



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0121243
(43) 공개일자 2022년08월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/446 (2021.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) C08L 31/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) C08L 9/02 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/431 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/446 (2021.01)
C08K 3/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7025015
(22) 출원일자(국제) 2020년12월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/066180
(87) 국제공개번호 WO 2021/127542
국제공개일자 2021년06월24일
(30) 우선권주장
62/952,111 2019년12월20일 미국(US)
- (71) 출원인
블루 커런트, 인크.
미국, 캘리포니아 94545, 헤이워드, 트러스트 웨이 3906
(72) 발명자
부르딘스카 조안나
미국, 캘리포니아 94545, 헤이워드, 트러스트 웨이 3906
빌랄루엔가 이론
미국, 캘리포니아 94545, 헤이워드, 트러스트 웨이 3906
우즈식 케빈
미국, 캘리포니아 94545, 헤이워드, 트러스트 웨이 3906
(74) 대리인
강명구

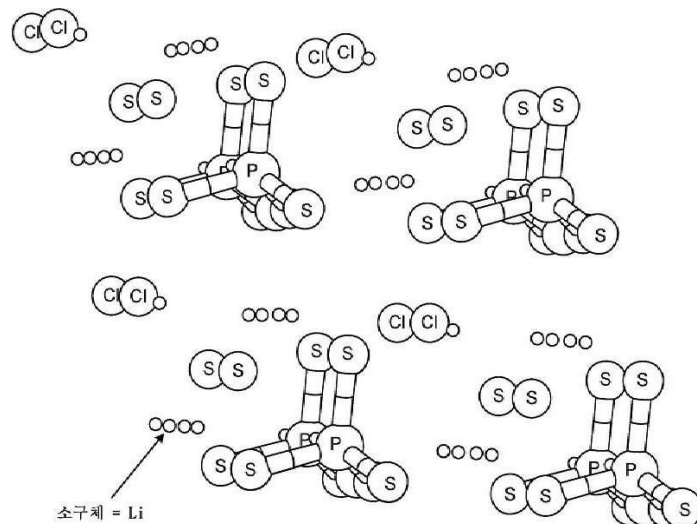
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 발명의 명칭 결합제가 있는 복합 전해질

(57) 요약

전해질 및 전극 조성물을 위한 작용기화된 고분자 결합제가 고분자 뼈대 및 작용기를 갖는 고분자를 포함한다. 일부 구체예에서, 고분자는 비극성 고분자 뼈대 및 고분자의 0.1 내지 5 wt%인 작용기를 포함한다. 일부 구체예에서, 고분자는 극성 뼈대 및 고분자의 0.1 내지 50% 중량 퍼센트인 작용기를 포함한다. 또한 아지로다이트 이온 전도체 및 극성 고분자를 포함하는 전해질 분리막 및 전극을 위한 복합체가 설명된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08L 27/18 (2013.01)

C08L 31/04 (2013.01)

C08L 53/025 (2013.01)

C08L 9/02 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/056 (2022.01)

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/431 (2021.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 복합재:

무기 이온 전도성 아지로다이트-함유 입자; 및

극성 고분자 결합제를 포함하는 유기상.

청구항 2

제1항에 있어서, 복합재는 25 °C에서 $0.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도도를 갖는 복합재.

청구항 3

제1항에 있어서, 복합재는 25 °C에서 $0.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도도를 갖는 복합재.

청구항 4

제1항에 있어서, 복합재는 25 °C에서 $0.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도도를 갖는 복합재.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 이온 전도성 아지로다이트-함유 입자는 복합재의 90wt% 이하인 복합재.

청구항 6

제1항 내지 제4항에 있어서, 무기 이온 전도성 입자는 복합재의 85wt% 이하인 복합재.

청구항 7

제1항 내지 제4항에 있어서, 무기 이온 전도성 입자는 복합재의 80wt% 이하인 복합재.

청구항 8

제1항에 있어서, 복합재는 25 °C에서 $0.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도도를 갖는 복합재.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 복합재는 10% 이상의 파단 신율을 갖는 복합재.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 복합재는 15% 이상의 파단 신율을 갖는 복합재.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 복합재는 20% 이상의 파단 신율을 갖는 복합재.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 결합제는 폴리(비닐아세테이트) 또는 최대 30% 니트릴기를 갖는 니트릴 부타디엔 고무인 복합재.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 결합체는 폴리(아크릴로니트릴-코-스타이렌-코-부타디엔)(ABS), 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트), 폴리(스타이렌-코-아크릴로니트릴)(SAN), 폴리(스타이렌-코-말레산 무수물), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌 글리콜), 폴리(부타디엔-코-아크릴레이트), 폴리(부타디엔-코-아크릴산-코-아크릴로니트릴), 폴리(에틸렌-코-아크릴레이트), 폴리에테르, 디알킬 프탈레이트의 폴리에스테르, 또는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC)인 복합재.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %인 복합재.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. %인 복합재.

청구항 16

제15항에 있어서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성인 복합재.

청구항 17

제16항에 있어서, 개질된 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성인 복합재.

청구항 18

제15항에 있어서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성이고 개질된 제1 고분자는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성인 복합재.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 아지로드ایت는 화학식 $Li_{7-x}PS_{6-x}Hal_x$ ($Hal = Cl, Br, I$, 및 $0 < x < 2$)를 갖는 복합재.

청구항 20

제19항에 있어서, X 는 1 초과인 복합재.

청구항 21

다음을 포함하는 복합재:

무기 이온 전도성 입자; 및

고분자 결합체를 포함하는 유기상, 여기서 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %임.

청구항 22

제22항에 있어서, 제1 고분자는 비극성 고분자이고 작용기는 극성 기인 복합재.

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 이온 전도성 입자는 황화물 유리 입자인 복합재.

청구항 30

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 복합재는 10% 이상의 파단 신율을 갖는 복합재.

청구항 31

다음을 포함하는 슬러리:

용매;

용매에 용해된 고분자 결합제, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %임; 및

이온 전도성 황화물 입자는 용매에 현탁됨.

청구항 32

제31항에 있어서, 용매는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 슬러리.

청구항 33

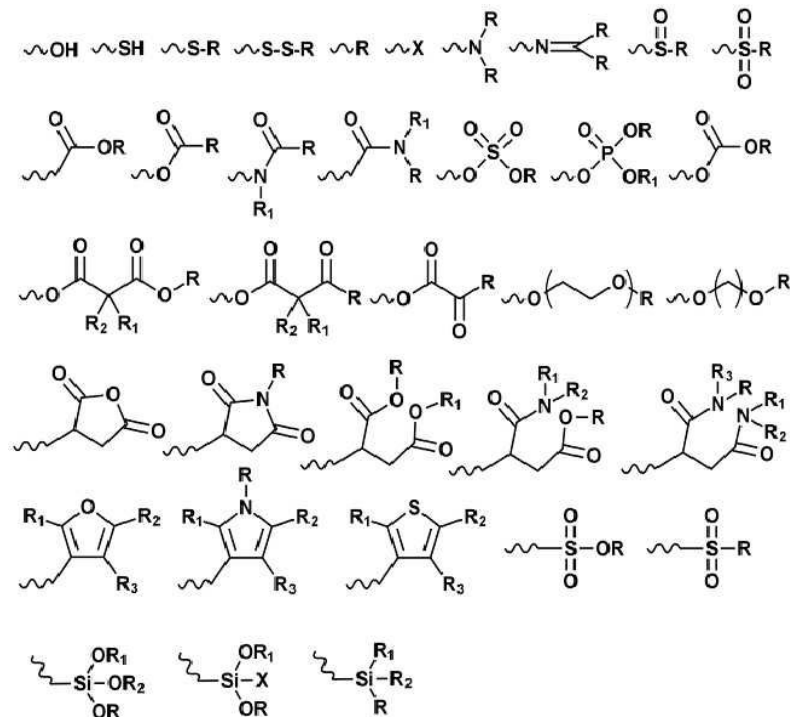
제31항에 있어서, 용매는 할로겐화되고 3.5 초과와 극성 지수를 갖는 슬러리.

청구항 34

제31항에 있어서, 제1 고분자는 비극성 고분자이고 작용기는 극성 기인 슬러리.

청구항 35

제31항에 있어서, 작용기는 다음으로부터 선택되는 슬러리:



여기서 R, R₁, R₂, R₃은 각 경우에 독립적으로 -CN, -H, -OH, Me⁺, -OMe⁺, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알콕시, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 및 임의로 치환된 알키닐로부터 선택되고; X는 각 경우에 독립적으로 -F, -Cl, -Br, 및 -I로부터 선택되고; n은 1 내지 10의 정수임.

청구항 36

제31항에 있어서, 제1 고분자는 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS), 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌(SEPS), 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌 부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 고무, 폴리부타디엔(PBD), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리스타이렌(PS) 중 하나인 슬러리.

청구항 37

제31항에 있어서, 고분자 결합제는 말레산 무수물로 개질된 SEBS(SEBS-gMA)를 포함하는 슬러리.

청구항 38

제31항에 있어서, 고분자 결합제는 푸르푸릴아민으로 개질된 SEBS(SEBS-gFA)를 포함하는 슬러리.

청구항 39

제31항에 있어서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자 및 개질되지 않은 제1 고분자의 혼합물을 포함하는 슬러리.

청구항 40

제31항에 있어서, 용매는 슬러리의 50% wt 이상인 슬러리.

청구항 41

다음을 포함하는 복합재:

무기 이온 전도성 입자; 및

고분자 결합제를 포함하는 유기상, 여기서 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. %임.

청구항 42

제41항에 있어서, 작용기는 제1 고분자의 5 내지 50 wt.%인 복합재.

청구항 43

제41항에 있어서, 개질되지 않은 제1 고분자는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성인 복합재.

청구항 44

제43항에 있어서, 개질된 제1 고분자는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성인 복합재.

청구항 45

제41항에 있어서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성인 복합재.

청구항 46

제45항에 있어서, 개질된 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성인 복합재.

청구항 47

제41항에 있어서, 제1 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)인 복합재.

청구항 48

제41항에 있어서, 고분자 결합제는 스타이렌으로 개질된 PVDF를 포함하는 복합재.

청구항 49

제41항에 있어서, 무기 이온 전도성 입자는 아지로다이트 입자를 포함하는 복합재.

청구항 50

제41항에 있어서, 무기 이온 전도성 입자는 황화물 유리 입자를 포함하는 복합재.

청구항 51

다음을 포함하는 슬러리 조성물:

용매;

용매에 용해된 고분자 결합제, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. % 또는 1 내지 5 wt. %임; 및

이온 전도성 황화물 입자는 용매에 현탁됨.

청구항 52

제51항에 있어서, 개질되지 않은 제1 고분자는 용매에 불용성인 조성물.

청구항 53

제51항 또는 제52항에 있어서, 용매는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 조성물.

청구항 54

제51항 또는 제52항에 있어서, 용매는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 조성물.

청구항 55

제51항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)인 조성물.

청구항 56

제51항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 결합제는 스타이렌으로 개질된 PVDF를 포함하는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] PCT 요청 양식은 본 출원의 일부로 본 명세서와 동시에 제출된다. 본 출원이 동시에 제출된 PCT 요청 양식에서 확인된 바와 같이 이익 또는 우선권을 주장하는 각 출원은 그 전체가 모든 목적을 위해 참고로 포함된다.

[0002] 배경

[0003] 고체 상태 전해질은 일차 및 이차 배터리용 액체 전해질에 비해 다양한 장점을 나타낸다. 예를 들어, 리튬 이온 이차 배터리에서, 무기 고체 상태 전해질은 종래의 액체 유기 전해질보다 덜 인화성일 수 있다. 고체 상태 전해질은 또한 덴드라이트 형성에 저항함으로써 리튬 금속 전극의 사용을 용이하게 할 수 있다. 고체 상태 전해질은 또한 다양한 조건에서 높은 에너지 밀도, 우수한 사이클링 안정성 및 전기화학적 안정성의 이점을 나타낼 수 있다. 그러나, 고체 상태 전해질의 대규모 상업화에는 다양한 과제가 있다. 한 가지 과제는 전해질과 전극 사이의 접촉을 유지하는 것이다. 예를 들어, 무기 황화물 유리 및 세라믹과 같은 무기 재료는 실온에서 높은 이온 전도도(10⁻⁴ S/cm 이상)를 갖지만, 배터리 사이클링 동안 전극에 대한 불량한 접촉으로 인해 효율적인 전해질 역할을 하지 않는다. 또 다른 과제는 유리 및 세라믹 고체 상태 전도체가 대규모로 조밀한 얇은 필름으로 가공되기에는 지나치게 취성이라는 것이다. 이는 지나치게 두꺼운 필름으로 인한 높은 벌크 전해질 저항뿐만 아니라, 덴드라이트 침투를 허용하는 공극의 존재로 인한 덴드라이트 형성을 야기할 수 있다. 상대적으로 연성인 황화물 유리의 기계적 특성이라도 유리를 조밀한 얇은 필름으로 가공하기에 적합하지 않다. 고체 고분자 결합제의 첨가

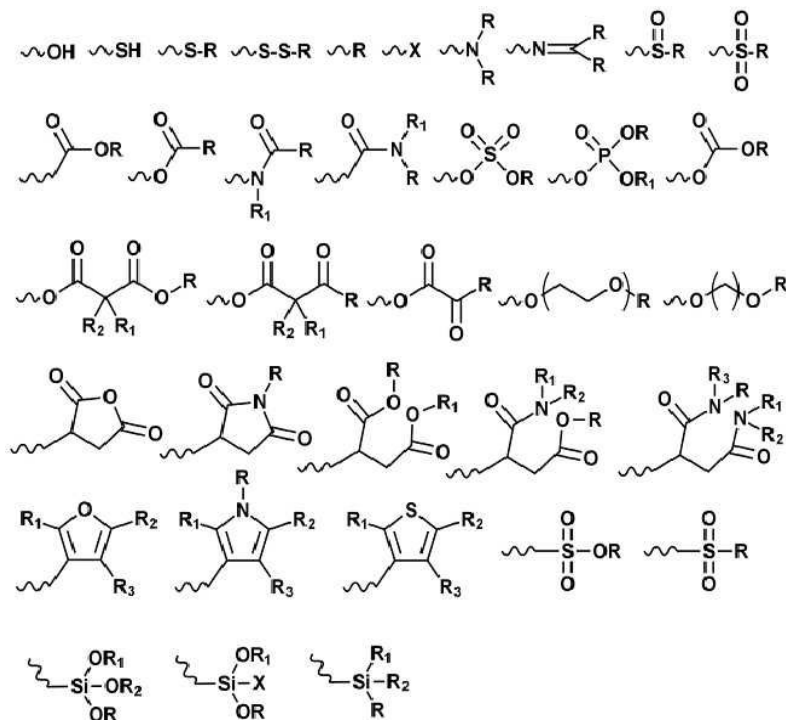
와 같은 접착력을 향상시키는 기술은 이온 전도도를 감소시키는 경향이 있으므로, 이온 전도도를 희생하지 않고 이러한 기계적 특성을 개선하는 것은 특히 어려운 일이다. 1 wt%만큼 적은 결합제를 도입해도 한 자릿수 이상의 전도도 감소를 관찰하는 것은 드문 일이 아니다. 고체 상태 고분자 전해질 시스템은 접착 및 박막 형성을 용이하게 하는 개선된 기계적 특성을 가질 수 있지만, 실온에서 낮은 이온 전도도 또는 불량한 기계적 강도를 갖는다.

[0004] 실온에서 높은 이온 전도도를 가지며 이온 전도도를 희생하지 않고 얇은 조밀한 필름으로 가공되기에 충분히 순응성인 재료가 고체 상태 배터리의 대규모 생산 및 상업화를 위해 필요하다.

발명의 내용

[0005] 요약

[0006] 본 개시내용의 한 양태는 다음을 포함하는 복합체에 관한 것이다: 무기 이온 전도성 입자; 및 고분자 결합제를 포함하는 유기상, 여기서 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %이다. 일부 구체예에서, 제1 고분자는 비극성 고분자이고 작용기는 극성 기이다. 일부 구체예에서, 작용기는 다음으로부터 선택된다:



[0007]

[0008] 여기서 R, R₁, R₂, R₃은 각 경우에 독립적으로 -CN, -H, -OH, Me⁺, -OMe⁺, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알콕시, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 및 임의로 치환된 알킬닐로부터 선택되고; X는 각 경우에 독립적으로 -F, -Cl, -Br, 및 -I로부터 선택되고; n은 1 내지 10의 정수이다.

[0009] 일부 구체예에서, 제1 고분자는 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS), 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌(SEPS), 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌 부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 고무, 폴리부타디엔(PBD), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리스타이렌(PS) 중 하나이다.

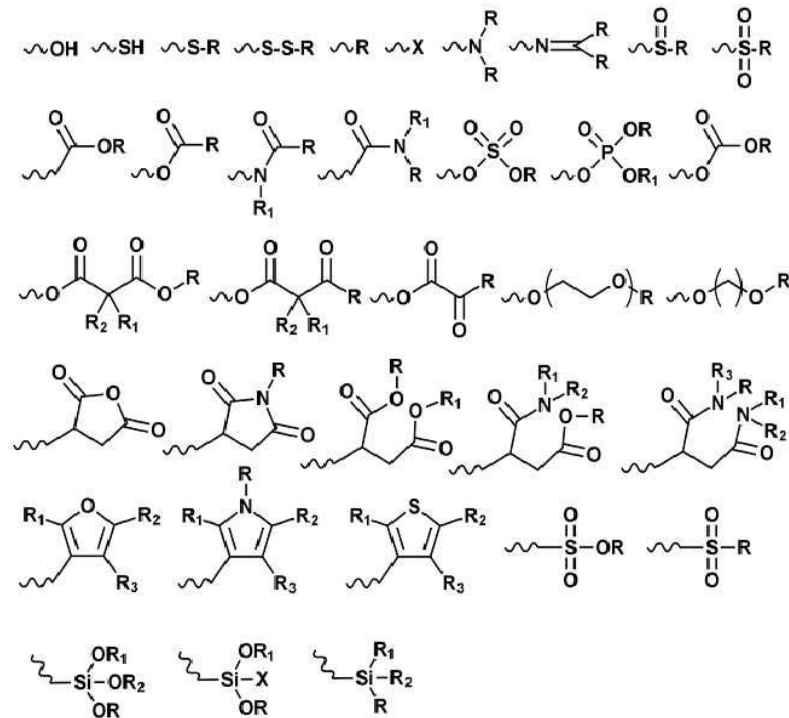
[0010] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 말레산 무수물로 개질된 SEBS(SEBS-gMA)를 포함한다. 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 푸르푸릴아민으로 개질된 SEBS(SEBS-gFA)를 포함한다.

[0011] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자 및 개질되지 않은 제1 고분자의 혼합물을 포함한다.

[0012] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다음을 포함하는 슬러리에 관한 것이다: 용매; 용매에 용해된 고분자 결합제, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %임; 및 용매에

현탁된 이온 전도성 황화물 입자.

[0013] 일부 구체예에서, 용매는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는다. 일부 구체예에서, 용매는 할로겐화되고 3.5 초과와 극성 지수를 갖는다. 일부 구체예에서, 제1 고분자는 비극성 고분자이고 작용기는 극성 기이다. 일부 구체예에서, 작용기는 다음으로부터 선택된다:



[0014]

[0015] 여기서 R, R₁, R₂, R₃은 각 경우에 독립적으로 -CN, -H, -OH, Me⁺, -OMe⁺, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알콕시, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 및 임의로 치환된 알킬닐로부터 선택되고; X는 각 경우에 독립적으로 -F, -Cl, -Br, 및 -I로부터 선택되고; n은 1 내지 10의 정수이다.

[0016] 일부 구체예에서, 제1 고분자는 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS), 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌(SEPS), 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌 부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 고무, 폴리부타디엔(PBD), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리스타이렌(PS) 중 하나이다. 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 말레산 무수물로 개질된 SEBS(SEBS-gMA)를 포함한다. 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 푸르푸릴아민으로 개질된 SEBS(SEBS-gFA)를 포함한다.

[0017] 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자 및 개질되지 않은 제1 고분자의 혼합물을 포함한다.

[0018] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다음을 포함하는 복합체에 관한 것이다: 무기 이온 전도성 입자; 및 고분자 결합체를 포함하는 유기상, 여기서 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. %이다. 일부 구체예에서, 작용기는 제1 고분자의 5 내지 50 wt. %이다.

[0019] 일부 구체예에서, 개질되지 않은 제1 고분자는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성이다. 일부 이러한 구체예에서, 개질된 제1 고분자는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성이다. 일부 구체예에서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성이다. 일부 이러한 구체예에서, 개질된 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성이다. 일부 구체예에서, 제1 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)이다. 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 스타이렌으로 개질된 PVDF를 포함한다.

[0020] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다음을 포함하는 슬러리 조성물에 관한 것이다: 용매; 용매에 용해된 고분자 결합체, 고분자 결합체는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. % 또는 1 내지 5 wt. %임; 및 용매에 현탁된 이온 전도성 황화물 입자. 일부 구체예에서, 개질되지 않은 제1 고분자는 용매에 불용성이다. 일부 이러한 구체예에서, 용매는 4.5 미만의 극성 지수를 갖는다. 일부 이러한 구체예에서, 용매는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는다. 일부 구체예에서, 제1 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)

이다. 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 스타이렌으로 개질된 PVDF를 포함한다.

- [0021] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다음을 포함하는 복합재에 관한 것이다: 무기 이온 전도성 아지로다이트-함유 입자; 및 극성 고분자 결합제를 포함하는 유기상.
- [0022] 일부 구체예에서, 복합재는 25 °C에서 $0.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, 25 °C에서 $0.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, 또는 25 °C에서 $0.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 갖는다. 일부 이러한 구체예에서, 무기 이온 전도성 아지로다이트-함유 입자는 복합재의 90wt%, 85wt%, 또는 80wt% 이하이다. 일부 구체예에서, 복합재는 25 °C에서 $0.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, 25 °C에서 $0.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, 또는 25 °C에서 $0.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 갖는다. 일부 이러한 구체예에서, 복합재는 10%, 15%, 또는 20% 이상의 파단 신율을 갖는다.
- [0023] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 폴리(비닐아세테이트) 또는 최대 30% 니트릴 기를 갖는 니트릴 부타디엔 고무이다.
- [0024] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 폴리(아크릴로니트릴-코-스타이렌-코-부타디엔)(ABS), 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트), 폴리(스타이렌-코-아크릴로니트릴)(SAN), 폴리(스타이렌-코-말레산 무수물), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌 글리콜), 폴리(부타디엔-코-아크릴레이트), 폴리(부타디엔-코-아크릴산-코-아크릴로니트릴), 폴리(에틸렌-코-아크릴레이트), 폴리에테르, 디알킬 프탈레이트의 폴리에스테르, 또는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC)이다.
- [0025] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %이다.
- [0026] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. %이다. 일부 이러한 구체예에서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성이다. 일부 구체예에서, 개질된 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성이다.
- [0027] 일부 구체예에서, 아지로다이트는 화학식 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 및 $0 < x < 2$)를 갖는다. 일부 이러한 구체예에서, X 는 1보다 크다.
- [0028] 본 개시내용의 또 다른 양태는 다음을 포함하는 복합재에 관한 것이다: 무기 이온 전도성 아지로다이트-함유 입자; 및 극성 고분자 결합제를 포함하는 유기상. 일부 구체예에서, 극성 고분자 결합제는 폴리(비닐아세테이트) 또는 최대 30% 니트릴 기를 갖는 니트릴 부타디엔 고무이다.
- [0029] 일부 구체예에서, 폴리(아크릴로니트릴-코-스타이렌-코-부타디엔)(ABS), 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트), 폴리(스타이렌-코-아크릴로니트릴)(SAN), 폴리(스타이렌-코-말레산 무수물), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌 글리콜), 폴리(부타디엔-코-아크릴레이트), 폴리(부타디엔-코-아크릴산-코-아크릴로니트릴), 폴리(에틸렌-코-아크릴레이트), 폴리에테르, 디알킬 프탈레이트의 폴리에스테르, 또는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC)이다.
- [0030] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 5 wt. %이다.
- [0031] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 작용기로 개질된 제1 고분자를 포함하고, 작용기는 제1 고분자의 0.1 내지 50 wt. %이다.
- [0032] 일부 이러한 구체예에서, 개질되지 않은 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 불용성이다. 일부 이러한 구체예에서, 개질된 제1 고분자는 3.5 미만의 극성 지수를 갖는 용매에 가용성이다.
- [0033] 이들 및 다른 양태가 아래에 추가로 설명된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1A-1C는 다양한 구체예에 따른 전지의 개략적인 예를 나타낸다.
도 2는 입방 아지로다이트 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 결정 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 상세한 설명

[0036] 이온 전도성 무기상 및 유기상을 갖는 이온 전도성 복합 전해질이 본원에 제공된다. 복합체는 우수한 전기화학적 안정성 및 실온 전도도를 갖는 단일 이온 전도체이다. 유기상은 모든 고체 상태 배터리에서 가공 및 혼입을 가능하게 하는 충분한 기계적 특성을 제공하는 고분자 결합체를 포함한다. 복합 전해질은 또한 작동 중 상당한 응력에 노출되는 유연성 전자장치와 같은 장치에 필요할 수 있는 높은 탄성, 굽힘성 및 기계적 강도를 제공할 수 있다.

[0037] 고체 상태 조성물의 특정 성분(예를 들어, 고분자량 고분자 결합체)과 관련하여 용어 "수평균 분자량" 또는 "Mn"은 g/mol의 단위로 표시되는 성분의 모든 분자의 통계적 평균 분자량을 지칭한다. 수평균 분자량은 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피(여기서 Mn은 굴절률, 자외선 또는 기타 검출기와 같은 온라인 검출 시스템을 기반으로 하는 공지된 표준에 기초하여 계산될 수 있음), 점도측정법, 질량 분석법 또는 총괄성 방법(예를 들어, 증기압 삼투압측정법, 말단기 결정 또는 양성자 NMR)과 같은 당업계에 공지된 기술에 의해 결정될 수 있다. 수평균 분자량은 하기 식에 의해 정의되고,

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

[0038] 여기서 Mi는 분자의 분자량이고 Ni는 해당 분자량의 분자 수이다. 하기 설명에서, 특정 고분자의 분자량에 대한 언급은 수평균 분자량을 지칭한다.

[0040] 단독으로 또는 다른 기의 일부로서 본원에서 사용된 용어 "알킬"은 임의의 수의 탄소 원자를 포함하고 주쇄에 이중 또는 삼중 결합을 포함하지 않는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소를 지칭한다. 본원에서 사용된 "저급 알킬"은 알킬의 부분집합이며 1 내지 6 개의 탄소 원자를 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭한다. 용어 "알킬" 및 "저급 알킬"은 달리 지시되지 않으면 치환 및 비치환 알킬 또는 저급 알킬을 모두 포함한다. 저급 알킬의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸 등을 포함한다.

[0041] 알킬 기는 또한 치환되거나 비치환될 수 있다. 예를 들어, 알킬 기는 다음으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나, 둘, 셋, 또는 두 개 이상의 탄소의 알킬 기의 경우에 넷의 치환기로 치환될 수 있다: (1) C₁₋₆ 알콕시(예를 들어, -O-Ak, 여기서 Ak는 임의로 치환된 C₁₋₆ 알킬); (2) C₁₋₆ 알킬설퍼닐(예를 들어, -S(O)-Ak, 여기서 Ak는 임의로 치환된 C₁₋₆ 알킬); (3) C₁₋₆ 알킬설포닐(예를 들어, -SO₂-Ak, 여기서 Ak는 임의로 치환된 C₁₋₆ 알킬); (4) 아미노(예를 들어, -NR^{N1}R^{N2}, 여기서 R^{N1} 및 R^{N2} 각각은 독립적으로 H 또는 임의로 치환된 알킬, 또는 R^{N1} 및 R^{N2}는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 헤테로사이클릴 기를 형성함); (5) 아릴; (6) 아릴알콕시(예를 들어, -O-L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴); (7) 아릴로일(예를 들어, -C(O)-Ar, 여기서 Ar은 임의로 치환된 아릴); (8) 아지도(예를 들어, -N=N-); (9) 시아노(예를 들어, -CN); (10) 카르복시알데하이드(예를 들어, -C(O)H); (11) C₃₋₈ 사이클로알킬(예를 들어, 1가 포화 또는 불포화 비방향족 환형 C₃₋₈ 탄화수소 기); (12) 할로(예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I); (13) 헤테로사이클릴(예를 들어, 5-, 6- 또는 7-원 고리, 달리 명시되지 않는 한, 하나, 둘, 셋 또는 넷의 질소, 산소, 인, 황, 또는 할로와 같은 비탄소 헤테로원자를 포함함); (14) 헤테로사이클릴옥시(예를 들어, -O-Het, 여기서 Het는 본원에 기재된 헤테로사이클릴); (15) 헤테로사이클릴로일(예를 들어, -C(O)-Het, 여기서 Het는 본원에 기재된 헤테로사이클릴); (16) 하이드록실(예를 들어, -OH); (17) N-보호된 아미도; (18) 니트로(예를 들어, -NO₂); (19) 옥소(예를 들어, =O); (20) C₃₋₈ 스피로사이클릴(예를 들어, 알킬렌 또는 헤테로알킬렌 디라디칼, 이의 양 말단은 모 그룹의 동일한 탄소 원자에 결합됨); (21) C₁₋₆ 티오알콕시(예를 들어, -S-Ak, 여기서 Ak는 임의로 치환된 C₁₋₆ 알킬); (22) 티올(예를 들어, -SH); (23) -CO₂R^A, 여기서 R^A는 (a) 수소, (b) C₁₋₆ 알킬, (c) C₄₋₁₈ 아릴, 및 (d) (C₄₋₁₈ 아릴) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, -L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴)로 이루어진 군으로부터 선택됨; (24) -C(O)NR^BR^C, 여기서 R^B 및 R^C 각각은 (a) 수소, (b) C₁₋₆ 알킬, (c) C₄₋₁₈ 아릴, 및 (d) (C₄₋₁₈ 아릴) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, -L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨; (25) -SO₂R^D, 여기서 R^D는 (a) C₁₋₆

알킬, (b) C₄₋₁₈ 아릴, 및 (c) (C₄₋₁₈ 아릴) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, -L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴)로 이루어진 군으로부터 선택됨; (26) -SO₂NR^ER^F, 여기서 R^E 및 R^F 각각은 (a) 수소, (b) C₁₋₆ 알킬, (c) C₄₋₁₈ 아릴, 및 (d) (C₄₋₁₈ 아릴) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, -L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨; 및 (27) -NR^GR^H, 여기서 R^G 및 R^H 각각은 (a) 수소, (b) N-보호기, (c) C₁₋₆ 알킬, (d) C₂₋₆ 알케닐(예를 들어, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 알킬), (e) C₂₋₆ 알키닐(예를 들어, 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 임의로 치환된 알킬), (f) C₄₋₁₈ 아릴, (g) (C₄₋₁₈ 아릴) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, L-Ar, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Ar은 임의로 치환된 아릴), (h) C₃₋₈ 사이클로알킬, 및 (i) (C₃₋₈ 사이클로알킬) C₁₋₆ 알킬(예를 들어, -L-Cy, 여기서 L은 임의로 치환된 알킬 기의 2가 형태이고 Cy는 본원에 기재된 임의로 치환된 사이클로알킬)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨, 여기서 한 구체예에서 카르보닐 기 또는 설포닐 기를 통해 두 개의 기가 질소 원자에 결합되지 않음. 알킬 기는 하나 이상의 치환기(예를 들어, 하나 이상의 할로 또는 알콕시)로 치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬 기일 수 있다. 일부 구체예에서, 치환되지 않은 알킬 기는 C₁₋₃, C₁₋₆, C₁₋₁₂, C₁₋₁₆, C₁₋₁₈, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₂₄ 알킬 기이다.

[0042] "알케닐"은 하나 이상의 이중 결합을 갖는 임의로 치환된 C₂₋₂₄ 알킬 기를 의미한다. 알케닐 기는 환형(예를 들어, C₃₋₂₄ 사이클로알케닐) 또는 비환형일 수 있다. 알케닐 기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알케닐 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 치환되지 않은 알케닐 기는 C₂₋₆, C₂₋₁₂, C₂₋₁₆, C₂₋₁₈, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₂₄ 알케닐 기이다.

[0043] "알키닐"은 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 임의로 치환된 C₂₋₂₄ 알킬 기를 의미한다. 알키닐 기는 환형 또는 비환형일 수 있고 에티닐, 1-프로피닐 등으로 예시된다. 알키닐 기는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알키닐 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 치환되지 않은 알키닐 기는 C₂₋₆, C₂₋₁₂, C₂₋₁₆, C₂₋₁₈, C₂₋₂₀, 또는 C₂₋₂₄ 알키닐 기이다.

[0044] "알콕시"는 -OR을 의미하고, 여기서 R은 본원에 기재된 바와 같은 임의로 치환된 알킬 기이다. 예시적인 알콕시 기는 메톡시, 에톡시, 부톡시, 트리할로알콕시, 예컨대 트리플루오로메톡시 등을 포함한다. 알콕시 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 알콕시 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 예시적인 치환되지 않은 알콕시 기는 C₁₋₃, C₁₋₆, C₁₋₁₂, C₁₋₁₆, C₁₋₁₈, C₁₋₂₀, 또는 C₁₋₂₄ 알콕시 기를 포함한다.

[0045] 본원에서 사용된 용어 "아릴"은 단환 및 이환 방향족 기를 포함하는 기를 지칭한다. 예는 인다닐, 테트라하이드로나프틸, 플루오레닐 등과 같은 접합 벤조-C₄₋₈ 사이클로알킬 라디칼(예를 들어, 본원에 정의된 것)을 포함하여, 페닐, 벤질, 안트라세닐, 안트릴, 벤조사이클로부테닐, 벤조사이클로옥테닐, 비페닐릴, 크리세닐, 디하이드로인덴일, 플루오란테닐, 인다세닐, 인데닐, 나프틸, 페난트릴, 페녹시벤질, 피세닐, 피레닐, 터페닐 등을 포함한다. 용어 아릴은 또한 방향족 기의 고리 내에 혼입된 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 방향족 기를 포함하는 기로 정의되는 헤테로아릴을 포함한다. 헤테로원자의 예는 질소, 산소, 황 및 인을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 마찬가지로, 용어 아릴에 또한 포함되는 용어 비헤테로아릴은 헤테로원자를 포함하지 않는 방향족 기를 포함하는 기를 정의한다. 아릴 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 아릴 기는 알킬에 대해 본원에 기재된 것과 같은 하나, 둘, 셋, 넷 또는 다섯의 치환기로 치환될 수 있다. 특정 구체예에서, 치환되지 않은 아릴 기는 C₄₋₁₈, C₄₋₁₄, C₄₋₁₂, C₄₋₁₀, C₆₋₁₈, C₆₋₁₄, C₆₋₁₂, 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기이다.

[0046] "헤테로사이클릴"은 달리 명시되지 않는 한 (예를 들어, 질소, 산소, 인, 황, 셀레늄 또는 할로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된) 하나, 둘, 셋 또는 넷의 비탄소 헤테로원자를 포함하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-원 고리(예를 들어, 5-, 6- 또는 7-원 고리)를 의미한다. 3-원 고리는 영 내지 하나의 이중 결합을 갖고, 4- 및 5-원 고리는 영 내지 둘의 이중 결합을 갖고, 6- 및 7-원 고리는 영 내지 셋의 이중 결합을 갖는다. 용어 "헤테로사이클릴"은 또한 이환, 삼환 및 사환 기를 포함하고 여기서 상기 헤테로사이클릭 고리 중 임의의 것이 아릴 고리, 사이클로헥산 고리, 사이클로헥센 고리, 사이클로펜탄 고리, 사이클로펜텐 고리, 및 또 다른 단환 헤테로사이클릭 고리, 예컨대 인돌릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 테트라하이드로퀴놀릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐 등으로 이루어

진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나, 둘 또는 셋의 고리에 접합된다. 헤테로사이클릭은 아크리디닐, 아테닐, 알록사지닐, 아자아다만타닐, 아자벤즈이미다졸릴, 아자비사이클로노닐, 아자사이클로헵틸, 아자사이클로옥틸, 아자사이클로노닐, 아자하이폭산티닐, 아자인다졸릴, 아자인돌릴, 아제시닐, 아제파닐, 아제피닐, 아제티디닐, 아제틸, 아지리디닐, 아지리닐, 아조카닐, 아조시닐, 아조나닐, 벤즈이미다졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤조디아제피닐, 벤조디아조시닐, 벤조디아이드로푸릴, 벤조디옥세피닐, 벤조디옥시닐, 벤조디옥사닐, 벤조디옥소시닐, 벤조디옥솔릴, 벤조디티에피닐, 벤조디티이닐, 벤조디옥소시닐, 벤조푸라닐, 벤조페나지닐, 벤조피라노닐, 벤조피라닐, 벤조피레닐, 벤조피로닐, 벤조퀴놀리닐, 벤조퀴놀리지닐, 벤조티아디아제피닐, 벤조티아디아졸릴, 벤조티아제피닐, 벤조티아조시닐, 벤조티아졸릴, 벤조티에닐, 벤조티오페닐, 벤조티아지노닐, 벤조티아지닐, 벤조티오피라닐, 벤조티오피로닐, 벤조트리아제피닐, 벤조트리아지노닐, 벤조트리아지닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사티이닐, 벤조트리옥세피닐, 벤조사디아제피닐, 벤조사티아제피닐, 벤조사티에피닐, 벤조사티오시닐, 벤조사제피닐, 벤조사지닐, 벤조사조시닐, 벤조사줄리노닐, 벤조사줄리닐, 벤조사줄릴, 벤질설타릴 벤질설타릴, 비피라지닐, 비피리디닐, 카르바졸릴(예를 들어, 4H-카르바졸릴), 카르볼리닐(예를 들어, β -카르볼리닐), 크로마노닐, 크로마닐, 크로메닐, 신놀리닐, 쿠마리닐, 시티디닐, 시토시닐, 데카하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 디아자비사이클로옥틸, 디아제틸, 디아지리딘티오닐, 디아지리디노닐, 디아지리디닐, 디아지리닐, 디벤즈이소퀴놀리닐, 디벤조아크리디닐, 디벤조카르바카르바졸릴, 디벤조푸라닐, 디벤조페나지닐, 디벤조피라노닐, 디벤조피로닐(잔토닐), 디벤조퀴놀살리닐, 디벤조티아제피닐, 디벤조티에피닐, 디벤조티오페닐, 디벤조세피닐, 디하이드로아제피닐, 디하이드로아제틸, 디하이드로푸라닐, 디하이드로푸릴, 디하이드로이소퀴놀리닐, 디하이드로피라닐, 디하이드로피리디닐, 디하이드로피리딜, 디하이드로퀴놀리닐, 디하이드로티에닐, 디하이드로인돌릴, 디옥사닐, 디옥사지닐, 디옥신돌릴, 디옥시라닐, 디옥세닐, 디옥시닐, 디옥소벤조푸라닐, 디옥솔릴, 디옥소테트라하이드로푸라닐, 디옥소티오모르폴리닐, 디티아닐, 디티아졸릴, 디티에닐, 디티이닐, 푸라닐, 푸라자닐, 푸로일, 푸릴, 구아니닐, 호모피페라지닐, 호모피페리디닐, 하이폭산티닐, 하이단토이닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 이미다졸릴, 인다졸릴(예를 들어, 1H-인다졸릴), 인돌레닐, 인돌리닐, 인돌리지닐, 인돌릴(예를 들어, 1H-인돌릴 또는 3H-인돌릴), 이사티닐, 이사틸, 이소벤조푸라닐, 이소크로마닐, 이소크로메닐, 이소인다조일, 이소인돌리닐, 이소인돌릴, 이소피라졸로닐, 이소피라졸릴, 이속사줄리디니일, 이속사줄릴, 이소퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 이소티아졸리디닐, 이소티아졸릴, 모르폴리닐, 나프틴다졸릴, 나프틴돌릴, 나프티리디닐, 나프토피라닐, 나프토티아졸릴, 나프토티옥솔릴, 나프토티아졸릴, 나프토티아졸릴, 나프토티아졸릴, 나프토티아졸릴, 옥타하이드로이소퀴놀리닐, 옥사비사이클로헵틸, 옥사우라실, 옥사디아졸릴, 옥사지닐, 옥사지리디닐, 옥사줄리디닐, 옥사줄리도닐, 옥사줄리닐, 옥사줄로닐, 옥사줄릴, 옥세파닐, 옥세타노닐, 옥세타닐, 옥세틸, 옥테나일, 옥신돌릴, 옥시라닐, 옥소벤조이소티아졸릴, 옥소크로메닐, 옥소이소퀴놀리닐, 옥소퀴놀리닐, 옥소티올라닐, 페난트리디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페노티에닐(벤조티오프라닐), 페녹사티이닐, 페녹사지닐, 프탈라지닐, 프탈라조닐, 프탈리딜, 프탈리미디닐, 피페라지닐, 피페리디닐, 피페리도닐(예를 들어, 4-피페리도닐), 프테리디닐, 푸리닐, 피라닐, 피라지닐, 피라줄리디닐, 피라줄리닐, 피라줄로피리미디닐, 피라졸릴, 피리다지닐, 피리디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리미디닐, 피리딜, 피리미디닐, 피리미딜, 피로닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐(예를 들어, 2-피롤리도닐), 피롤리닐, 피롤리지닐, 피롤릴(예를 들어, 2H-피롤릴), 피릴륨, 퀴나줄리닐, 퀴놀리닐, 퀴놀리지닐(예를 들어, 4H-퀴놀리지닐), 퀴놀살리닐, 퀴누클리디닐, 셀레나지닐, 셀라나졸릴, 셀레노페닐, 석신이미딜, 설폴라닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로푸릴, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀릴, 테트라하이드로피리디닐, 테트라하이드로피리딜(피페리딜), 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로피로닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로퀴놀릴, 테트라하이드로티에닐, 테트라하이드로티오페닐, 테트라지닐, 테트라줄릴, 티아디아지닐(예를 들어, 6H-1,2,5-티아디아지닐 또는 2H,6H-1,5,2-티아지닐), 티아디아졸릴, 티안트레닐, 티아닐, 티아나프테닐, 티아제피닐, 티아지닐, 티아줄리딘티오닐, 티아줄리디닐, 티아줄릴, 티에닐, 티에파닐, 티에피닐, 티에타닐, 티에틸, 티이라닐, 티오카닐, 티오크로마노닐, 티오크로마닐, 티오크로메닐, 티오디아지닐, 티오디아졸릴, 티오인독실, 티오모르폴리닐, 티오페닐, 티오피라닐, 티오피로닐, 티오티아졸릴, 티오우라졸릴, 티옥사닐, 티옥솔릴, 티미디닐, 티미닐, 트리아지닐, 트리아졸릴, 트리티아닐, 우라지닐, 우라줄릴, 우레티디닐, 우레티닐, 우리실, 우리디닐, 잔테닐, 잔티닐, 잔티오닐 등, 그뿐만 아니라 이들의 변형된 형태(예를 들어, 하나 이상의 옥소 및/또는 아미노 포함) 및 이들의 염을 포함한다. 헤테로사이클릭 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예를 들어, 헤테로사이클릭 기는 알킬에 대해 본원엔 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0047] **서론**

[0048] 이온 전도성 무기상 및 비이온 전도성 유기상을 갖는 이온 전도성 복합 전해질은 고체 상태 전해질의 제조 및 사용의 다양한 과제를 해결한다. 복합 전해질의 특정 구체예는 상대적으로 높은 고분자 로딩(예를 들어, 약 50

vol. %)을 갖는다. 이는 유연성 전자장치에서의 사용을 허용하고 우수한 기계적 특성을 제공할 수 있다.

[0049] 높은 유기 함량을 갖는 대부분의 최신 복합 전해질은 무기 전도체보다는 이온 전도성 고분자 매트릭스에 의존한다. 전형적인 고분자 전해질은 고분자 매트릭스에 무기 염을 용해시켜 제조되고, 이는 상대적으로 낮은 이온 전도도 및 운반율을 갖고 적절한 작동을 위해 높은 온도를 필요로 하는 비-단일-이온 전도체를 생성한다. 또한, 이들은 미흡한 산화 안정성을 갖고 전지 작동 동안 분해되는 경향이 있어, 사이클링 성능의 비효율성 및 단축된 전지 수명을 유발한다. 그러나, 고분자의 기계적 특성은 용이한 가공, 전극과의 우수한 계면 접촉 및 고체 상태 배터리의 적절한 취급 및 작동을 위한 유연성을 가능하게 한다. 고분자 전해질은 기계적 및 전기화학적 특성 모두를 개선할 수 있는 이온 전도성 또는 비전도성 무기 충전제가 있는 복합체로서 제조될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 무기 입자를 첨가하더라도, 고분자 전해질은 여전히 안정성 문제 및 비-단일-이온 전달 특성을 갖는다.

[0050] 이온 전도성 무기상 및 유기상을 갖는 이온 전도성 복합 전해질이 본원에 제공된다. 일부 구체예에서, 복합체는 우수한 전기화학적 안정성 및 실온 전도도를 갖는 단일-이온 전도체이다. 유기상은 모든 고체 상태 배터리에서 가공 및 혼입을 가능하게 하는 충분한 기계적 특성을 제공하는 고분자 결합체를 포함한다. 복합 전해질은 또한 작동 중 상당한 응력에 노출되는 유연성 전자장치와 같은 장치에 필요할 수 있는 높은 탄성, 굽힘성 및 기계적 강도를 제공할 수 있다.

[0051] **유기상**

[0052] 유기 고분자 상은 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있고 무기 이온 전도성 입자와 화학적으로 상용성이다. 일부 구체예에서, 유기상은 이온 전도도를 실질적으로 갖지 않고, "비이온 전도성"으로 지칭된다. 본원에 설명된 비이온 전도성 고분자는 0.0001 S/cm 미만의 이온 전도도를 갖는다.

[0053] 다양한 구체예에 따르면 유기상은 극성 또는 비극성인 고분자 결합체를 포함할 수 있다. 분자 내에서 발생하는 여러 상이한 유형의 물리적 힘이 있다. 이러한 힘은 강도가 다양하며 주로 상호 작용하는 분자의 구조를 기반으로 한다. 가장 약한 힘은 모든 원자와 분자에 존재하는 분산력(런던 분산력 및 반 데르 발스 힘으로도 지칭됨)으로 알려져 있다. 이러한 힘은 이웃 분자/원자에서 반대 쌍극자를 유도하는 원자/분자의 고르지 않은 전자 분포로 인해 발생하는 일시적인 쌍극자에 의해 야기된다. 일시적인 쌍극자의 형성은 양의 인력의 원천인 부분적인 양전하 및 음전하를 유도한다. 이러한 인력은 전자 구름의 크기, 몰 질량 및 입자의 표면적에 따라 증가한다. 이들은 비극성 분자 및 불활성 기체에서 발견되는 유일한 유형의 상호 작용이다. 쌍극자-쌍극자 힘은 극성 분자의 영구 쌍극자에 의해 발생하고, 여기서 분자는 한 입자의 부분 양전하가 이웃 분자의 음전하 옆에 있는 방식으로 배열된다. 상기 힘은 런던 분산력보다 강하고 쌍극자를 형성하는 원자 사이의 전기음성도 차이가 증가함에 따라 증가한다. 그 인력은 또한 유인하는 분자 사이의 거리가 감소하면서 유인되는 분자의 크기가 감소함에 따라 증가한다. 수소 결합은 질소(N), 산소(O), 또는 플루오린(F)과 같은 작고 매우 전기음성인 원자에 직접 부착된 수소 원자를 포함하는 분자 사이에 발생하는 특정하고 강력한 유형의 쌍극자-쌍극자 상호 작용이다. 이러한 경우에, 영구적인 부분 양전하 및 음전하가 수소 및 전기음성 원자에 각각 형성된다. 이러한 영구적인 부분 전하는 쌍극자-쌍극자 힘의 경우보다 더 강한 인력을 유발한다. 이온-쌍극자 힘은 이온이 반대 전하를 갖는 쌍극자가 있는 분자에 의해 둘러싸이는 방식으로, 극성 분자에서 발생하는 반대 영구 쌍극자에 끌린 이온 또는 전하에 의해 야기된다. 이러한 힘은, 예를 들어, 리튬-이온 배터리의 전해질 또는 유기 리간드와의 금속 이온 착물과 같은 염의 용해를 담당한다.

[0054] 본원의 기재에서, 비극성 결합체는 순수한 형태의 물질이 약한 분산력을 통해 분자내 상호작용하는 것이다. 이러한 물질은 복합 전해질에 영향을 미칠 수 있는 쌍극자-쌍극자 또는 수소 결합과 같은 다른 더 강한 상호 작용의 기여가 거의 또는 전혀 없다. 예는 스타이렌-에틸렌-부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 폴리스타이렌(PSt), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS) 및 폴리에틸렌을 포함한다. 이러한 물질은 고체 상태 리튬 이온 전도체 또는 리튬 염과 같은 무기 물질과의 미흡한 친화성 및 약한 상호 작용을 나타낸다. 일부 예에서, 더 강한 힘의 기여가 무시할 수 있는 한 극성 기의 존재가 낮은 농도에서 용인될 수 있다. 예를 들어, 2 wt % 미만 또는 0.5 wt % 미만 극성 기를 갖는 결합체는 더 강한 힘의 기여가 무시할 수 있는 경우 여전히 비극성일 수 있다. 다른 고분자 결합체는 극성이다. 또 다른 구체예에서, 비극성 결합체는 탄화수소이거나 이를 포함한다(예를 들어, 탄소 및 수소 원자만을 포함한다). 극성 결합체는 복합 전해질 특성에 대해 더 강한 인력의 현저한 영향을 미친다. 이러한 특성은 인장 강도, 모듈러스, 파단 신율, 이온 전도도 및 입자 분산성을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 극성의 수준은 매우 낮음으로부터 매우 높음까지일 수 있다. 더 낮은 극성 결합체의 예는 그래프트된 말레산 무수물로 개질된 SEBS 또는 카복실산으로 개질된 SBS를 포함한다. 극성은 극성 기의 성질뿐만 아니라 중량 비율에 의존한다. 일부 구체예에서, 이는 0.1 wt%만큼 낮을 수 있다. 일부 구체예에

서, 이는 0.5 wt% 초과, 예를 들어 1-5 wt%이다. 더 극성인 결합제는 5% 초과, 그래프트된 극성 기를 갖는 고분자를 포함할 수 있다. 매우 극성인 고분자의 예는 폴리(비닐아세테이트) 및 폴리(메틸메타크릴레이트) PMMA를 포함한다. 또 다른 구체예에서, 극성 결합제는 하나 이상의 비탄소 헤테로원자(예를 들어, 질소, 산소, 황, 규소 등)를 갖는 탄화수소이거나 이를 포함한다. 이러한 헤테로원자는 본원에 기재된 바와 같이 그래프트된 작용기에 의해 제공될 수 있다.

[0055] 일부 구체예에서, 유기상은 고분자 결합제, 비교적 고분자량 고분자 또는 상이한 고분자량 고분자의 혼합물을 포함한다. 고분자 결합제는 최소 30 kg/mol의 분자량을 가질 수 있고, 최소 50 kg/mol, 또는 100 kg/mol일 수 있다. 분자량 분포는 단정, 이정 및 다정일 수 있다.

[0056] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 비극성 뼈대를 갖는다. 비극성 고분자 결합제의 예는 스타이렌, 부타디엔, 이소프렌, 에틸렌, 및 부틸렌을 포함하는 고분자 또는 공중합체를 포함한다. 폴리스타이렌 블록 및 고무 블록을 포함하는 스타이렌 블록 공중합체가 사용될 수 있으며, 고무 블록의 예 폴리부타디엔(PBD) 및 폴리이소프렌(PI)를 포함한다. 고무 블록은 수소화되거나 수소화되지 않을 수 있다. 고분자 결합제의 구체적인 예는 스타이렌-에틸렌-부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리스타이렌(PSt), PBD, 폴리에틸렌(PE), 및 PI이다. 비극성 고분자는 무기 입자를 코팅하지 않고, 이는 감소된 전도도를 유발할 수 있다.

[0057] 유기상의 고분자 성분의 주쇄 또는 뼈대는 무기상과 강하게 상호작용하지 않는다. 뼈대의 예는 포화 또는 불포화 폴리알킬, 폴리방향족, 및 폴리실록산을 포함한다. 무기상과 지나치게 강하게 상호작용할 수 있는 뼈대의 예는 폴리알코올, 폴리산, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아민, 및 폴리아미드와 같이 강한 전자 공여기가 있는 것을 포함한다. 산소 또는 다른 친핵성 기의 결합 강도를 감소시키는 다른 모이어티를 갖는 분자가 사용될 수 있음이 이해된다. 예를 들어, 퍼플루오린화 폴리에테르(PFPE) 뼈대의 퍼플루오린화 특성은 에테르 산소의 전자 밀도를 비편재화하고 특정 구체예에서 사용될 수 있게 한다.

[0058] 일부 구체예에서, 가소성 및 탄성 공중합체 분절을 모두 갖는 소수성 블록 공중합체가 사용된다. 예는 SEBS, SBS, SIS, 스타이렌-이소프렌/부타디엔-스타이렌(SIBS), 스타이렌-에틸렌/프로필렌(SEP), 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌(SEPS), 및 이소프렌 고무(IR)와 같은 스타이렌 블록 공중합체를 포함한다.

[0059] 결합제가 공중합체인 구체예에서, 구성 고분자는 결합제가 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 통계적 공중합체, 그래프트 공중합체 등일 수 있도록 임의의 적절한 방식으로 분포될 수 있다. 고분자 뼈대는 선형 또는 비선형일 수 있으며 예는 분지형, 별형, 빗형 및 병술형 고분자를 포함한다. 또한, 공중합체의 구성 고분자 사이의 전이는 급격, 점감 또는 무작위일 수 있다.

[0060] 일부 구체예에서, 유기상은 실질적으로 비이온 전도성이고, 비이온 전도성 고분자의 예는 PDMS, PBD, 및 전술한 다른 고분자를 포함한다. LiI와 같은 염을 용해 또는 해리시키기 때문에 이온 전도성인 이온 전도성 고분자, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)와 달리, 비이온 전도성 고분자는 염의 존재에서도 이온 전도성이 아니다. 이는 염을 용해시키지 않으면, 전도시킬 이동성 이온이 없기 때문이다. 일부 구체예에서, 이들 또는 또 다른 이온 전도성 고분자 중 하나가 사용될 수 있다. 위에서 언급되고 본원에 참고로 포함된 리튬 이온 배터리를 순용성 유리-고분자 혼성 단일 이온 전도성 전해질, PNAS, 52-57, vol. 113, no. 1 (2016)에 설명된 PFPE는, 이온 전도성이고, 리튬에 대한 단일 이온 전도체이며 일부 구체예에서 사용될 수 있다.

[0061] 일부 구체예에서, 유기상은 가교를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 유기상은 가교된 고분자 네트워크이다. 가교된 고분자 네트워크는 현장에서, 즉 무기 입자가 고분자 또는 고분자 전구체와 혼합되어 복합체를 형성한 후 가교될 수 있다. 현장 가교를 포함하는 고분자의 현장 중합은 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제 10,079,404호에 설명된다.

[0062] 극성 고분자 결합제

[0063] 다른 배터리 응용 분야에서 사용되는 극성 고분자 결합제, 예컨대 카르복시메틸 셀룰로스(CMC), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는, 무기 전도체와 혼합되는 경우 미흡한 이온 전도도를 갖는 복합체를 유발한다. 이는 고분자가 무기 입자의 표면에 강하게 결합하여, 이웃 입자와의 직접 접촉을 방지하는 조밀한 절연 코팅을 형성할 수 있기 때문이다. 1-5 wt.%의 낮은 이러한 고분자라도 입자를 절연하고 복합체를 가로지르는 리튬-이온 경로를 차단하여, 매우 저항성인 재료를 생성할 수 있다.

[0064] 일부 구체예에서, 고분자 결합제는 SEBS, SBS 또는 SIS와 같은 열가소성 탄성중합체이다. 이러한 결합제의 비극

성 및 소수성 특징은 순수한 무기 전도체의 초기 전도도를 높게 유지한다. 전해질 분리막 및 전극을 포함하는 복합재 재료에서, 용매 및/또는 고분자는 무기 전도체의 화학적 또는 형태학적 변화 및/또는 전도도의 손실을 유발할 수 있다. 예를 들어, 아지로다이트-유사 무기물을 포함하는 황화물 무기 전도체는 극성 고분자 및/또는 극성 용매에 의해 분해될 수 있다.

[0065] 본원의 개시내용에 의해 다루어지는 또 다른 과제는 중간 극성 및 매우 극성 용매에서 복합 전해질 중의 황화물 물질의 불안정성이다. 아래 표 1은 황화물 물질의 안정성에 대한 용매 극성의 영향을 나타낸다.

[0066] 표 1: 황화물 물질의 안정성에 대한 용매 극성의 영향

황화물 물질의 안정성	용매(P)의 극성 지수	용매(P)의 예
매우 불안정	>4.5	NMP (6.7) 아세토니트릴 (5.8) 아세톤 (5.1) 메틸 에틸 케톤 (4.7)
불안정*	>3.5-4.5	에틸 아세테이트 (4.4) THF (4.0) 클로로포름 (4.1) n-부틸 알코올 (3.9)
안정	0-3.5	디클로로메탄 (3.1) 클로로벤젠 (2.7) 자일렌 (2.5) 사이클로헥산 (0.2) 펜탄 (0.0)

[0067]

[0068] *황화물 물질은 클로로포름을 포함한 이 범위의 할로겐화 용매에서 안정하다

[0069] 유리 재료(예컨대 LPS 유리)가 극성 용매 또는 고분자 유도 결정화에 민감하고 이는 심각한 전도도 손실을 유발할 수 있지만, 결정질 아지로다이트는 전도도 유지가 더 우수하다. 따라서, 일부 구체예에서, 아지로다이트-합유 복합재는 무기물을 분해하는 극성 용매를 사용하지 않고 공정이 수행되는 한, 매우 극성인 것을 포함하여 다양한 고분자 결합체로써 제조될 수 있다. 이러한 결합체의 예는 폴리(비닐아세테이트), 최대 30% 니트릴기를 갖는 니트릴 부타디엔 고무, 폴리(아크릴로니트릴-코-스타이렌-코-부타디엔)(ABS), 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트), 폴리(스타이렌-코-아크릴로니트릴)(SAN), 폴리(스타이렌-코-말레산 무수물), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(알킬렌 글리콜), 폴리(부타디엔-코-아크릴레이트), 폴리(부타디엔-코-아크릴산-코-아크릴로니트릴), 폴리(에틸렌-코-아크릴레이트), 폴리에테르, 디알킬 프탈레이트의 폴리에스테르, 또는 폴리(비닐 클로라이드)(PVC)를 포함한다.

[0070] 본원에 기재된 구체예는 하나 이상의 유형의 작용기를 포함하는 고분자 결합체를 포함한다. 작용기는 다음 중 하나 이상을 개선할 수 있다: 유기 용매 중의 용해도, 무기 입자에 대한 접착, 집전체에 대한 접착, 무기 입자의 분산성, 기계적 성능, 이온 전도도, 및 전자 전도도.

[0071] 특정 구체예에서, SEBS와 같은 비극성 결합체는 소량의 극성 작용기로 개질된다. 생성된 결합체는 복합재에서 사용하도록 맞추어진 기계적 특성을 갖는다. 특정 구체예에서, PVDF와 같은 극성 결합체는 작용기로 개질된다. 생성된 결합체는 덜 극성인 용매에서 가용성이다.

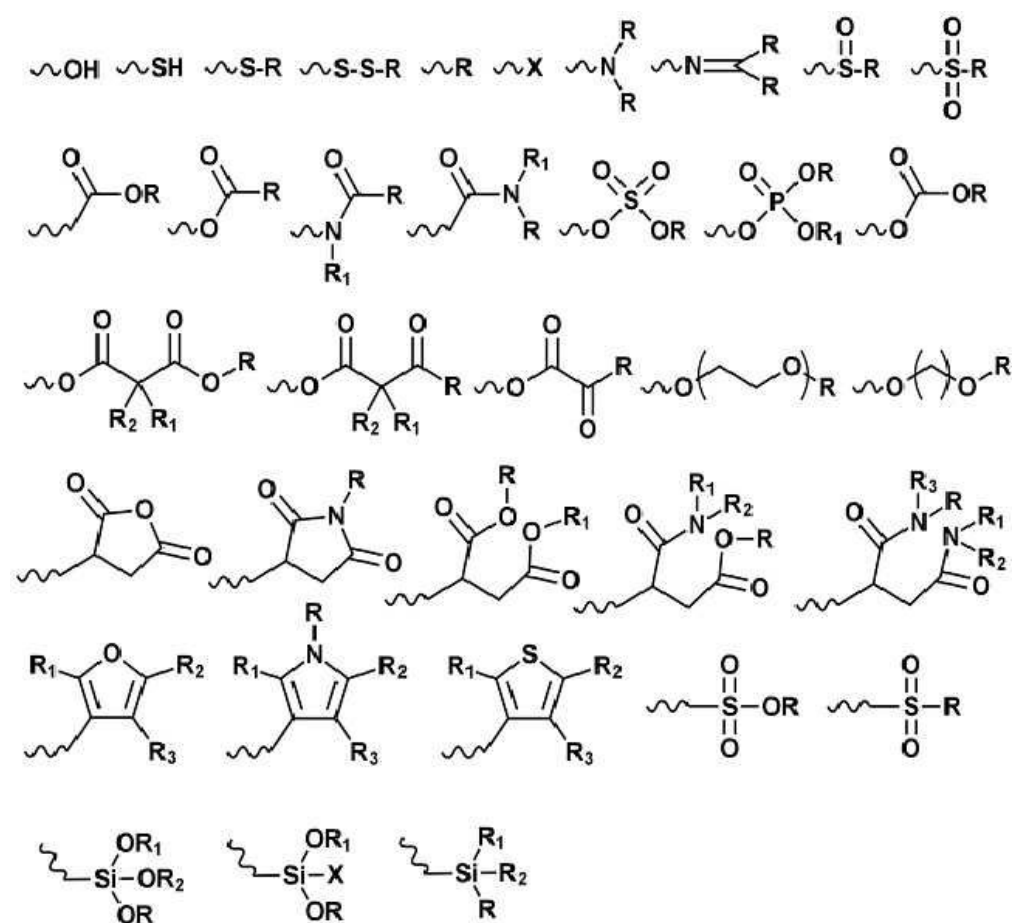
[0072] 작용기화된 고분자 결합체

[0073] 고분자 결합체의 고분자는 작용기화될 수 있는 뼈대를 갖는다. 전술한 바와 같이, 일부 구체예에서, 고분자 뼈대는 비극성이다. 예는 공중합체(블록, 구매, 랜덤 등), 예컨대 스타이렌-부타디엔-스타이렌(SBS), 스타이렌-이소프렌-스타이렌(SIS), 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌(SEPS), 스타이렌-에틸렌-부틸렌-스타이렌(SEBS), 스타이렌 부타디엔 고무(SBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체(EPDM) 고무, 및 동중합체, 예컨대 폴리부타디엔(PBD), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스타이렌(PS)을 포함한다. 일부 구체예에서, 고분자는 극성이고 예는 아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌(ABS), 니트릴 고무(NBR), 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 공중합체, 신화된 폴리에틸렌을 포함한다. 추가 예는 플루오린화 고분자, 예컨대 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 및 실리콘, 예컨대 폴리디메틸실록산(PDMS)을 포함한다.

[0074] 작용기

[0075] 작용기는 방향족, 알킬(알케닐 또는 알키닐에서와 같이 포화 및 불포화), 알코올(-OH), 아민(-N-R₁R₂, 여기서 R₁

및 R_2 는 독립적으로, H, 임의로 치환된 알킬, 또는 임의로 치환된 아릴이고, 또는 R_1 및 R_2 는 각각이 부착된 질소 원자와 함께 헤테로사이클릴 기를 형성함), 헤테로사이클릴(예를 들어, 치환된 푸라닐, 티오펜, 또는 피롤릴), 카르복실산($-C(=O)OH$), 카르복실레이트 염($-C(=O)O^-M^+$), 카르복실산 에스테르($C(=O)OR$), 아마이드($-C(=O)NR_1R_2$), 에테르($-OR$), 티올($-SH$), 티오에테르($-SR$), 디설파이드($-SS-R$), 니트로($-NO_2$), 설펜산($-S(=O)_2OH$), 설펜산 염($-S(=O)_2O^-M^+$), 설펜산 에스테르($-S(=O)_2OR$), 설펜사이드($-S(=O)_2R$), 설펜산($-S(=O)OH$), 설펜산 염($-S(=O)O^-M^+$), 설펜산 에스테르($-S(=O)OR$), 설펜아미드($-S(=O)NR_1R_2$), 설펜아미드($-S(=O)NR_1R_2$), 니트릴($-CN$), 아지드($-N_3$), 무수물($-C(=O)OC(=O)R$), 케톤($-C(=O)R$), 알데하이드($-C(=O)H$), 포스페이트 산, 염 및 에스테르($-OP(=O)(OR)_2$), 포스포네이트 산, 염 및 에스테르($-P(=O)(OR)_2$), 포스포네이트 산, 염 및 에스테르($-P(=O)(OR)_2$), 포스핀($-P(=O)(-R)_3$), 포스페이트, 포스포네이트, 포스포네이트 및 포스핀의 아마이드 및 아마이드-에스테르, 카르보네이트, 사이클릭 에스테르, 사이클릭 무수물, β -케토 산, 에스테르 및 염, 말레산, 에스테르, 염 무수물, 말레이미드, 말라미드, 및 석신산 유도체를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 예는 아래와 같다.



[0076]

[0077]

여기서 R , R_1 , R_2 , R_3 은 각 경우에 독립적으로 $-CN$, $-H$, $-OH$, 금속 양이온 Me^+ , $-OMe^+$, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알콕시, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 및 임의로 치환된 알킬닐로부터 선택되고; X 는 각 경우에 독립적으로 $-F$, $-Cl$, $-Br$, 및 $-I$ 로부터 선택되고; n 은 1 내지 10의 정수이다. 금속 양이온 Me^+ 의 예는 Li^+ , Na^+ 및 K^+ 를 포함한다. 일부 예에서, 금속 양이온 Me^+ 은 비탄소 헤테로원자(예를 들어, O, N, S 등)과 상호작용한다.

[0078]

작용기는 중합 단계 동안 및/또는 중합 후 작용기화 단계에서 혼입될 수 있다. 고분자는 결합체의 표적 특성에 따라 하나 또는 여러 유형의 작용기로 제조될 수 있다. 특성은 유기 용매 중의 용해도, 무기 입자에 대한 접착, 집전체에 대한 접착, 무기물의 분산성, 기계적 성능, 이온 전도도, 전기화학적 및 화학적 안정성, 및 전자 전도도를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

- [0079] 특정 예에서, 비극성 뼈대는 기계적 성능을 개선하기 위해 극성 기로 작용기화될 수 있다. SEBS와 같은 비극성 뼈대를 말레산 무수물 및 푸르푸릴아민과 같은 기로 작용기화하는 것이 아래에 추가로 설명된다.
- [0080] 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 극성 뼈대를 갖는다. PVDF 및 NBR과 같은 극성 뼈대는 더 낮은 P 지수를 갖는 용매 중에서 용해도를 개선하기 위해 작용기로 작용기화될 수 있다. 작용기는 완전 및 부분 포화 및 불포화 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소, 즉: n-부틸, n-헥실, n-도데실, 2-에틸헥실, 사이클로헥실, 팔미토일, 리놀레오일, 또는 부테닐 기를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 다른, 비극성 기는 방향족, 예컨대 페닐, 벤질, 나프탈렌 작용기를 포함한다. 또한, 특정 P 지수를 갖는 용매에 가용성인 한 더 높은 극성을 갖는 작용기도 사용될 수 있다 (표 1). 예는 다양한 모노-, 디-, 올리고- 및 폴리에스테르, 예컨대 지방산 또는 고급 C 알코올의 에스테르, 즉: 팔미테이트, 미리스테이트 또는 도데카놀 에스테르, 폴리에스테르, 즉: 폴리(라우릴락톤)-블록-폴리테트라하이드로푸란, 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트)와 같은 다른 고분자를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. PVDF를 스타이렌과 같은 비극성 기로 작용기화하는 것이 아래에 추가로 설명된다.
- [0081] 일부 구체예에서, 결합체는 집전체에 대한 접착을 개선하도록 작용기화된다. 일부 구체예에서, 결합체는 금속 집전체, 특히 알루미늄 및 구리에 대한 접착을 개선하기 위해 실란으로 작용기화될 수 있다. 일부 구체예에서, 결합체는 화학 반응을 통해 금속 표면에 결합하는 포스페이트 또는 카르복실레이트와 같은 산성 작용기로 작용기화될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 존재하는 화학종과 알코올, 아마이드 및 에스테르와 같은 결합체 작용기 사이에서 발생할 수 있는 수소 결합 또는 이온 배위와 같은 물리적 상호 작용을 통해 접착이 향상될 수 있다.
- [0082] 일부 구체예에서, 결합체는 복합체의 기계적 특성 및 이의 가공성을 개선하기 위해 작용기화된다. 극성 기의 존재는 특히 리튬 염, 즉 LiPF_6 , LiTFSI , LiClO_4 , 등과 혼합되는 경우 고분자 상에서 이온 전도도를 유도할 수 있다. 그러나, 많은 구체예에서, 고분자 상을 통한 이온 전도는 무기 전도체의 이온 전도도보다 여러 자리 더 낮은 것으로 예상되고 따라서 총 이온 전도도에 대한 기여는 무시할 만하다. 이는 고분자가 이온 전도성이 되도록 특별히 조작되지 않는 한 일반적으로 그럴 수 있다.
- [0083] **극성 기로 개질된 소수성 결합제**
- [0084] 일부 구체예에서, 고분자 결합체는 SEBS, SBS 또는 SIS와 같은 열가소성 탄성중합체이다. 이러한 결합체의 낮은 극성 및 소수성 특징은 LPS 유리 또는 아지로드ایت와 같은 순수한 무기 전도체의 초기 전도도를 높게 유지한다.
- [0085] 일부 구체예에서, 고분자 결합체 뼈대는 SEBS이다. SEBS는 SBS의 포화된 버전이다. 포화는 무기물과의 원하지 않는 화학 반응 또는 전극에서 겔화를 감소시키고 열 안정성을 개선한다. 이는 높은 1,2-비닐 함량을 갖는 SBS에 대해 특히 사실이다. 순수한 PBD(0% 스타이렌)는 고무 물질이며, 여기서 순수한 PS는 취성 수지이다. SBS 또는 SEBS와 같은 이들의 공중합체는 구성요소의 부피비에 의해 제어되는 가소성 및 탄성 거동과 혼합된 특성을 나타낸다. 다양한 구체예에 따르면 10%-90%, 또는 더욱 구체적으로 15%-65%의 스타이렌 부피 분율을 갖는 SBS 또는 SEBS가 사용될 수 있다. 삼중블록 고분자 뼈대는 매우 소수성인 구성에도 불구하고 높은 탄성 및 기계적 강도를 제공한다. 폴리올레핀 및 폴리스타이렌 블록은 런던 및 π - π 힘에 의존하고 무기 전도체 입자와 매우 약하게 상호 작용한다. 따라서, 상대적으로 낮은 압력 및 온도(폴리스타이렌의 T_g 이상)가 결합체와 무기물 표면 사이의 물리적 결합을 끊기에 충분하여, 입자 간 접촉 및 따라서 복합 전해질 중의 높은 전도도를 가능하게 한다. 그러나, 약한 입자-고분자 상호 작용은 상 사이의 접촉에 상당한 영향을 미치고, 복합체의 기계적 특성을 감소시키고 습윤, 접착 및 박리 문제로 이어질 수 있다.
- [0086] 작은 분율의 극성 기(수 %, 예를 들어, 0.5-5% 수준)로 개질된 소수성 결합체가 본원에 제공되고 허용 가능한 실온 이온 전도도를 유지하면서 개선된 기계적 성능을 나타내는 혼성 전해질에서 결합체로서 성공적으로 사용된다.
- [0087] SEBS, SBS 또는 SIS와 같은 열가소성 탄성중합체는 말레산 무수물 또는 푸르푸릴아민과 같은 극성 기로 개질될 수 있다. 아래의 실시예 1 및 2는 개질된 SEBS 결합체에 대한 모듈러스, 인장 강도 및 파단 신율의 증가를 설명한다.
- [0088] **비극성 기로 개질된 극성 결합제**
- [0089] 일부 구체예에서, 고분자 결합체 뼈대는 PVDF 또는 NBR과 같은 극성 고분자이다. 일부 구체예에서, 극성 고분자는 무기 전도체와 상용성인 용매에서 용해도를 개선하기 위해 작용기화된다. 일부 구체예에서, 극성 고분자는

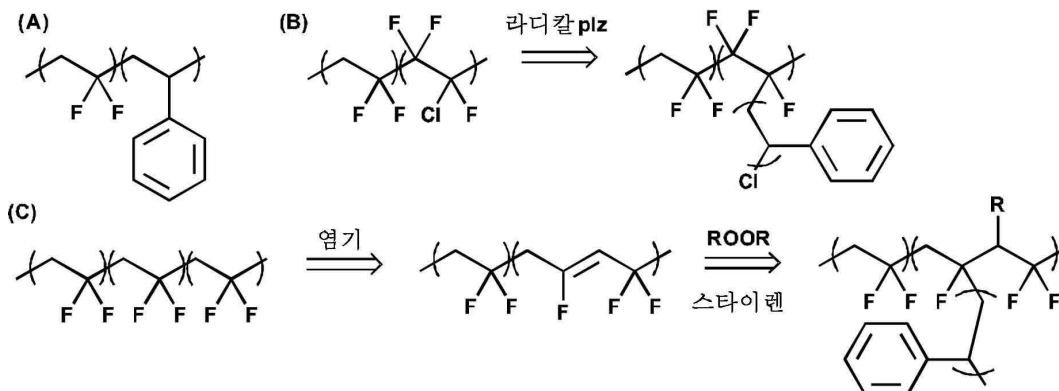
무기 전도체와의 상용성을 개선하기 위해 작용기화된다.

[0090] 전해질 분리막 및 전극을 포함하는 복합재 재료에서, 용매 및/또는 고분자는 무기 전도체의 화학적 또는 형태학적 변화 및/또는 전도도의 손실을 유발할 수 있다. 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$, $\text{LiX}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 유리, 유리-세라믹 및 세라믹과 같은 황화물 무기 전도체뿐만 아니라 아지르다이트-유사 무기물이 극성 용매 및/또는 극성 고분자에 의해 분해될 수 있다.

[0091] NMP, DMF, DMSO, 에탄올, THF, 아세톤, 에틸 아세테이트와 같이 매우 극성 및 중간 극성인 용매는 전도도의 손실 또는 기타 바람직하지 않은 변화를 방지하기 위해 피해야 한다. 탄화수소(펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산), 방향족(톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠), 염소화 방향족 및 탄화수소(클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름), 고급 C 에스테르, 에테르 및 케톤(2-에틸헥실 아세테이트, 부틸 부티레이트, 디부틸 에테르, 사이클로헥산온)을 포함하는 더 낮은 극성 용매는 무기 전도체에 영향을 미치지 않으므로 사용될 수 있다. 상기 표 1은 일부 구체예에서 사용될 수 있는 용매의 극성 지수에 대한 지침을 제공한다.

[0092] NBR과 같은 중간 극성 결합체는 $P < 3.5$ 용매에서 용해도가 없거나 미흡하고, 일반적으로 THF 또는 아세톤과 같은 약 4의 P를 갖는 용매를 필요로 한다. PVDF와 같은 매우 극성인 결합체의 경우, NMP와 같은 용매($P=6.7$)만이 이들을 용해시킬 수 있다. 일부 구체예에서, 극성을 감소시키고 황화물-상용성 용매에서 개선된 용해도를 제공하는 작용기로 작용기화된 극성 결합체가 제공된다. 즉, NBR 또는 PVDF와 같은 결합체는 더 낮은 P 지수를 갖는 용매 중에서 용해도를 개선하기 위해 비극성 기로 작용기화된다. 일부 구체예에서, 결합체의 최대 50 wt. %가 작용기이다.

[0093] 일부 구체예에서, 개질된 PVDF 결합체가 제공된다. PVDF는 합성 동안 직접, 즉 스타이렌과의 직접 공중합(반응식 1A) 또는 클로로트리플루오로에틸렌과 같은 라디칼-활성 단량체로써 개질된다(반응식 1B). 또한, PVdF는 산화물 형성을 위한 오존 전처리 또는 이중 결합 혼입을 위한 염기 처리와 같은 작용기화 후 공정에서 개질될 수 있다.



[0094]

[0095] 반응식 1. (A) 스타이렌과의 직접 공중합, (B) 클로로트리플루오로에틸렌과 공중합된 PVdF로부터의 그래프팅, 및 (C) 염기 처리된 PVdF로부터의 라디칼 스타이렌 그래프팅을 통한 PVdF로의 폴리스타이렌의 혼입.

[0096] 하기 표 2는 비극성 용매 중에서 낮은 용해도를 갖고 복합재에서 고분자 결합체로서 사용하기 위해 용해도를 개선하기 위해 작용기화될 수 있는 고분자의 예를 나타낸다.

[0097] 표 2: 고분자 및 용해도

고분자	극성	용해도
폴리옥시메틸렌 (POM)	극성	비극성 용매에서 낮은 용해도
- 폴리아미드 (PA): 나일론-6, 나일론-66 등과 같은 지방족 폴리아미드; - 폴리프탈아미드, PA-6T 등과 같은 방향족 폴리아미드; - 아라미드 등과 같은 방향족 폴리아미드	극성	일부, 예를 들어 나일론, 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리에테르에테르케톤(PEEK) 등과 같은 폴리아릴에테르케톤	극성	비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리이미드 (PI)	극성	비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리아미드-이미드 (PAI)	극성	비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 등과 같은 폴리에스테르	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리(비닐 클로라이드) (PVC)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
셀룰로스 아세테이트 (CA)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 제한된 용해도
폴리프로필렌 옥사이드 (PPO)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 제한된 용해도
폴리설폰 (PSU)	극성	일부 비극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리우레탄 (PU)	극성	일부 비극성 및 극성 용매에서 가용성
폴리에테르설폰 (PES)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리에테르이미드 (PEI)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도

[0098]

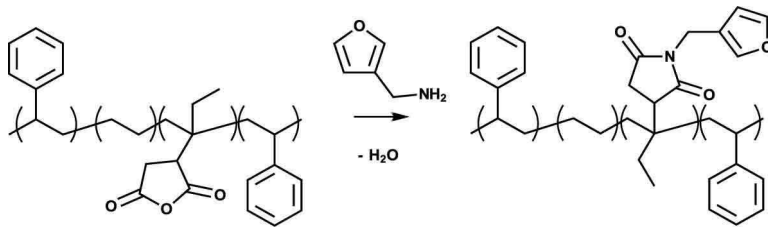
아크릴로니트릴 부타디엔 스타이렌 (ABS)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리카르보네이트 (PC)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리(비닐 아세테이트-코-에틸렌) (PVAE)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
폴리(비닐 알코올) (PVA)	극성	일부 비극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도
니트릴 부타디엔 고무 (NBR)	극성	니트릴 기의 양에 따라 - 일부 비극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도.
폴리아크릴로니트릴 (PAN)	극성	일부 극성 용매에서 가용성; 일부 비극성 용매에서 낮은 용해도

[0099]

[0100] 실시예

[0101] 실시예 1: SEBS, SEBS-gMA 및 SEBS-gFA의 탄성 계수

[0102] 2% 말레산 무수물로 개질된 SEBS(SEBS-gMA) 및 푸르푸릴아민으로 작용기화된 SEBS-gMA(SEBS-gFA). SEBS-gFA는 반응식 1에 나타나는 바와 같이 SEBS-gMA를 과량의 푸르푸릴 아민과 반응시켜 합성되었다.



[0103]

[0104] 반응식 I

[0105] 질소하에 작동하는 글로브 박스에서, 30.0 g (6.1 mmol)의 말레산 무수물)의 폴리스타이렌-b-폴리(에틸렌-란-부틸렌)-b-폴리스타이렌-g-말레산 무수물 (SEBS-gMA, Sigma-Aldrich) 및 250 g의 건조 톨루엔을 사용 전에 145 °C에서 건조된 500 ml 압력 용기에 넣었다. 플라스크를 밀봉하고, 혼합물을 고분자가 완전히 용해될 때까지 60 °C에서 핫플레이트에서 교반했다. 다음으로, 플라스크를 박스로 되돌리고 실온으로 냉각한 후 2.4 g(24.7 mmol)의 푸르푸릴아민을 혼합물에 천천히 첨가했다. 반응물을 60 °C에서 18시간 동안 추가로 교반했다. 그 후 반응 혼합물을 메탄올에 침전시키고, 고체를 디클로로메탄에 재용해시키고 메탄올에 다시 침전시켰다; 이 과정을 두 번 더 반복하여 푸르푸릴-개질된 SEBS(SEBS-gFA)를 백색 고체로 수득했다. 생성물을 16 시간 동안 100 °C에서 진공하에 건조시켰다. SEBS-gFA 중의 작용기의 wt.%는 3.5%였다.

[0106] 가교된 필름의 인장 시험을 수행하여 탄성 계수, 인장 강도 및 파단 신율을 결정했다. SEBS-gMA 및 SEBS-gFA 필름의 특성을 동일한 조건하에 처리된 SEBS 필름에 대해 측정했다. 모든 필름을 8mmx50mm 스트립으로 절단하고 미니 인장 시험기를 사용하여 필름당 적어도 세 번의 측정을 수행했다. 기기의 짧은 그립 분리로 인해, 재료의 파손이 발생하기 전에 기기의 한계에 도달하여 인장 강도 및 파단 신율을 측정할 수 없었다. 고분자 필름 각각은 매우 탄성이고, > 800% 연신율에 도달했다. 표 3은 SEBS, SEBS-gMA, 및 SEBS-gFA 필름에 대한 응력-변형률 곡선으로부터 추출된 탄성 계수를 요약한다.

[0107] 표 3: 여러 상이한 고분자 필름의 탄성 계수.

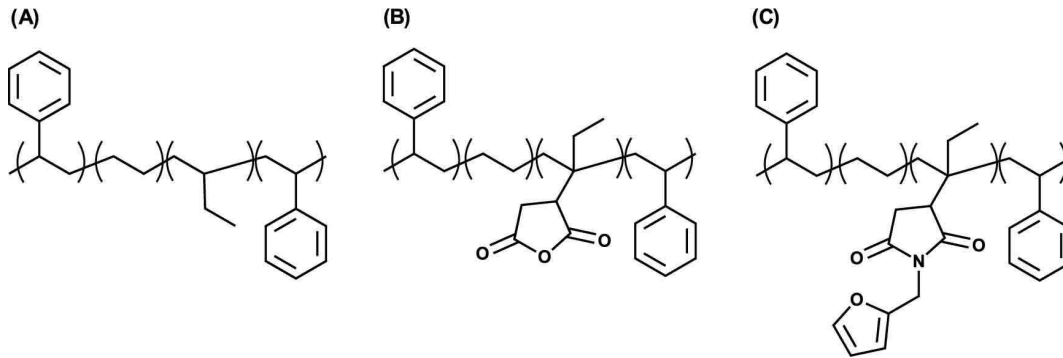
	SEBS	SEBS-gMA	SEBS-gFA
E / MPa	12.07 ± 0.14	20.82 ± 2.96	26.82 ± 1.65

[0108]

[0109] SEBS, SEBS-gMA, 및 SEBS-gFA에 대해 측정된 탄성 계수는 서로 매우 달라, 전체 조성물 및 작용기의 유형의 중요성에 대한 증거를 제공한다. 2 wt.%의 극성 말레산 무수물 그래프트를 SEBS 조성물에 첨가하는 것은 결합체의 모듈러스를 급격히 증가시켜, 개질되지 않은 SEBS보다 70% 더 높은 값을 나타냈다. 푸르푸릴 기를 사용한 SEBS-gMA의 추가 개질은 26.82 MPa의 훨씬 더 높은 모듈러스를 갖는 SEBS-gFA 결합체를 생성했다.

[0110] 실시예 2: 결합제로서 SEBS, SEBS-gMA 및 SEBS-gFA를 포함하는 복합 전해질

[0111] 순수한 SEBS, SEBS-gMA, 및 SEBS-gFA의 기계적 특성을 테스트한 후 고분자를 복합 전해질에 혼입했다. 각 고분자는 80 wt.%의 75:25=Li₂S:P₂S₅ 황화물 유리로 제조된 혼성물 중의 결합제로서 테스트되었다. SEBS 및 SEBS-gMA는 또한 80 wt.% Li_{5.6}PS_{4.6}Cl_{11.4} 아지르다이트로 제조된 복합 전해질에 혼입되었다. 복합체는 슬러리 주조를 통해 얇은 필름으로 제조되고 건조되고 160°C에서 열간 압착되었다. 결합체 구조는 아래에 제공된다: (A) SEBS; (B) SEBS-gMA, 및 (C) SEBS-gFA.



[0112]

[0113]

순수한 75:25=Li₂S:P₂S₅ 황화물 유리의 전도도 유지에 대한 결합체의 영향을 평가하기 위해 복합체의 전도도를 측정했다. SEBS와 같은 비극성 결합체에 극성 기를 혼입하면 측정된 필름의 전도도에 큰 영향을 미친다. SEBS가 결합체로서 사용되는 경우, 전도도는 약 0.18 mS/cm였고, 원래 무기 물질의 (약 0.55 mS/cm) 높은 (33%) 전도도 유지를 나타냈다 (표 3).

[0114]

SEBS는 유리 입자의 표면에 강하게 결합할 수 있는 소량의 극성 작용기로 개질되었고 거의 한 자리수만큼 하락한 전도도를 야기했다 (표 5). SEBS 및 SEBS-gMA 혼합 결합체(1:4, w/w)가 있는 복합체는 0.102 mS/cm의 우수한 전도도를 나타냈고 (표 5), 복합 전해질의 이온 전도도가 고분자 상의 총 20 wt.%에서 SEBS-gMA의 분율 증가에 따라 기하급수적으로 하락한다는 증거를 제공한다. 이러한 경향은 세미-로그 스케일에서 전도도의 선형 하락을 보여준다. 순수한 SEBS-gFA가 유기 매트릭스로서 사용되었을 때, 전도도는 단지 2.3x 배 더 낮았다. 아지로다이트 복합체의 경우, SEBS-gMA에 대한 전도도는 유리 복합체에서 관찰된 약 90%에 비해 약 30% 더 낮았다. 이러한 결과는 유리질 재료가 극성 용매 또는 고분자 유도 결정화에 민감하여, 심각한 전도도 손실을 야기함을 보여준다. 반면에, 결정질 아지로다이트는 결정화 과정 동안 전도도 손실을 겪지 않기 때문에 (실제 무기 분말이 아닌 비극성 SEBS 결합체를 사용한 복합체와 비교하여) 더 우수한 전도도 유지를 보여준다.

[0115]

일부 구체예에서, 아지로다이트(또는 다른 결정질 황화물 전도체) 복합체는 무기물을 분해하는 극성 용매를 사용하지 않고 공정이 수행되는 한, 매우 극성인 것을 포함하여 다양한 고분자 결합체로써 제조될 수 있다. 아래 표 4는 극성이 증가하는 5 wt.% 결합체(95 wt.% 아지로다이트), SEBS-gMA, NBR₂₀(20% 니트릴 기) 및 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc)로 제조된 복합체를 요약하며, 이는 약 0.5 mS/cm 내지 0.7mS/cm의 전도도를 나타낸다. 더 극성인 결합체가 있는 복합체의 전도도 하락이 있지만, 유리의 경우만큼 급격하지는 않다. 제조된 복합체는 더 우수한 기계적 특성을 가지면서 우수한 전도도를 유지한다.

[0116]

표 4: 아지로다이트-함유 복합체의 전도도

전도체 조성물	고분자 결합체	25° C /mS · cm ⁻¹ 에서의 전도도
Li _{5.6} PS _{1.4} Cl _{1.4}	SEBS-gMA	0.705
	NBR ₂₀	0.606
	PVA	0.508

[0117]

[0118]

모든 복합체의 기계적 테스트를 수행하여 탄성 계수, 인장 강도 및 파단 신율을 수득했다. 기계적 테스트는 순수한 고분자 필름과 동일한 조건하에 수행되었다. 모듈러스, 인장 강도 및 파단 신율 값은 응력-변형률 곡선으로부터 추출되었고 표 5에 요약된다.

[0119]

표 5: 80 wt.% 75:25=Li₂S:P₂S₅ 유리 또는 Li_{5.6}PS_{4.6}Cl_{1.4} 아지로다이트 및 여러 상이한 고분자 결합체(20 wt. %)가 있는 혼성물에 대해 측정된 전도도 및 기계적 특성

전도체 복합재	고분자 결합제	모듈러스 / GPa	인장 강도 / MPa	파단 신율 / %	25 ° C / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에서의 전도도
$\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ (80 wt.%)	SEBS	0.575 ± 0.116	4.24 ± 0.68	2.20 ± 0.33	0.182
	SEBS-gMA	0.646 ± 0.107	5.56 ± 0.08	4.47 ± 0.27	0.023
	SEBS:SEBS-gMA (4:1)	-	-	-	0.102
	SEBS-gFA	0.606 ± 0.065	8.29 ± 0.27	17.00 ± 0.30	0.078
$\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{1.4}\text{Cl}_{1.4}$ (80 wt.%)	SEBS	0.815 ± 0.060	5.74 ± 0.13	1.98 ± 0.19	0.325
	SEBS-gMA	0.758 ± 0.105	11.6 ± 0.00	20.24 ± 2.24	0.213

[0120]

[0121]

여러 상이한 결합제를 사용한 복합재에 대해 수득한 응력-변형률 곡선의 시각적 비교는 기계적 특성의 명백한 차이를 나타냈다. 더 높은 극성 결합제로 제조된 복합재의 인장 강도 및 파단 신율 증가. SEBS 단독 복합재의 경우에, 샘플은 약 2% 연신율에서만 파단된다. 2 wt. % 정도로 적은 말레인 그래프트를 포함하는 SEBS-gMA가 복합재에 혼입되는 경우 값은 두 배가 되어 75:25= $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 유리 복합재에 대해 4.5%에 도달한다. 복합재의 탄성은 아지르다이트-함유 복합재의 경우 약 10 배까지 더 증가하여, 20.24% 연신율을 제공한다. 푸르푸릴 기를 사용한 추가의 개질은 (SEBS-gFA) 극성 기의 wt.%를 3.5 wt.%로 증가시켰다. 이러한 개질은 75:25= $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 유리 복합재의 경우 파단 신율을 17.0%로 극적으로 증가시켰고, 이는 각각 SEBS 및 SEBS-gMA의 경우보다 8.5 및 4 배 더 높다. 동일한 경향이 필름의 인장 강도에 대해 관찰되었고, 이는 SEBS, SEBS-gMA 및 SEBS-gFA 결합제 각각에 대해 4.2, 5.6 및 8.3 MPa 값을 나타내어, 더 극성인 결합제가 유리 매트릭스에 혼입될 때 파손에 대한 필름의 개선된 저항성의 증거를 제공한다.

[0122]

결합제가 SEBS로부터 SEBS-gMA로 변경되었을 때 극한 강도가 5.74로부터 11.6 MPa로 변하는 아지르다이트 필름에 대해서도 유사한 관찰이 이루어졌다. 탄성 계수는 결합제의 유형에 거의 의존하지 않았고, 유리에 대해 0.57-0.65 GPa 및 아지르다이트 복합재에 대해 0.76-0.82 GPa로 다양했다.

[0123]

표 5의 복합재는 더 높은 고분자 로딩으로 인해 표 4의 것보다 더 낮은 전도도를 갖는다. 그러나, 아지르다이트-함유 복합재의 전도도 유지는 명백하다. 일부 구체예에서, 극성 고분자 중의 아지르다이트는 90wt%, 85wt %, 또는 80 wt %의 최대 이온 전도성 입자 함량으로 25°C에서 적어도 $0.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C에서 적어도 $0.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 또는 25°C에서 적어도 $0.35 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 전도도를 가질 수 있다. 동시에, 극성 기의 존재로 인해 기계적 특성이 우수할 수 있고, 예를 들어, 파단 신율이 적어도 5%, 10%, 15%, 또는 20%이다.

[0124]

데이터는 복합 전해질의 특성이 유기상 및 무기상의 조성을 제어함으로써 미세하게 조정될 수 있음을 나타낸다. 결합제의 화학적 조성에 대한 미미한 변화는 생성된 복합재의 특성에 막대한 영향을 미칠 수 있다. 전도도가 허용 가능한 실온 범위에서 유지될 수 있으면서, 기계적 강도 및 탄성이 2%만큼 적은 극성 작용기를 첨가하여 여러 번 증가될 수 있다.

[0125]

무기상

[0126]

본원에 기재된 복합재 물질의 무기상은 알칼리 이온을 전도한다. 일부 구체예에서, 이는 복합재 물질을 통해 이온 전도성 경로를 제공하여 복합재 물질의 모든 이온 전도도를 담당한다.

[0127]

무기상은 알칼리 이온을 전도하는 미립자 고체 상태 물질이다. 아래 주어진 실시예에서, 리튬 이온 전도성 물질이 주로 설명되지만, 소듐 이온 전도성 또는 다른 알칼리 이온 전도성 물질이 사용될 수도 있다. 다양한 구체예에 따르면 물질은 유리 입자, 세라믹 입자, 또는 유리 세라믹 입자일 수 있다. 이 방법은 유리 또는 유리 세라믹 입자를 갖는 복합재에 특히 유용하다. 특히, 전술한 바와 같이, 상기 방법은 입자의 결정화(또는 추가 결정화)를 유도하지 않고 유리 또는 유리 세라믹 입자 및 극성 고분자를 갖는 복합재를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0128]

본원에 기재된 고체 상태 조성물은 특정 유형의 화합물에 제한되지 않지만 임의의 고체 상태 무기 이온 전도성 미립자 물질을 사용할 수 있고, 이의 예는 아래에 주어진다.

[0129]

일부 구체예에서, 무기 물질은 단일 이온 전도체이고, 이는 1에 가까운 운반율을 갖는다. 전해질에서 이온의 운

반율은 이온에 대해 전해질에서 운반되는 총 전류의 분율이다. 단일-이온 전도체는 1에 가까운 운반율을 갖는다. 다양한 구체예에 따르면 고체 전해질의 무기상의 운반율은 적어도 0.9(예를 들어, 0.99)이다.

- [0130] 무기상은 산화물 기반 조성물, 황화물 기반 조성물, 또는 인산염 기반 조성물일 수 있고, 결정질, 부분적 결정질, 또는 비정질일 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 방법의 특정 구체예는 극성 고분자의 존재에서 분해될 수 있는 황화물 기반 조성물에 특히 유용하다.
- [0131] 특정 구체예에서, 무기상은 전도도를 증가시키기 위해 도핑될 수 있다. 고체 리튬 이온 전도성 물질의 예는 페로브스카이트(예를 들어, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq .67$), 리튬 초이온 전도체(LISICON) 화합물(예를 들어, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, $0 \leq x \leq 1$; $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$), 티오-LISICON 화합물(예를 들어, $\text{Li}_{4-x}\text{A}_{1-y}\text{B}_y\text{S}_4$, A는 Si, Ge 또는 Sn, B는 P, Al, Zn, Ga; $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$), 가넷(예를 들어 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$, M은 Ta 또는 Nb); NASICON-형 Li 이온 전도체(예를 들어, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), 산화물 유리 또는 유리 세라믹(예를 들어, Li_3BO_3 - Li_2SO_4 , Li_2O - P_2O_5 , Li_2O - SiO_2), 아지로드ایت(예를 들어 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 여기서 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 황화물 유리 또는 유리 세라믹(예를 들어, $75\text{Li}_2\text{S}$ - $25\text{P}_2\text{S}_5$, Li_2S - SiS_2 , LiI - Li_2S - B_2S_3) 및 인산염(예를 들어, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$)을 포함한다. 추가의 예는 리튬 풍부 안티-페로브스카이트(LiRAP) 입자를 포함한다. 본원에 참고로 포함된 Zhao and Daement, Jour. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (36), pp 15042-15047에 기재된 바와 같이, 이들 LiRAP 입자는 실온에서 10^{-3} S/cm 초과인 이온 전도도를 갖는다.
- [0132] 고체 리튬 이온 전도성 물질의 예는 소듐 초이온 전도체(NASICON) 화합물(예를 들어, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$)을 포함한다. 고체 리튬 이온 전도성 물질의 추가 예는 Cao et al., Front. Energy Res. (2014) 2:25 및 Knauth, Solid State Ionics 180 (2009) 911-916에서 찾을 수 있고, 이들 모두는 본원에 참고로 포함된다.
- [0133] 이온 전도성 유리의 추가 예는 Ribes et al., J. Non-Cryst. Solids, Vol. 38-39 (1980) 271-276 및 Minami, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 95-96 (1987) 107-118에 개시되고, 이들은 본원에 참고로 포함된다.
- [0134] 다양한 구체예에 따르면 무기상은 하나 이상의 유형의 무기 이온 전도성 입자를 포함할 수 있다. 무기상의 입자 크기는 특정 응용 분야에 따라 달라질 수 있고, 대부분의 응용 분야에 대해 조성물의 입자의 평균 직경은 0.1 μm 내지 500 μm 이다. 일부 구체예에서, 평균 직경은 0.1 μm 내지 100 μm 이다. 일부 구체예에서, 입자 패킹을 최적화하기 위해 다정 크기 분포가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이정 분포가 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 복합재에서 평균 최근접 입자 거리가 1 μm 이하가 되도록 1 μm 이상의 크기를 갖는 입자가 사용된다. 이는 덴드라이트 성장을 방지하는 데 도움이 될 수 있다. 일부 구체예에서, 평균 입자 크기는 10 μm 미만 또는 7 μm 미만이다. 일부 구체예에서, 평균 크기가 7 μm 미만인 제1 크기 분포 및 10 μm 초과인 제2 크기를 갖는 다정 크기 분포가 사용될 수 있다. 더 큰 입자는 더 강한 기계적 특성 및 더 우수한 전도도를 갖는 막을 유발하는 반면, 더 작은 입자는 더 낮은 기공률 및 더 우수한 밀도를 갖는 더 압착된 균일한 필름을 제공한다.
- [0135] 무기상은 임의의 적절한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 결정질 물질은 용액, 졸-겔 및 고체 상태 반응과 같은 여러 상이한 합성 방법을 사용하여 수득될 수 있다. 유리 전해질은 본원에 참고로 포함된 Tatsumisago, M.; Takano, R.; Tadanaga K.; Hayashi, A. J. Power Sources 2014, 270, 603-607에 기재된 바와 같이 급냉-용융, 용액 합성 또는 기계적 분쇄에 의해 수득될 수 있다.
- [0136] 본원에서 사용된 용어 비정질 유리 물질은 작은 결정성 영역을 가질 수 있지만 적어도 절반이 비정질인 물질을 지칭한다. 예를 들어, 비정질 유리 입자는 완전히 비정질 (100% 비정질), 적어도 95% (vol). 비정질, 적어도 80% (vol.) 비정질, 또는 적어도 75% (vol.) 비정질일 수 있다. 이러한 비정질 입자는 하나 이상의 작은 결정성 영역을 가질 수 있지만, 입자를 통한 이온 전도는 대부분 또는 전체적으로 등방성인 전도 경로를 통한다.
- [0137] 이온 전도성 유리-세라믹 입자는 비정질 영역을 갖지만 적어도 절반은 결정질이고, 예를 들어, 적어도 75% (vol.) 결정도를 갖는다. 유리-세라믹 입자가 본원에 기재된 복합재에서 사용될 수 있고, 유리-세라믹 입자는 등방성 전도 경로에 대해 특정 구체예에서 유용한 비교적 많은 양의 비정질 특징(예를 들어, 적어도 40 (vol) % 비정질)을 갖는다. 일부 구체예에서, 이온 전도성 세라믹 입자가 사용될 수 있다. 이온 전도성 세라믹 입자는 작은 비정질 영역을 가질 수 있지만 대부분 결정질인 물질을 지칭한다. 예를 들어, 세라믹 입자는 완전히 결정질 (100% vol. 결정질) 또는 적어도 95% (vol). 결정질일 수 있다.
- [0138] 일부 구체예에서, 무기상은 아지로드ایت를 포함한다. 아지로드ایت는 다음 일반식을 가질 수 있다:

- [0139] $A_{7-x}PS_{6-x}Hal_x$
- [0140] A는 알칼리 금속이고 Hal은 염소(Cl), 브로민(Br), 및 아이오딘(I)으로부터 선택된다.
- [0141] 일부 구체예에서, 아지로드ایت는 상기 주어진 바와 같은 일반식을 가질 수 있고, 추가로 도핑될 수 있다. 한 예는 친황성(thiophilic) 금속으로 도핑된 아지로드ایت이다:
- [0142] $A_{7-x-(z*m)}M_m^zPS_{6-x}Hal_x$
- [0143] 여기서 A는 알칼리 금속이고; M은 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 및 수은(Hg)으로부터 선택된 금속이고; Hal은 염소(Cl), 브로민(Br), 및 아이오딘(I)으로부터 선택되고; z는 금속의 산화 상태이고; $0 \leq x \leq 2$; 및 $0 \leq m < (7-x)/z$ 이다. 일부 구체예에서, A는 리튬(Li), 소듐(Na) 또는 포타슘(K)이다. 일부 구체예에서, A는 Li이다. 금속 도핑된 아지로드ایت는 본원에 참고로 포함되는 미국 출원 번호 제 16/829,962호에 추가로 설명된다. 일부 구체예에서, 복합체는 예를 들어, 본원에 참고로 포함된 미국 특허 출원 번호 제 16/576,570호에 기재된 바와 같은 산화물 아지로드ایت를 포함할 수 있다. 알칼리 금속 아지로드ایت는 위에 주어진 화학식의 아지로드ایت 및 $Li_{7-x+y}PS_{6-x}Cl_{x+y}$ (여기서 x 및 y는 식 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 및 $-3.0x+1.8 \leq y \leq -3.0x+5$ 를 충족시킴)를 포함하는 미국 특허 공개 번호 20170352916에 기재된 아지로드ایت, 또는 $A_{7-x+y}PS_{6-x}Hal_{x+y}$ 화학식을 갖는 다른 아지로드ایت를 포함한다. 이러한 아지로드ایت는 위에 기재된 바와 같이 금속으로 또한 도핑될 수 있고, 이는 $A_{7-x+y-(z*m)}M_m^zPS_{6-x}Hal_{x+y}$ 를 포함한다.
- [0144] 광물 아르지로드ایت, Ag_8GeS_6 은 Ag_4GeS_4 와 2 당량의 Ag_2S 의 공결정으로서 간주될 수 있다. 다양한 이온의 동일한 전체 공간 배열을 유지하면서 이 결정에서 양이온과 음이온 모두의 치환이 이루어질 수 있습니다. Li_7PS_6 에서, PS_4^{3-} 이온은 원래 광물에서 GeS_4^{4-} 가 차지하는 결정학적 위치에 존재하는 반면, S^{2-} 이온은 원래 위치를 유지하고 Li^+ 이온은 원래 Ag^+ 이온의 위치를 취한다. 원래 Ag_8GeS_6 과 비교하여 Li_7PS_6 에 더 적은 양이온이 있으므로, 일부 양이온 부위가 비어 있다. 원래 아지로드ایت 광물의 이러한 구조적 유사체는 아지로드ایت로도 지칭된다.
- [0145] Ag_8GeS_6 및 Li_7PS_6 은 모두 실온에서 사방정계 결정인 한편, 고온에서 입방 공간군으로의 상전이가 일어난다. 1 당량의 LiCl를 하나의 Li_2S 로 추가로 대체하는 것은 물질 Li_6PS_5Cl 를 산출하고, 이는 여전히 아르지로드ایت 구조를 유지하지만 실온 아래에서 사방정계에서 입방 상전이를 거치고 현저히 더 높은 리튬-이온 전도도를 갖는다. 양이온 및 음이온의 전체 배열이 이 물질에서도 동일하게 유지되므로, 이는 또한 일반적으로 아르지로드ایت로도 지칭된다. 따라서 이러한 전체 구조를 또한 유지하는 추가의 대체물이 아르지로드ایت로도 지칭될 수 있다. 알칼리 금속 아지로드ایت는 더욱 일반적으로 원래 아지로드ایت 구조에서 Ag^+ 자리를 차지하는 알칼리 금속을 갖는 전도성 결정의 부류 중 하나이며, 원래 광물에서 발견되는 음이온의 공간 배열을 유지한다.
- [0146] 한 예에서, 이러한 광물 유형의 첫 번째 리튬-함유 예인 Li_7PS_6 , PS_4^{3-} 이온은 원래 광물에서 GeS_4^{4-} 가 차지하는 결정학적 위치에 상주하는 반면, S^{2-} 이온은 원래 위치 및 Li^+ 이온이 원래 Ag^+ 이온의 위치를 차지하여 유지된다. 원래 Ag_8GeS_6 과 비교하여 Li_7PS_6 에 더 적은 양이온이 있으므로, 일부 양이온 부위가 비어 있다. 위에서 나타난 바와 같이, 1 당량의 LiCl를 하나의 Li_2S 로 추가로 대체하는 것은 물질 Li_6PS_5Cl 를 산출하고, 이는 여전히 아르지로드ایت 구조를 유지한다. 도 2는 입방 아지로드ایت Li_6PS_5Cl 을 나타낸다. 도 2의 예에서, Li^+ 는 아지로드ایت 광물의 Ag^+ 자리를 차지하고, PS_4^{3-} 은 원래의 GeS_4^{4-} 자리를 차지하고, S^{2-} 및 Cl^- 의 일대일 비율은 둘의 원래 S^{2-} 자리를 차지한다.
- [0147] 전체 아지로드ایت 구조를 유지하는 치환이 이루어질 수 있는 다양한 방식이 있다. 예를 들어, 원래 광물은 O^{2-} , Se^{2-} , 및 Te^{2-} 와 같은 칼코겐 이온으로 치환될 수 있는 2 당량의 S^{2-} 를 갖는다. S^{2-} 의 상당 분율이 할로겐으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 2 당량의 S^{2-} 중 최대 약 1.6은 시스템의 다른 이온에 따라 정확한 양으로 Cl^- , Br^- , 및 I^- 로 치환될 수 있다. Cl^- 은 크기가 S^{2-} 와 유사하지만, 둘 대신 하나의 전하를 가지며 실질적으로 상이한 결

합 및 반응성 특성을 갖는다. 다른 치환이 이루어질 수 있으며, 예를 들어, S^{2-} 의 일부가 할로젠 (예를 들어, Cl^-)으로 치환되고 나머지는 Se^{2-} 로 치환될 수 있다. 유사하게, GeS_4^{3-} 자리에 대해 다양한 치환이 이루어질 수 있다. PS_4^{3-} 은 GeS_4^{3-} 을; 또한 PO_4^{3-} , PSe_4^{3-} , SiS_4^{3-} 등이 대체할 수 있다. 이들은 모두 칼코겐 원자가 있는 사면체 이온이고, 전체적으로 S^{2-} 보다 크고, 삼중으로 또는 사중으로 하전된다.

[0148]

위에 기재된 Li_6PS_5Cl 아지로드ایت 구조와 비교될 다른 예에서, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I 는 클로라이드 대신 더 큰 할라이드를 대체하고, 예를 들어, Li_6PO_5Cl 및 Li_6PO_5Br 이다. 특정 아지로드ایت를 설명할 목적으로 본원에 참고로 포함되는 Z. anorg. Allg. Chem., **2010**, no. 636, 1920-1924는 기재된 할라이드 치환뿐만 아니라 구조의 모든 황 원자를, S^{2-} 및 PS_4^{3-} 이온 모두에서, 산소로 교환하는 것을 포함한다. 리튬-함유 아지로드ایت의 대부분의 예에서 발견되는 PS_4^{3-} 이온의 인 원자는 또한 부분적으로 또는 전체적으로 치환될 수 있고, 예를 들어 시리즈 $Li_{7+x}M_xP_{1-x}S_6$ ($M = Si, Ge$)은 x의 넓은 범위에 걸쳐 아지로드ایت 구조를 형성한다. 특정 아지로드ایت를 설명하는 목적으로 본원에 참고로 포함되는 J. Mater. Chem. A, **2019**, no. 7, 2717-2722를 참조하라. 할로젠을 포함하면서 P에 대한 치환이 또한 이루어질 수 있다. 예를 들어, $Li_{6+x}Si_xP_{1-x}S_5Br$ 은 $x = 0$ 으로부터 약 0.5까지 안정하다. 특정 아지로드ایت를 설명하는 목적으로 본원에 참고로 포함되는 J. Mater. Chem. A, **2017**, no. 6, 645-651을 참조하라. SbS_4^{3-} 및 MS_4^{4-} 의 혼합이 PS_4^{3-} 대신 치환되고 I^- 가 Cl^- 대신 사용되는 시리즈 $Li_{7+x}M_xSb_{1-x}S_6$ ($M = Si, Ge, Sn$)의 화합물이 제조되었고 아지로드ایت 구조를 형성하는 것으로 밝혀졌다. 특정 아지로드ایت를 설명할 목적으로 본원에 참고로 포함되는 J. Am. Chem. Soc., **2019**, no. 141, 19002-19013을 참조하라. 리튬 (또는 은) 이외의 다른 양이온도 양이온 자리로 치환될 수 있다. Cu_6PS_5Cl , Cu_6PS_5Br , Cu_6PS_5I , Cu_6AsS_5Br , Cu_6AsS_5I , $Cu_{7.82}SiS_{5.82}Br_{0.18}$, Cu_7SiS_5I , $Cu_{7.49}SiS_{5.49}I_{0.51}$, $Cu_{7.44}SiSe_{5.44}I_{0.56}$, $Cu_{7.75}GeS_{5.75}Br_{0.25}$, Cu_7GeS_5I 및 $Cu_{7.52}GeSe_{5.52}I_{0.48}$ 이 모두 합성되었고 아지로드ایت 결정 구조를 갖는다. 특정 아지로드ایت를 설명할 목적으로 본원에 참고로 포함되는 Z. Kristallogr., **2005**, no. 220, 281-294를 참조하라. 예의 목록으로부터, 단일 요소가 아지로드ایت 구조의 다양한 부분에서 치환될 수 있을 뿐만 아니라, 치환의 조합도 흔히 아지로드ایت 구조를 생성함을 알 수 있다. 이들은 $Li_{7-x+y}PS_{6-x}Cl_{x+y}$ (여기서 x 및 y는 식 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 및 $-3.0x+1.8 \leq y \leq -3.0x+5.7$ 을 충족시킴)을 포함하는 미국 특허 공개 번호 20170352916에 기재된 아지로드ایت를 포함한다.

[0149]

본원에 기재된 조성물에서 사용되는 아지로드ایت는 상당한 (20% 이상, 흔히 50% 이상) 음이온이 황-함유인 (예를 들어, S^{2-} 및 PS_4^{3-}) 황화물 기반 이온 전도체를 포함한다. 설파이드 기반 리튬 아지로드ایت 물질은 높은 Li^+ 이동성을 나타내고 리튬 배터리에서 관심사이다. 위에 나타난 바와 같이, 이러한 일족의 예시 물질은 Li_6PS_5Cl 이고, 이는 Li_3PS_4 , Li_2S , 및 $LiCl$ 의 삼원 공결정이다. 본원에 기재된 아지로드ایت의 다양한 구체예는 아지로드ایت 결정 구조에서 리튬 양이온 자리를 차지할 수 있는 친황성 금속을 갖는다. 도 2에 나타나는 아지로드ایت에서, 각 양이온은 PS_4^{3-} 음이온의 일원인 두 개의 황, 하나의 S^{2-} 황 음이온, 및 둘의 클로라이드 음이온과 배위된다. 일부 구체예에서, 친황성 금속은 이러한 리튬 양이온 자리의 일부 분율을 차지하여 황화 수소 생성을 억제한다. 다른 알칼리 금속 아지로드ایت를 유사하게 도핑하기 위해 친황성 금속이 사용될 수 있다.

[0150]

복합재

[0151]

유기상 및 비이온 전도성 입자를 포함하는 복합재가 본원에 제공된다. 일부 구체예에서, 유기상은 이온 전도도를 실질적으로 갖지 않고, "비이온 전도성"으로 지칭된다. 본원에 기재된 비이온 전도성 고분자는 0.0001 S/cm 미만의 이온 전도도를 갖는다. 일부 구체예에서, 유기상은 LiI 과 같은 염의 존재에서 이온 전도성인 고분자를 포함할 수 있다. 염의 존재에서 이온 전도성인 이온 전도성 고분자, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)는 LiI 과 같은 염을 용해하거나 해리시킨다. 비이온 전도성 고분자는 염을 용해 또는 해리시키지 않고 염의 존재에서도 이온 전도성이 아니다. 이는 염을 용해시키지 않으면, 전도시킬 이동성 이온이 없기 때문이다.

[0152]

고체상 복합재에서 고분자 로딩은 일부 구체예에서 비교적 높을 수 있고, 예를 들어, 적어도 2.5%-30중량%이다. 다양한 구체예에 따르면, 이는 0.5 wt% - 60 wt% 고분자, 1 wt% - 40 wt% 고분자, 또는 5 wt% - 30 wt%일 수

있다. 고체상 복합재는 연속 필름을 형성한다.

- [0153] 일부 구체예에서, 무기 전도체는 복합재의 적어도 75 wt%, 적어도 80 wt%, 적어도 85 wt%, 적어도 90 wt%, 또는 적어도 95 wt%이다. 전도도는 증가하는 함량에 따라 증가하지만, 기계적 강도는 감소할 수 있다. 일부 구체예에서, 무기 전도체는 75wt% 내지 98wt%, 예를 들어 80wt% 내지 95wt%이다. 복합재의 잔부는 고분자일 수 있다.
- [0154] 위에 나타난 바와 같이, 복합재는 작용기화된 고분자 뼈대 결합제를 함유한다. 결합제는 작용기화 및 비작용기화 고분자 결합제의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 결합제는 비극성 고분자(예를 들어, SEBS) 및 작용기화된 버전의 고분자(예를 들어, SEBS-gFA)의 혼합물일 수 있다. 혼합물은 다양한 구체예에 따른 1:9 - 9:1 wt. % 고분자:작용기화된 고분자 예를 들어, 1:5 - 5:1, 또는 1:4 - 4:1일 수 있다. 개질되지 않은 버전의 고분자(SEBS)는 비작용기화 고분자 및 고분자의 특성을 변화시키지 않는 중요하지 않은 작용기 그룹을 포함하는 고분자를 포함한다. 유사하게, 일부 구체예에서, 결합제는 상이한 작용기화도(예를 들어, 1wt% 및 4wt%)를 갖는 둘 이상의 고분자의 혼합물일 수 있다.
- [0155] 다양한 구체예에 따르면 고분자 결합제는 본질적으로 복합재의 유기상 전체, 또는 복합재의 95 wt. % 이상, 90 wt. % 이상, 80 wt. % 이상, 70 wt. % 이상, 60 wt. % 이상, 또는 50 wt. % 이상일 수 있다.
- [0156] 일부 구체예에서, 복합재는 본질적으로 이온 전도성 무기 입자 및 유기상으로 구성된다. 그러나, 대안의 구체예에서, 하나 이상의 추가 성분이 고체 복합재에 첨가될 수 있다.
- [0157] 다양한 구체예에 따르면 고체 조성물은 첨가된 염을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 리튬 염(예를 들어, LiPF₆, LiTFSI), 포타슘 염, 소듐 염 등은 PEO와 같은 이온 전도성 고분자를 포함하는 구체예에서 이온 전도도를 개선하기 위해 첨가될 수 있다. 일부 구체예에서, 고체 상태 조성물은 염이 실질적으로 첨가되지 않는다. "염이 실질적으로 첨가되지 않음"은 미량 이하의 염을 의미한다. 일부 구체예에서, 복합재의 이온 전도도는 실질적으로 무기 입자에 의해 제공된다. 이온 전도성 고분자가 사용되는 경우에도, 이는 복합재의 이온 전도도에 0.01 mS/cm, 0.05 mS/cm 또는 0.1 mS/cm 이상 기여하지 않을 수 있다. 다른 구체예에서, 이는 더 많은 기여를 수 있다.
- [0158] 일부 구체예에서, 고체 상태 조성물은 하나 이상의 전도도 향상제를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 전해질은 Al₂O₃와 같은 세라믹 충전제를 포함하는 하나 이상의 충전제 재료를 포함할 수 있다. 사용되는 경우, 충전제는 특정 구체예에 따라 이온 전도체일 수 있거나 아닐 수 있다. 일부 구체예에서, 복합재는 하나 이상의 분산제를 포함할 수 있다. 또한, 일부 구체예에서, 고체 상태 조성물의 유기상은 특정 응용에 바람직한 기계적 특성을 갖는 전해질의 제조를 용이하게 하기 위해 하나 이상의 추가 유기 성분을 포함할 수 있다.
- [0159] 아래에서 추가로 논의되는 일부 구체예에서, 복합재는 전극에 혼입되거나 혼입될 준비가 되어 있고 전기화학적 활성 물질 및 선택적으로 전자 전도성 첨가제를 포함한다. 전극의 구성성분 및 조성물의 예가 아래에 제공된다.
- [0160] 일부 구체예에서, 전해질은 전극의 표면에 부동태화 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 전극 안정화제를 포함할 수 있다. 전극 안정화제의 예는 미국 특허 제9,093,722호에 설명된다. 일부 구체예에서, 전해질은 전술한 바와 같이 전도도 향상제, 충전제, 또는 유기 성분을 포함할 수 있다.
- [0161] 복합재는 독립형 필름, 이형 필름에 제공된 독립형 필름, 배터리 또는 기타 장치, 예컨대 전극 또는 분리막의 구성요소에 적층된 필름, 또는 전극, 분리막, 또는 기타 구성요소에 주조된 필름으로 제공될 수 있다.
- [0162] 복합재 필름은 특정 배터리 또는 다른 장치 설계에 따라 임의의 적합한 두께일 수 있다. 많은 응용 분야의 경우, 두께는 1 마이크로미터 내지 250 마이크로미터, 예를 들어 15 마이크로미터일 수 있다. 일부 구체예에서, 전해질은 예를 들어 약 수 밀리미터로 상당히 더 두꺼울 수 있다.
- [0163] 일부 구체예에서, 복합재는 슬러리 또는 페이스트로서 제공된다. 그러한 경우에, 조성물은 나중에 증발될 용매를 포함한다. 또한, 조성물은 저장 안정성을 위해 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 그러한 화합물은 아크릴 수지를 포함할 수 있다. 가공 준비가 되면 슬러리 또는 페이스트는 기관에 적절하게 캐스팅 또는 스프레딩되고 건조될 수 있다. 다양한 구체예에 따르면, 슬러리는 약 40wt%-50wt% 고체 함량, 예를 들어, 42wt%-45wt%를 가질 수 있다. 고체 함량은 무기 입자(예를 들어, 80wt% 내지 95wt% 무기 전도체 및 5wt% 내지 20wt% 고분자)이다.
- [0164] 일부 구체예에서, 복합재는 압출될 수 있는 고체 혼합물로 제공된다.
- [0165] **장치**
- [0166] 본원에 기재된 복합재는 배터리 및 연료 전지를 포함하지만 이에 제한되지 않는, 이온 전도체를 사용하는 임의

의 장치에 혼입될 수 있다. 배터리에서, 예를 들어, 복합체는 전해질 분리막으로서 사용될 수 있다.

[0167] 전극 조성물은 전극 활성 물질 및 선택적으로 전도성 첨가제를 추가로 포함한다. 예시 캐소드 및 애노드 조성이 아래에 주어진다.

[0168] 캐소드 조성물에 대해, 아래 표가 조성의 예를 제공한다.

구성성분	활성 물질	무기 전도체	전자 전도성 첨가제	유기상
예	• NMC • NCA • LiFePO₄ • LiCoO₂	• 아지로다이트 (예를 들어, Li₆PS₅Cl, Li_{5.6}PS_{4.6}Cl_{1.4}, Li_{5.4}M_{0.1}PS_{4.6}Cl_{1.4}, Li_{5.8}M_{0.1}PS₅Cl, Na_{5.8}M_{0.1}PS₅Cl • 황화물 유리 또는 유리 세라믹 (예를 들어, 75Li₂S · 25P₂S₅)	• 탄소 기반 • 활성탄 • CNT • 그래핀 • 흑연 • 탄소 섬유 • 카본 블랙 (예를 들어, Super C)	• PVDF-PS 공중합체 • PVDF:P(VDF-PS) 공중합체 • SEBS:P(VDF-PS) 공중합체 • SEBS • SBR • SIS • NBR
Wt % 범위	65%-88%	10%-33%	1%-5%	1%-5%

[0169]

[0170] 다양한 구체예에 따르면, 캐소드 활성 물질은 전이 금속 옥사이드이고, 리튬 니켈 코발트 망간 옥사이드 (LiMnCoMnO₂, 또는 NMC)가 예이다. LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC-622), LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂ (NMC-4330), 등을 포함하는 다양한 형태의 NMC가 사용될 수 있다. wt % 범위의 하단은 에어지 밀도에 의해 설정되고; 65 wt % 미만의 활성 물질을 갖는 조성물은 낮은 에너지 밀도를 가지며 유용하지 않을 수 있다.

[0171] 임의의 적절한 무기 전도체가 무기 전도체의 설명에서 상기 기재한 바와 같이 사용될 수 있다. Li_{5.6}PS_{4.6}Cl_{1.4}는 높은 전도도를 갖는 아지로다이트의 예이다. Li_{5.4}Cu_{0.1}PS_{4.6}Cl_{1.4}가 높은 이온 전도도를 유지하고 황화 수소를 억제하는 아지로다이트의 예이다. 10 wt % 미만의 아지로다이트를 갖는 조성물은 낮은 Li⁺ 전도도를 갖는다. 황화물 유리 및 유리 세라믹이 또한 사용될 수 있다.

[0172] 전자 전도도 첨가제는 NMC와 같이, 낮은 전기 전도도를 갖는 활성 물질에 유용하다. 카본 블랙이 그러한 첨가제의 한 예이지만, 다른 카본 블랙, 활성탄, 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 및 탄소 나노튜브(CNT)를 포함하는 다른 탄소 기반 첨가제가 사용될 수 있다. 1 wt % 미만은 전자 전도도 개선에 충분하지 않을 수 있지만 5% 초과는 에너지 밀도 감소 및 활성 물질-아지로다이트 접촉 방해로 유발한다.

[0173] 임의의 적절한 유기상이 상기 기재한 바와 같이 사용될 수 있다. 1 wt % 미만은 원하는 기계적 특성을 달성하기에 충분하지 않을 수 있지만 5% 초과는 에너지 밀도 감소 및 활성 물질-무기 전도체-탄소 접촉 방해로 유발할 수 있다. 일부 구체예에서, PVDF는 비극성 고분자와 함께 또는 없이 사용된다.

[0174] 애노드 조성물에 대해, 아래 표가 조성의 예를 제공한다.

구성성분	일차 활성 물질	이차 활성 물질	무기 전도체	전자 전도성 첨가제	유기상
예	• Si-합유 활성 물질 • 원소 Si • Si-탄소 복합체 물질 • Si 합금, 예를 들어, Al, Zn, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Ti, Mg, Sn, Ge 중 하나 이상과 합금된 Si	• 흑연	• 아지로다이트 (예를 들어, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.6}\text{Cl}_{1.4}$, $\text{Li}_{5.4}\text{M}_{0.1}\text{PS}_{4.6}\text{Cl}_{1.4}$, $\text{Li}_{5.6}\text{M}_{0.1}\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Na}_{5.6}\text{M}_{0.1}\text{PS}_5\text{Cl}$) • 황화물 유리 또는 유리 세라믹 (예를 들어, $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$)	• 탄소 기반 • 활성탄 • CNT • 그래핀 • 탄소 섬유 • 카본 블랙 (예를 들어, Super C)	• PVDF-PS 공중합체 • PVDF:PVDF-PS 공중합체 • SEBS:PVDF-PS 공중합체 • SEBS • SBR • SIS • NBR
Wt % 범위	Si 는 15%-50%	5%-40%	10%-50%	0%-5%	1%-5%

[0175]

[0176]

Si 및 흑연 모두가 활성 물질로서 사용되는 혼성 애노드는 흑연 함량 증가에 따라 더 높은 ICE를 전달하고 이는 애노드의 ICE가 Si/흑연 비율을 조정하여 캐소드의 ICE를 일치시키고 따라서 첫 번째 사이클에서 비가역적 용량 손실을 방지할 수 있음을 의미한다. ICE는 공정에 따라 달라질 수 있고, 특정 애노드 및 이의 가공에 따라 비교적 넓은 범위의 흑연 함량을 허용한다. 또한, 흑연은 전자 전도도를 개선하고 애노드의 치밀화를 도울 수 있다.

[0177]

임의의 적절한 무기 전도체가 캐소드와 관련하여 위에 기재된 바와 같이 사용될 수 있다.

[0178]

고표면적 전자 전도도 첨가제(예를 들어, 카본 블랙)이 일부 구체예에서 사용될 수 있다. Si는 낮은 전자 전도도를 가지며 그러한 첨가제는 (전자 전도체이지만 낮은 표면적을 갖는) 흑연에 추가하여 도움이 될 수 있다. 그러나, Si 합금의 전자 전도도는 상당히 높기 때문에 일부 구체예에서 첨가제의 사용을 불필요하게 할 수 있다. 다른 고표면적 탄소(카본 블랙, 활성탄, 그래핀, 탄소 나노튜브)가 또한 Super C 대신 사용될 수 있다.

[0179]

임의의 적절한 유기상이 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, PVDF가 사용된다.

[0180]

애노드, 캐소드, 및 애노드 및 캐소드와 작동 가능하게 결합된 상기 기재된 바와 같은 순응성 고체 전해질 조성물을 포함하는 알칼리 금속 배터리 및 알칼리 금속 이온 배터리가 본원에 제공된다. 배터리는 애노드와 캐소드를 물리적으로 분리하기 위한 분리막을 포함할 수 있고; 이는 고체 전해질 조성물일 수 있다.

[0181]

적합한 애노드의 예는 리튬 금속, 리튬 합금, 소듐 금속, 소듐 합금, 흑연과 같은 탄소질 재료, 및 이들의 조합으로 형성된 애노드를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 적합한 캐소드의 예는 전이 금속 옥사이드, 도핑된 전이 금속 옥사이드, 금속 포스페이트, 금속 셀파이드, 리튬 철 포스페이트, 황 및 이들의 조합으로 형성된 캐소드를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 구체예에서, 캐소드는 황 캐소드일 수 있다.

[0182]

알칼리 금속-공기 배터리, 예컨대 리튬-공기 배터리, 소듐-공기 배터리, 또는 포타슘-공기 배터리에서, 캐소드는 산소에 투과성일 수 있고 (예를 들어, 메조다공성 탄소, 다공성 알루미늄 등), 캐소드는 캐소드에서 리튬 이온 및 산소로써 발생하는 환원 반응을 향상시키기 위해 내부에 혼입된 금속 촉매(예를 들어, 망간, 코발트, 루테튬, 백금, 또는 은 촉매, 또는 이들의 조합)를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0183]

일부 구체예에서, 리튬 금속 애노드 및 황 함유 캐소드를 포함하는 리튬-황 전지가 제공된다. 일부 구체예에서, 본원에 기재된 고체 상태 복합 전해질은 덴드라이트 형성을 방지함으로써 리튬 금속 애노드, 및 방전 동안 캐소드에서 형성된 폴리설파이드 중간체를 용해시키지 않음으로써 황 캐소드 두 가지 모두를 고유하게 가능하게 한다.

[0184]

이온 흐름을 투과할 수 있는 임의의 적합한 재료로부터 형성된 분리막이 또한 포함되어 애노드 및 캐소드가 서

로 직접 전기적으로 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 그러나, 본원에 기재된 전해질 조성물이 고체 조성물이므로, 이들은 특히 필름 형태인 경우 분리막으로서 작용할 수 있다.

- [0185] 일부 구체예에서, 고체 전해질 조성물은 사이클링 동안 알칼리 이온의 중간 삽입에 의존하는 알칼리 이온 배터리에서 애노드와 캐소드 사이의 전해질로서 작용한다.
- [0186] 전술한 바와 같이, 일부 구체예에서, 고체 복합 조성물은 배터리의 전극에 혼입될 수 있다. 전해질은 위에 기재된 순응성 고체 전해질 또는 액체 전해질을 포함하는 임의의 다른 적절한 전해질일 수 있다.
- [0187] 일부 구체예에서, 배터리는 전극/전해질 이중층을 포함하고, 각 층은 본원에 기재된 이온 전도성 고체 상태 복합 재료가 혼입된다.
- [0188] 도 1A는 특정 구체예에 따른 전지의 개략도의 예를 보여준다. 전지는 음극 집전체(102), 애노드(104), 전해질/분리막(106), 캐소드(108), 및 양극 집전체(110)를 포함한다. 음극 집전체(102) 및 양극 집전체(110)는 구리, 강철, 금, 백금, 알루미늄 및 니켈과 같은 임의의 적절한 전기 전도성 재료일 수 있다. 일부 구체예에서, 음극 집전체(102)는 구리이고 양극 집전체(110)는 알루미늄이다. 집전체는 시트, 포일, 메쉬, 또는 폼과 같은 임의의 적절한 형태일 수 있다. 다양한 구체예에 따르면 애노드(104), 캐소드(108), 및 전해질/분리막(106) 중 하나 이상이 위에 기재된 바와 같이 유기상 및 황화물 전도체를 포함하는 고체 상태 복합재이다. 일부 구체예에서, 애노드(104), 캐소드(108) 및 전해질(106) 중 둘 이상이 위에 기재된 바와 같은 유기상 및 황화물 전도체를 포함하는 고체 상태 복합재이다.
- [0189] 일부 구체예에서, 집전체는 상응하는 전극에 매립될 수 있는 다공체이다. 예를 들어, 이는 메쉬일 수 있다. 소수성 고분자를 포함하는 전극은 포일 형태의 집전체에 잘 부착되지 않을 수 있지만; 메쉬는 우수한 기계적 접촉을 제공한다. 일부 구체예에서, 본원에 설명된 둘의 복합 필름은 메쉬 집전체에 대해 압착되어 전극에 매립된 집전체를 형성할 수 있다. 일부 구체예에서, 우수한 접촉을 제공하는 친수성 고분자가 사용된다.
- [0190] 도 1B는 본 발명의 특정 구체예에 따른 조립된 그대로의 리튬 금속의 개략도의 예를 보여준다. 조립된 그대로의 전지는 음극 집전체(102), 전해질/분리막(106), 캐소드(108), 및 양극 집전체(110)를 포함한다. 리튬 금속은 첫 번째 충전에서 생성되고 음극 집전체(102)에 도금되어 애노드를 형성한다. 전해질(106) 및 캐소드(108) 중 하나 또는 둘은 위에 기재된 바와 같은 복합 재료일 수 있다. 일부 구체예에서, 캐소드(108) 및 전해질(306)은 함께 전극/전해질 이중층을 형성한다. 도 1C는 본 발명의 특정 구체예에 따른 전지의 개략도의 예를 보여준다. 전지는 음극 집전체(102), 애노드(104), 캐소드/전해질 이중층(112), 및 양극 집전체(110)를 포함한다. 이중층의 각 층은 황화물 전도체를 포함할 수 있다. 그러한 이중층은, 예를 들어, 전해질 슬러리를 제조하고 이를 전극 층에 침착시켜 제조될 수 있다.
- [0191] 배터리의 모든 구성요소는 공지 기술에 따라 애노드 및 캐소드에 대한 전기적 연결을 설정하기 위한 외부 리드(lead) 또는 접촉이 있는 적합한 강성 또는 유연성 용기에 포함되거나 패키징될 수 있다.
- [0192] 상기 설명 및 청구범위에서, 수치 범위는 범위의 종점을 포함한다. 예를 들어, "y는 0 내지 0.8의 숫자임"은 0 및 0.8을 포함한다. 유사하게, 대시로 표현되는 범위는 범위의 종점을 포함한다.

도면

도면1

집전체 <u>102</u>
애노드 <u>104</u>
전해질/분리막 <u>106</u>
캐소드 <u>108</u>
집전체 <u>110</u>

도 1A

집전체 <u>102</u>
전해질/분리막 <u>106</u>
캐소드 <u>108</u>
집전체 <u>110</u>

도 1B

집전체 <u>102</u>
애노드 <u>104</u>
전해질/캐소드 이중층 <u>112</u>
집전체 <u>110</u>

도 1C

도면2

