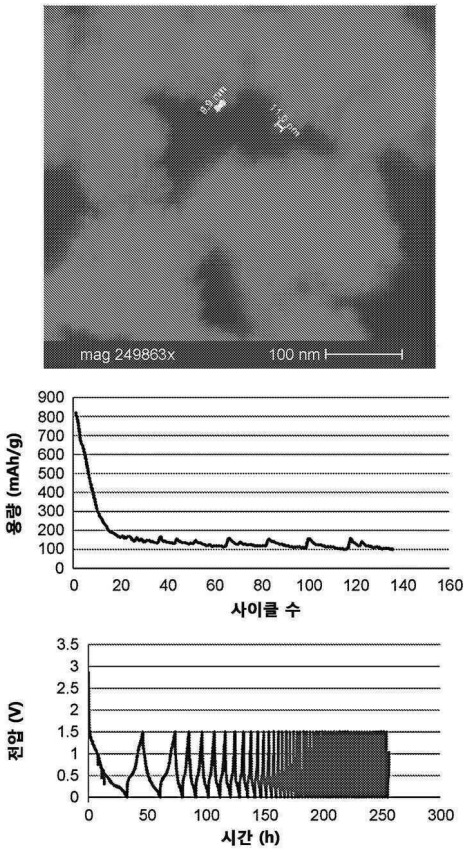
도면44


mag 250020x
100 nm
용량 (mAh/g)
사이클 수
전압 (V)
시간 (h)

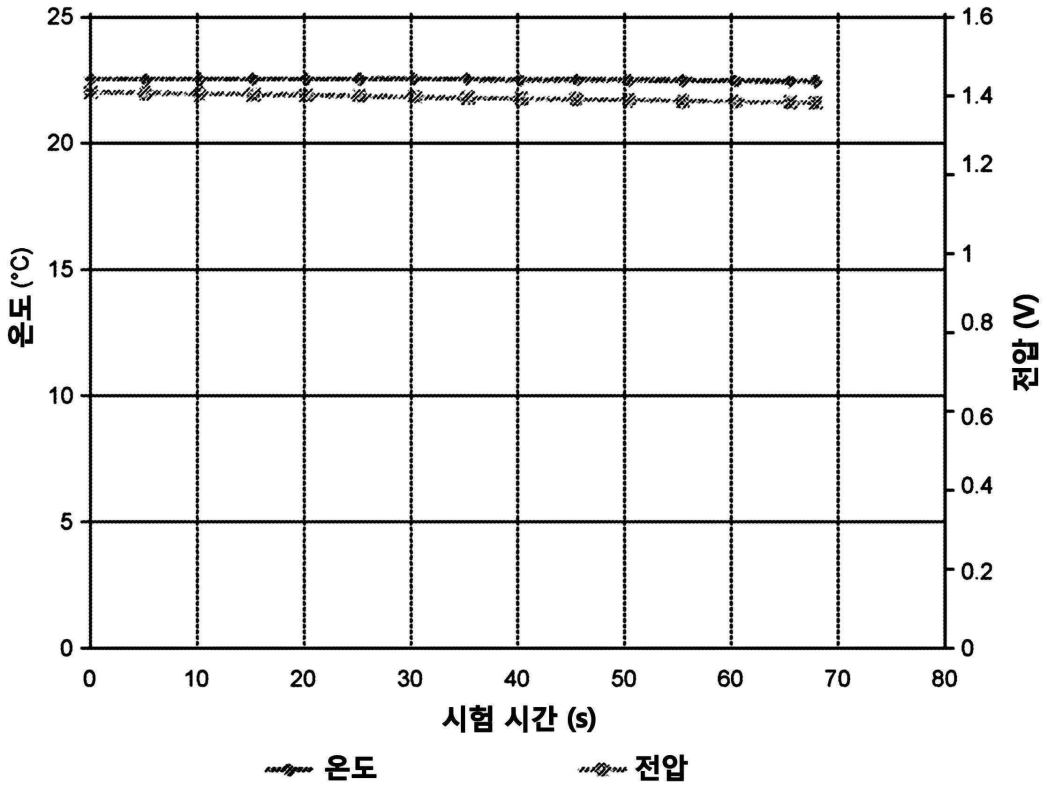
도면45


mag 400061x
50 nm
용량 (mAh/g)
사이클 수
전압 (V)
시간 (h)

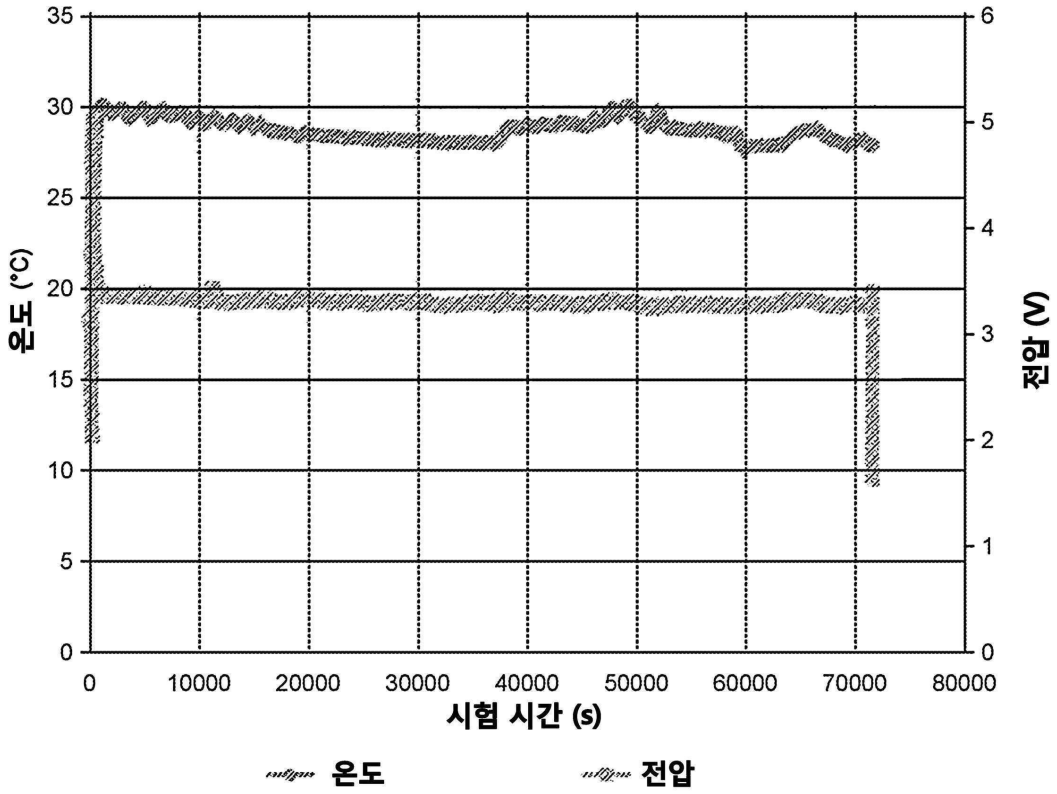
도면46


mag 249863x
100 nm
용량 (mAh/g)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0 20 40 60 80 100 120 140 160
사이클 수
전압 (V)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0 50 100 150 200 250 300
시간 (h)

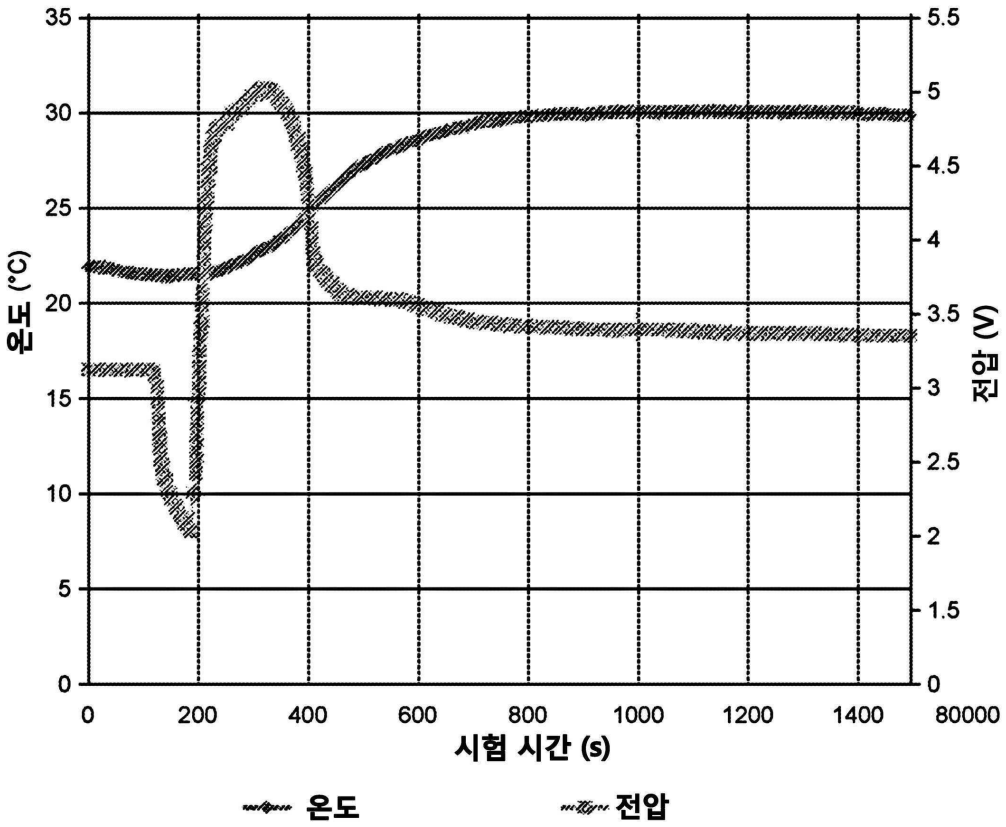
도면47


온도 (°C)
25
20
15
10
5
0
전압 (V)
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80
시험 시간 (s)
온도
전압

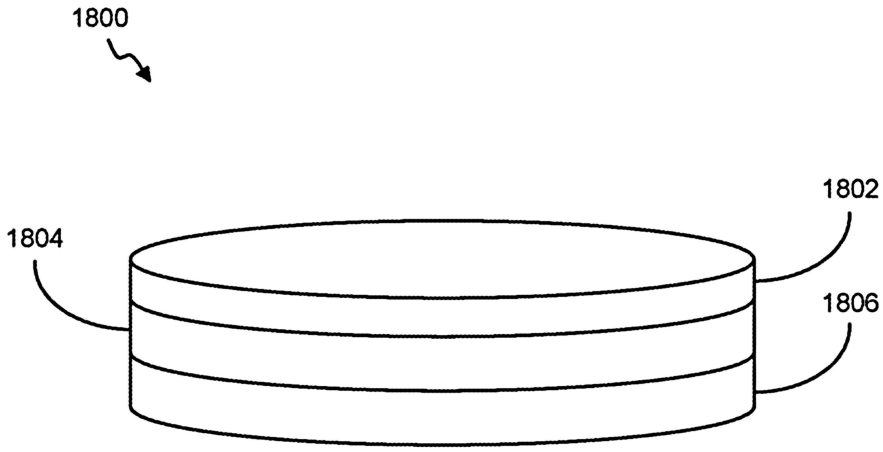
도면48a


35
30
25
20
15
10
5
0
온도 (°C)
6
5
4
3
2
1
0
전압 (V)
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
80000
시험 시간 (s)
온도
전압

도면48b


35
30
25
20
15
10
5
0
온도 (°C)
5.5
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
0
전압 (V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
80000
시험 시간 (s)
온도
전압

도면49



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 100 nm 미만의 입자크기를 가지며,

상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이며,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드 활성 물질.

【변경후】

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 상기 주석 산화물 나노물질은 100 nm 미만의 입자크기를 가지며,

상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이며,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드 활성 물질.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 100 nm 미만의 입자크기를 가지며, 상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이고,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드.

【변경후】

고체 형태의 주석 산화물 나노물질을 포함하고, 상기 주석 산화물 나노물질은 100 nm 미만의 입자크기를 가지며, 상기 주석 산화물 나노물질은 pH < 5를 갖고, 상기 pH는 실온에서 상기 주석 산화물 나노물질이 5 wt%로 물에 현탁되었을 때 측정된 것이며,

상기 주석 산화물 나노물질은 전자-수용 기(electron-withdrawing group)로 표면 관능화된 것이고,

상기 전자-수용 기는 Cl, Br, BO_3, SO_4, PO_4, NO_3, CH_3COO, C_2O_4, $C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, 및 $C_6H_5O_7$ 중 적어도 하나인, 캐소드.