(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[7]
H01M 10/40

(11) 공개번호 특2001-0031018
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호 10-2000-7003825
(22) 출원일자 2000년04월08일
번역문제출일자 2000년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/06394 (87) 국제공개번호 WO 1999/19917
(86) 국제출원출원일자 1998년10월08일 (87) 국제공개일자 1999년04월22일
(81) 지정국 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스

국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 카자흐스탄 리투아니아 라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 폴란드 루마니아 러시아 싱가포르 인도네시아

(30) 우선권주장 19744660.4 1997년10월09일 독일(DE)
(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크

독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38지에스 닛본 덴찌 가부시끼가이샤 야마찌 마사노리

일본 601 교토 미나미꾸 이노바바쪼 니시노쇼 깃쇼인 1

(72) 발명자 바우어,스테판

독일데-67126호히도르프-아센하임하웁트슈트라쎄65에이

브론슈테르트,번트

독일데-67166오터슈타트잔더슈트라쎄35

뫼발트,헬무트

독일데-76855안바일러마르크발트슈트라쎄16

슈테판,오스카

독일데-68766호켄하임콜핑슈트라쎄1

투카모토,히사시

일본미나미꾸이노반바쪼니시노쇼깃쇼인1

(74) 대리인 주성민, 김영

심사청구 : 없음

(54) 전기화학 전지에 사용하기에 적합한 복합물

요약

본 발명의 복합물은

Aa) a) 5nm 내지 20㎛의 기본입자크기를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95 중량%) 및

b) b1) α) 카르복실산 , 술폰산 , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물과 반응할 수 있는 1이상의 화합물 VI 와

β) 1이상의 자유라디칼 중합가능한 관능기를 함유하는 카르복실산, 술폰산 VII , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물

의 축합 생성물 V (조성물 IV 기준 5 내지 100 중량%) 와

b2) 5000이상의 분자량(수 평균)을 갖고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII(조성물 IV 기준 0 내지 95중량%)

을 중합하여 수득할 수 있는 고분자 조성물 IV (5 내지 99중량%)

로 구성되는 혼합재 IIa를 함유하는 혼합물 Ia를 포함하는 1이상의 제1층 (여기서 혼합물 Ia내에서의 혼합재 IIa의 중량비는 1 내지 100중량%이고 상기 층은 전자전도성, 전기화학적 활성을 갖는 화합물이 없다) 및

B) 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물을 포함하는 1이상의 제2층

을 포함한다.

[여기서 제1층(들) 및 제2층(들)은 V1) 열 작용 또는 압력 작용, 또는 열 및 압력 작용하에 제1층(들)과 제2층(들)을 적층하는 방법 또는 V2) 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 합치는 방법 중 어느 한 방법에 의해 접합됨]

색인어

전기화학, 전지, 화학전지, 코로나, 리튬, 중합체

명세서

기술분야

본 발명은 특히 리튬 이온을 함유하는 전해질을 갖는 전기화학 전지에 적합한 복합물, 예컨대 전극에의 그의 용도, 그러한 복합물을 포함하는 전극, 감지기, 전자크롬 창, 디스플레이, 축전기 및 이온전도 막 및 몰딩(molding)을 포함하는 전기화학 전지에 적합한 복합물에 관한 것이다.

배경기술

전기화학 전지, 특히 재충전 가능한 전지는 예를 들어 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5판 Vol A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, pages 343-397]에 잘 알려져 있다.

이러한 전지 중에서 리튬 전지 및 리튬이온 전지는 이차전지로서 비에너지 저장 밀도가 크기때문에 특히 특별한 위치를 점하고 있다.

예를 들어 상기 인용 문헌에 기술되었듯이, 그러한 전지의 음극은 리튬화된 망간, 코발트, 바나듐 또는 니켈의 혼합 산화물을 포함하는 것으로서 이를 화학량론적으로 가장 간단히 표현하면 $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, LiV_2O_5 또는 $LiNiO_2$가 될 수 있다.

이러한 혼합 산화물들은 리튬이온이 결정격자로부터 제거되고 뒷부분에 있는 망간, 코발트 또는 니켈 이온 같은 금속이온이 산화되면서 리튬이온을 그의 격자속으로 집어넣을 수 있는 화합물(예; 흑연)과 가역적으로 반응한다. 이 반응은 혼합 산화물로부터 리튬이온을 양극재료로 이동하게 하는(충전 작용) 전해질로 리튬이온(즉 양극재료) 및 리튬-함유 혼합 산화물(즉 음극재료)을 흡수하는 화합물을 분리함으로써 전기화학 전지에 전기적 에너지를 저장하기 위해 이용될 수 있다.

일반적으로 리튬이온의 가역적 저장에 적합한 화합물은 결합제에 의해 컬렉터 전극에 고정된다.

전지가 충전되었을 때, 전자는 외부 전력 공급원을 통해 흐르고 리튬 양이온은 전해질을 통해 음극재료로 흐른다. 전지를 사용할 때, 전자는 부하를 통해 음극재료로부터 양극재료로 흐르는 반면에 리튬 양이온은 전해질을 통해 흐른다.

전기화학 전지 내에서 합선(short circuit)이 일어나지 않도록 전기적으로 절연되어 있지만 리튬 양이온이 통과할 수 있는 층이 양 전극 사이에 위치된다. 이 층은 고형체 전해질 또는 통상의 분리기일 수 있다.

여러 전기화학 전지, 예를 들면 둥근 전지 형태의 리튬이온 배터리를 생산하는 경우, 롤링장치를 사용하여 그에 필요한 배터리 막, 즉 음극, 양극 및 격리막들(separator film)을 결합시켜 배터리 롤을 생산한다. 종래 리튬이온 배터리에서 양극 및 음극 막(들)은 예를 들면 알루미늄 또는 구리 호일의 형태로 된 컬렉터 전극에 연결될 수 있다. 그러한 금속 호일은 기계적 안정성을 충분히 보장한다.

그와 대조적으로, 격리막은 스스로 기계적 압력을 견뎌야 한다. 그러나, 예를 들면, 폴리올레핀을 사용한 통상의 두께를 갖는 종래의 격리막의 경우에는 문제가 되지 않는다. 이러한 종래 격리막의 기계적 안정성을 보다 향상시키기 위한 방법으로 JP 09-134 730 및 JP 09-161 815에 결합층에 의해 이러한 격리막을 양극 및/또는 음극 막에 연결시키는 것이 제안되어 있다.

종래의 격리막과는 달리, 일반적으로 고형체로 충진된 격리막의 기계적 강도는 막의 롤링에 아무런 문제를 일으키지 않을 정도로 충분하지는 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 고형체로 충진된 1이상의 층을 가지고 전기화학 전지에서 사용에 적합하며 예컨대 배터리 생산에서 기계적 응력에 견딜 수 있는 복합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 발명자들은 이 목적이 본 발명의 복합물에 의해 달성될 수 있음을 밝혀냈다.

본 발명의 복합물은 고형체로 충진된 1이상의 제1층(예를 들면 격리층) 및 양극 층 또는 음극 층이 될

수 있는 1이상의 제2층을 포함한다. 즉, 본 발명의 복합물은 격리층/양극 층 결합 또는 격리층/음극 층 결합 또는 음극 층/격리층/양극 층 결합이 될 수 있다. 물론 여기서 정의되어 있는 추가의 층 및/또는 지지재료를 포함할 수도 있다.

본 발명의 한 실시태양에서는 하기의 복합물이 제공된다.

Aa) a) 5nm 내지 20㎛의 기본입자크기를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95 중량%) 및

b) b1) α) 카르복실산 , 술폰산 , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물과 반응할 수 있는 1이상의 화합물 VI 와

β) 1이상의 자유라디칼 중합가능한 관능기를 함유하는 카르복실산, 술폰산 VII , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물

의 축합 생성물 V (조성물 IV 기준 5 내지 100 중량%) 와

b2) 5000이상의 분자량(수 평균)을 갖고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII(조성물 IV 기준 0 내지 95중량%)

을 중합하여 수득할 수 있는 고분자 조성물 IV (5 내지 99중량%)

로 구성되는 혼합재 IIa를 함유하는 혼합물 Ia를 포함하는 1이상의 제1층 (여기서 혼합물 Ia내에서의 혼합재 IIa의 중량비는 1 내지 100중량%이고 상기 층은 전자전도성, 전기화학적 활성을 갖는 화합물이 없다) 및

B) 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물을 포함하는 1이상의 제2층

을 포함하는 복합물.

[여기서 제1층(들) 및 제2층(들)은 V1) 열 작용 또는 압력 작용, 또는 열 및 압력 작용하에 제1층(들)과 제2층(들)을 적층하는 방법 또는 V2) 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 합치는 방법 중 어느 한 방법에 의해 접합됨]

바람직하게는 제1층(들)은

a) 기본 입자 크기 5㎚내지 20㎛를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95중량%) 및

b) b1) α) 주쇄에 탄소 및 산소원자를 갖는 다가알코올 VI 와

β) α,β-불포화 카르복실산 VII(다가알코올 VI 1mol당 1mol이상)

의 축합 생성물 V (조성물 IV 기준 5 내지 100중량%) 및

b2) 분자량(수 평균) 5000이상이고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII (조성물 IV 기준 0 내지 95중량%)

로 구성되는 혼합재 IIa를 함유하는 혼합물 Ia를 포함한다.

여기서 혼합재 IIa의 혼합물 Ia내에서의 중량비는 1 내지 100중량%이다.

본 발명의 다른 실시태양에서는 하기의 복합물이 제공된다.

Ab) a) 5nm 내지 20㎛의 기본 입자 크기를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95 중량%) 및

b) b1) 카르복실산, 술폰산 VII, 그의 유도체 또는 이들중 둘 이상으로된 혼합물과 다른, 자유라디칼 중합가능한 화합물 X(중합체 IX 기준 5 내지 75중량%) 와

b2) 5000이상의 분자량(수 평균)을 갖고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII(중합체 IX 기준 25 내지 95중량%)

을 중합하여 수득할 수 있는 중합체 IX (5 내지 99중량%)

로 구성되는 혼합재 IIb를 함유하는 혼합물 Ib를 포함하는 1이상의 제1층 (여기서 혼합물 Ib내에서의 혼합재 IIb의 중량비는 1 내지 100중량%이고 상기 층은 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물이 없다) 및

B) 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물을 포함하는 1이상의 제2층

을 포함하는 복합물.

[여기서 제1층(들) 및 제2층(들)은 V1) 열작용, 압력 작용, 또는 열 및 압력 작용하에 제1층(들)과 제2층(들)을 적층하는 방법 또는 V2) 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 합치는 방법중 어느 한 방법에 의해 접합됨]

또한 본 발명은 1이상의 제1층 Aa 또는 1이상의 제1층 Ab 또는 1이상의 제1층 Aa 및 1이상의 제1층 Ab, 1이상의 제2층 B (각각 위에서 정의된대로임) 및

C) 1이상의 결합층

을 포함하는 복합물을 제공한다.

본 발명의 복합물의 각 층에 존재하는 성분들에 대해서는 하기에 자세히 기술되어 있다.

제1층 A

이 층에서 사용된 고형체 III 는 무엇보다도 무기 고형체, 바람직하게는 주기율표의 전형원소 군인 I, II, III 및 IV 족 및 전이원소 군인 IV족의 원소들의 산화물, 혼합 산화물, 규산염, 황산염, 탄산염, 인산염, 질화물, 아미드, 이미드 및 카바이드로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 염기성 고형체; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리아미드, 폴리이미드로 구성되는 군으로부터 선택된 중합체; 상기 중합체를 포함하는 고형분 분산제 및 이들의 혼합물이다.

그 예로 언급될 수 있는 것은 산화칼슘, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 또는 이산화티타늄, 혼합 산화물 같은 산화물(실리콘, 칼슘, 알루미늄, 마그네슘, 티타늄 원소의 예); 사다리형, 사슬형, 박판형 및 늑골구조 규산염 같은 규산염, 바람직하게는 규회석(특히 소수성화된 규회석); 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 황산염 같은 황산염; 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 탄산염 같은 탄산염(예컨대 칼슘, 마그네슘 또는 바륨의 탄산염 또는 리튬, 칼륨 또는 나트륨의 탄산염); 인회석 같은 인산염; 질화물; 아미드; 이미드; 카바이드; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드 같은 중합체; 폴리아미드; 폴리이미드; 또는 그 밖의 열가소성수지, 열경화성수지, 마이크로겔, 고형분 분산액, 특히 상기 중합체를 포함하는 것들 및 상기 고형분의 2이상의 혼합물들이다.

또한 본 발명에 따른 고형체 III로는 Li 이온을 전도하는 무기 고형체, 바람직하게는 Li 이온을 전도하는 무기 염기성 고형체를 사용할 수 있다.

그 예로는 $Li_4B_6O_{11}*xH_2O$, $Li_3(BO_2)_3$, $Li_2B_4O_7*xH_2O$, $LiBO_2$(x는 0 내지 20) 같은 붕산리튬; $Li_2O*Al_2O_3*H_2O$, $Li_2Al_2O_4$, $LiAlO_2$ 같은 리튬 알루미네이트; 리튬함유 제올라이트, 장석, 장석 대체물, 엽상규산염 및 이노실리케이트, 특히 $LiAlSi_2O_6$(스포듀민), $LiAlSi_4O_{10}$(페틀라이트), $LiAlSiO_4$(유크립타이트), $K[Li,Al]_3[AlSi]_4O_{10}(F-OH)_2$,/ $K[Li,Al,Fe]_3[AlSi]_4O_{10}(F-OH)_2$ 같은 운모 등과 같은 리튬 알루미노실리케이트; 리튬 제올라이트(특히 섬유, 박판 또는 입방체 형태의 것, 특히 화학식 $Li_{2/z}*Al_2O_3*xSiO_2*yH_2O$(여기서 z는 원자가, x는 1.8내지 약12, y는 0 내지 약8))를 갖는 것; Li_2C_2, Li_4C, Li_3N 같은 탄화리튬; $LiAlO_2$, Li_2MnO_3, Li_2O, Li_2O_2, Li_2MnO_4, Li_2TiO_3 같은 리튬 산화물 및 혼합산화물; Li_2NH; $LiNH_2$; Li_3PO_4, $LiPO_3$, $LiAlFPO_4$, $LiAl(OH)PO_4$, $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ 같은 인산리튬; Li_2CO_3; 사다리, 사슬, 박판 및 늑골구조 리튬 규산염(예; Li_2SiO_3, Li_2SiO_4 및 Li_6Si_2); Li_2SO_4, $LiHSO_4$, $LiKSO_4$ 같은 황산리튬; 고형체 III로 사용되는 경우 전도성 블랙(black)이 존재하지 않게되는 음극 층에 관하여 설명하면서 언급했던 Li 화합물; 및 Li 이온을 전도하는 상기 고형체의 2이상의 혼합물들 들 수 있다.

특히 적합한 고형체 III는 염기성 고형체이다. 본 발명을 위해, 염기성 고형체는 그 자체로서는 pH가 최대 7인 물이 함유된 희석액과 이 희석액보다 높은 pH를 갖는 액체와의 혼합물이다.

고형체는 바람직하게는 전지 매질에서 전기화학적으로 안정하고 전해질로 사용되는 액체에 거의 녹지 않는다.

특히 적합한 고형체는 그 기본 입자의 크기가 5㎚ 내지 20㎛, 바람직하게는 0.01 내지 10㎛, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5㎛인 물질이다. 여기서 입자크기는 전자현미경에 의해 결정된다. 고형체의 녹는점은 바람직하게는 전기화학 전지의 통상적 작용 온도보다 높다. 120℃, 특히 150℃보다 높은 녹는점이 특별하게 유용하다는 것이 밝혀졌다.

이들의 외부 형태 관점에서 보면, 고형체는 대칭형, 즉 높이: 너비: 길이의 비가 약 1일 수 있고 구, 미립, 대략 둥근 구조형 뿐만 아니라 입방체, 4면체, 6면체, 8면체 또는 바이피라미드의 형태일 수 있고, 뒤틀리거나 비대칭형일 수 있다. 즉, 높이: 너비: 길이의 비가 1이 아닐 수 있으며 바늘, 비대칭 4면체, 비대칭 바이피라미드, 비대칭 6면체 또는 8면체, 작은 판, 디스크 또는 섬유 형태 일 수도 있다. 고형체가 비대칭 입자형태라면, 상기 기본 입자 크기의 상한은 각 경우에 최소 축에 관한 것이다.

카르복실산, 술폰산 VII, 그의 유도체 또는 이들중 2이상의 혼합물과 반응할 수 있는 것이면 어느 것이나 원칙적으로 화합물 VI로서 사용할 수 있다.

바람직하게는 화합물 VI는 주쇄에 오직 탄소원자만을 갖는 1가 또는 다가 알코올; 주쇄가 산소, 인 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 1이상의 원자와 2이상의 탄소원자를 포함하는 1가 또는 다가 알코올; 실리콘함유 화합물; 1이상의 1차 아미노기를 갖는 아민; 1이상의 2차 아미노기를 갖는 아민; 아미노알코올; 1가 또는 다가 티올(thiol); 1이상의 티올기 및 1이상의 수산화기를 함유하는 화합물; 및 이들의 2이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

이들중, 카르복실산 또는 술폰산과 반응할 수 있는 2이상의 관능기를 갖는 화합물 VI가 바람직하다.

관능기로서 아미노기를 갖는 화합물 VI를 사용할 때, 응축/가교결합 후에 혼합물 Ia에 유리 NH기가 절대적으로 없거나 약간량만이 존재하도록 이차 아미노기를 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

바람직한 화합물의 구체적 예는 다음과 같다.

주쇄에 오직 탄소원자만을 가지고 알코올의 OH기 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 20, 특히 2 내지 10을 가지고, 특히 2가, 3가 및 4가 알코올, 바람직하게는 2 내지 20 탄소원자를 갖는 1가 또는 다가 알코올

들(예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로파네디올, 1,2- 또는 1,3-부타네디올, 1,4-부테네디올 또는 1,4-부티네디올, 1,6-헥사네디올, 네오펜틸 글리콜, 1,2-도데카네디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 당 알코올, 히드로퀴논, 노볼락, 비스페놀 A; 상기 정의로부터 알수 있듯이 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-, sec- 또는 tert-부틸 등과 같은 1가 알코올을 사용하는 것; 폴리히드록시 올레핀, 바람직하게는 두개의 종결 히드록시기를 갖는 예컨대 α,ω-디히드록시부타디엔으로부터 만들어진 것;

폴리에스테르 폴리올(예컨대 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4판 ,Vol 19 ,pp 62-65로부터 알 수있고 예컨대 2가 알코올과 다염기성, 바람직하게는 2염기성, 폴리카르복실산과 반응하여 얻을 수 있는 것); 주쇄가 1이상의 산소원자에 더하여 2이상의 탄소원자로 구성되는 1가 또는 다가 알코올과 바람직하게는 알킬렌 에폭사이드의 중합 생성물 같은 폴리에테르 알코올(예; 이소부틸렌 산화물, 프로필렌 산화물 에틸렌 산화물, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시펜단, 1,2-에폭시헥산, 테트라히드로푸란, 스티렌 산화물; 말단기에서 변형된 폴리에테르 알코올(예; 말단 NH_2기에 의해 변형된 폴리에테르 알코올)(이러한 알코올들은 바람직하게는 분자량(수 평균)100 내지5000, 바람직하게는 200 내지 1000, 특히 300 내지 800을 가진다. 그런 화합물은 자체로 잘 알려져 있고 예컨대 상품명 Pluriol®, Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft)로 상업적으로 구입가능)); 탄소원자 모두 또는 일부가 규소로 치환된 상기 정의된 알코올; 폴리실록산 또는 알킬렌 산화물-실록산 공중합체 또는 폴리에테르 알코올의 혼합물인 화합물 및 EP-B 581 296 및 EP-A 525 728에서 기술된 폴리실록산(이들 알코올들의 분자량은 위에서 언급한 것과 같음);

위에서 정의된 알코올 (특히 산소원자 일부 또는 전부가 황 원자로 치환된 폴리에테르 알코올, 이 알코올들의 분자량은 역시 위에서 언급한 것과 비슷함);

주쇄가 2이상의 탄소원자 와 1이상의 인 원자 또는 1이상의 질소 원자를 포함하는 1가 또는 다가 알코올(예; 디에탄올아민 및 트리에탄올아민); 화학식 $HO-(CH_2)_z-COOH$(z는 1 내지 20)인 화합물로부터 유도된 락톤(예; ε-카프로락톤, β-프로피오락톤, γ-부티로락톤 또는 메틸-ε카프로락톤); 디클로로실란 또는 트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디페닐디클로로실란, 디메틸비닐클로로실란 같은 규소함유 화합물; 트리메틸실란올 같은 실란올과 1이상의 1차 및/또는 2차 아미노기를 갖는 아민(예; 부틸아민, 2-에틸헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 아닐린, 페닐렌디아민);

4,7-디옥시데칸-1,10-디아민, 4,11-디옥시테트라데칸-1,14-디아민 같은 폴리에테르디아민;

1가 또는 다가 티올(예; 메탄티올, 에탄티올, 시클로헥산티올, 도데칸티올 같은 지방족 티올; 티오페놀, 4-클로로티오페놀, 2-메르캅토아닐린 같은 방향족 티올);

1이상의 티올 기 및 1이상의 히드록시기 함유 화합물(예; 4-히드록시티오페놀 및 상기 다가 알코올들의 모노티오 유도체);

에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-부틸에탄올아민, 2-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-페닐에탄올, 2이상의 지방족에 결합된 히드로시기를 갖는 모노아미노 또는 폴리아미노 폴리올(예; 트리스(히드록시메틸)메틸아민, 글루카민, N,N'-비스(2-히드록시메틸)에틸렌디아민)같은 아미노 알코올.

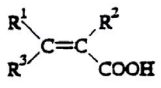
상기 정의된 화합물 VI의 2이상의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 따르면 상기 화합물 VI는 1이상의 자유라디칼 중합가능한 관능기 또는 그의 유도체 또는 그의 2이상의 혼합물을 함유하는 카르복실산 또는 술폰산 VII와 축합된다. 여기서 화합물 VI내에서 축합될 수 있는 유리기의 1이상, 바람직하게는 전부를 화합물 VII과 축합된다.

본 발명을 위해 이용할 수 있는 카르복실산 또는 술폰산 VII는 원칙적으로 1이상의 자유라디칼 중합가능한 관능기를 갖는 모든 카르복실산 및 술폰산 및 그들의 유도체이다. 여기서 사용된 "유도체"라는 용어는 카르복실산 또는 술폰산으로부터 유도되고 산 작용이 변형된 화합물(예; 에스테르, 산 할로겐화합물 또는 산 무수물) 및 카르복실산 또는 술폰산으로부터 유도되고 카르복실산 또는 술폰산의 탄소 골격이 변형된 화합물(예; 할로카르복실산 또는 할로술폰산) 둘 다 포함한다.

화합물 VII의 예에는 특히 α,β-불포화 카르복실산 또는 β,γ-불포화 카르복실산이 있다.

특히 적합한 α,β-불포화 카르복실산은 하기식을 갖는다.



여기서 R^1, R^2 및 R^3 는 수소 또는 C_1-C_4-알킬 라디칼이며, 이들 중 바람직한것은 아크릴산 및 메타크릴산; 다른 적합한 화합물에는 신남산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 또는 p-비닐벤조산 그리고 또한 그의 유도체(예; 말레 무수물 또는 이타콘 무수물같은 무수물); 할로겐화합물(특히 아크릴로일, 메타크릴로일 염화물같은 염화물); 20개에 달하는 탄소원자를 알킬 라디칼내에 갖는 (시클로)알킬 (메트)아크릴레이트 에스테르 같은 에스테르(예; 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 스테아릴, 라우릴, 시클로헥실, 벤질, 트리플루오로메틸, 헥사플루오로프로필 또는 테트라플루오로프로필 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트, 예컨대 글리세릴 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리틀 디- 또는 트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 비스(모노(2-아크릴록시-에틸) 탄산염), 자체내에 자유라디칼 중합 기를 함유하는 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트, 예컨대 (메트)아

크릴산의 에스테르 및 비닐 및/또는 알릴 알코올);

다른 지방족 또는 방향족 카르복실산의 비닐 에스테르(예; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 부닐 헥사노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 크로토네이트, 디비닐 아디페이트, 디비닐 세바케이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 트리플루오로아세테이트); 다른 지방족 또는 방향족 카르복실산의 알릴 에스테르(예; 알릴 아세테이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부티레이트, 알릴 헥사노에이트, 알릴 옥타노에이트, 알릴 데카노에이트, 알릴 스테아레이트, 알릴 팔미테이트, 알릴 크로토네이트, 알릴 살리실레이트, 알릴 락테이트, 디알릴 올살레이트, 디알릴 말로네이트, 알릴- 또는 디알릴 숙시네이트, 디알릴 글루타레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴 피멜레이트, 디알릴 신나메이트, 디알릴 말레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 이소프탈레이트, 트리알릴 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, 디알릴 신나트리카르복실레이트, 알릴 트리플루오로아세테이트, 알릴 퍼플루오로부티레이트, 알릴 퍼플루오로옥타노에이트);

β,γ-불포화 카르복실산 또는 그의 유도체(예; 비닐아세트산, 2-메틸비닐아세트산, 이소부틸 3-부타노에이트, 알릴 3-부테노에이트, 알릴 2-히드록시-3-부테노에이트, 디케텐);

비닐술폰산, 알릴술폰 및 메틸일술폰산 같은 술폰산 그리고 또한 그의 에스테르 및 할로겐 화합물, 비닐벤젠술포네이트, 4-비닐벤젠술폰아미드가 있다.

상기 카르복실산 및/또는 술폰산의 2이상의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

자유라디칼 중합할 수 있고 중합체 IX를 제조하는데 이용할 수 있는 화합물 X의 상세한 예에는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부텐, 헥센 또는 상위 동족체 및 비닐시클로헥산 같은 올레핀 탄화수소;

(메트)아크릴로니트릴;

불화비닐리덴, 염화비닐리덴, 불화비닐, 염화비닐, 헥사플루오로프로펜, 트리플루오로프로펜, 1,2-디클로로에틸렌, 1,2-디플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌 같은 할로겐 함유 올레핀 화합물;

비닐 알코올, 비닐 아세테이트, N-비닐피롤리돈, N-비닐이미다졸, 비닐포름아미드;

헥사클로로(트리포스파진) 같은 염화포스포니트릴, 그리고 또한 알콕시, 페녹시, 아미노 및 플루오로알콕시기에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 치환된 그의 유도체(예컨대 폴리포스파진을 형성하기위해 중합할 수 있는 화합물들);

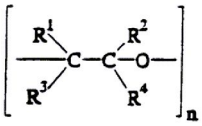
스티렌, α-메틸스티렌 같은 방향족 올레핀 화합물;

메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 벤질, 트리플루오로메틸, 헥사플루오로프로필 및 테트라플루오로프로필 비닐 에테르 같은 비닐 에테르가 있다.

단량체가 제조방법에 따라 랜덤 분포되거나 블록 배열된 공중합체를 만드는 상기 화합물 X의 혼합물을 이용하는 것도 물론 가능하다.

이러한 화합물 X 및 축합생성물 V 둘 다 당해 기술분야에서 숙련된 자들에게 잘 알려진 통상의 방법에 의해 중합되며, 바람직하게는 자유라디칼 메카니즘에 의해 중합된다. 얻어진 분자량에 관하여는 하기 화합물 VIII에 언급된 것을 적용한다.

적합한 화합물 VIII는 우선 평균분자량(수 평균) 5000이상, 바람직하게는 5000 내지 20,000,000, 특히 100,000 내지 6,000,000을 가지며, 리튬 양이온을 용매화하고 결합제로서 작용할 수 있다. 적합한 화합물 VIII의 예는 화합물 VIII의 전체중량 기준으로 하기 구조 단위를 중량 30%이상 포함하는 공중합체 및 폴리에테르이다.



여기서 R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 아릴기, 알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 수소이며 서로 같거나 다를 수 있고 산소, 질소, 황 또는 규소 같은 이종원자를 함유한다.

이러한 화합물은 예컨대 M.B. Armand 등의 문헌 [Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, pp.131-136] 또는 FR-A 7832976에 기재되어 있다.

화합물 VIII는 또한 2이상의 상기 화합물의 혼합물로 구성될 수 있다.

위에서 정의된 중합체 복합물 IV 또는 중합체 IX는 또한 거품의 형태로 존재할 수 있으며 고형체 III는 이경우 그 안에서 분산질로 존재한다.

본 발명에 따르면, 혼합재 IIa는 고형체 III 1 내지 95중량%, 바람직하게는 25 내지 90중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 70중량% 및 중합체 복합물 IV 5 내지 99중량%, 바람직하게는 10 내지 75중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 70중량%로 구성되며 중합체 조성물 IV의 화합물 VIII는 분자량(수 평균) 5000 내지 100,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 8,000,000을 가지는 것이 좋다. 중합체 조성물 IV는 화합물 VIII 0 내지 95중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%(중합체 조성물 IV 기준)와 함께 화합물 V 5 내지 100중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%(중합체 조성물 IV 기준)를 반응시켜 수득할 수 있다.

본 발명에 따르면, 혼합재 IIb는 고형체 III의 1 내지 95중량%, 바람직하게는 25 내지 90중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 70중량% 및 중합체 IX의 5 내지 99중량%, 바람직하게는 10 내지 75중량%, 특히 바람

직하게는 30 내지 70중량%로 구성되며 중합체 IX의 화합물 VIII는 분자량(수 평균) 5000 내지 100,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 8,000,000을 가지는 것이 좋다. 중합체 IX는 화합물 VIII 25 내지 95중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%(중합체 IX 기준)와 함께 화합물 X 5 내지 75중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%(중합체 IX 기준)를 반응시켜 수득할 수 있다.

아래에선, 본 발명에 따라 사용되는 혼합물 Ia 및 Ib 와 본 발명에 따라 사용되는 혼합재 IIa 및 IIb를 함께 논의하고 "본 발명에 따라 사용된 혼합물" 과 "본 발명에 따라 사용된 혼합"으로 언급하였다.

본 발명에 따라 사용된 혼합재를 1 내지 100중량%, 바람직하게는 35 내지 100중량%, 특히 30 내지 70중량%의 양(본 발명에 따라 사용된 혼합물 기준)에서 포함하는 본 발명에 따라 사용된 혼합물을 제조하기 위해 고형체 III, 축합생성물 V 및 원한다면 화합물 VIII의 혼합물 또는 고형체 III, 화합물 X, 화합물 VIII 및 가소제같은 통상적 첨가제, 바람직하게는 폴리에틸렌 산화물 또는 폴리프로필렌 산화물을 포함하는 가소제 같은 통상적 첨가제의 혼합물을 제조할 수 있다.

제2층 B

제2층 B내에서 사용된 중합체 결합제로는 하기의 중합체가 언급된다.

1) 상기 혼합물 Ia 또는 Ib의 중합반응에 의해 수득할 수 있는 동종중합체, 공중합체 또는 블럭공중합체 IVa(중합체 IVa)

2) 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리프로필렌 카보네이트, 폴리부타디엔 카보네이트, 폴리비닐리덴 카보네이트 같은 폴리카보네이트

3) a) 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부텐, 프로펜, 헥센 또는 상위 동족체, 부타디엔, 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨, 비닐시클로헥산 같은 올레핀 탄화수소,

b) 스티렌 및 메틸스티렌 같은 방향족 탄화수소,

c) 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르(예; 메틸, 에틸, 프로필 , 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 벤질, 트리플루오로메틸, 헥사플루오로프로필 또는 테트라플루오로프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트),

d) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, N-메틸피롤리돈, N-비닐이미다졸, 비닐 아세테이트,

e) 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 벤질, 트리플루오로메틸, 헥사플루오로프로필 또는 테트라플루오로프로필 비닐 에테르 같은 비닐 에테르,

f) 염화비닐, 불화비닐, 불화비닐리덴, 염화비닐리덴, 헥사플루오로프로펜, 트리플루오로프로펜, 1,2-디클로로에텐, 1,2-디-플루오로에텐, 테트라플루오로에텐 같은 할로겐 함유 올레핀 화합물

로부터 제조하는 동종중합체, 공중합체 및 블럭 공중합체

4) a) 탄소원자 6 내지 30을 갖는 유기 디이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 1,5-디이소시아네이트 및 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트 같은 지방족 아크릴릭 디이소시아네이트 또는 시클로헥실렌 1,4-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트 같은 지방족 시클릭 디이소시아네이트 또는 토일렌 2,4-디이소시아네이트, 토일렌 2,6-디이소시아네이트, m-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 테트라히드로나프틸렌 1,5-디이소시아네이트 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 같은 방향족 디이소시아네이트 또는 그러한 화합물들의 혼합물

과

b) 폴리에스테롤, 폴리에테롤 및 디올 같은 다가 알코올

를 반응시켜 수득할 수 있는 폴리우레탄.

폴리에스테롤은 주로 말단 OH기를 갖는 선형 중합체이며, 바람직하게는 OH 말단기를 둘 또는 셋, 특히 둘을 갖는 중합체이다. 폴리에스테롤의 산가는 10보다 작고 바람직하게는 3보다 작다. 탄소원자 4 내지 15, 바람직하게는 4 내지 6 갖는 지방족 또는 방향족 디카르복실산과 글리콜, 바람직하게는 탄소원자 2 내지 25를 갖는 글리콜의 에스테르화반응에의해 또는 탄소원자 3 내지 20을 갖는 락톤의 중합반응에 의해 간단한 방법으로 폴리에스테롤을 제조할 수 있다. 사용가능한 디카르복실산의 예에는 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 세박산, 도데칸산 그리고 바람직하게는 아디프산 및 숙신산이 있다. 적합한 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산 또는 이들 디카르복실산의 다른 디카르복실산과의 혼합물, 예컨대 디펜산, 세박산, 숙신산 및 아디프산이 있다. 디카르복실산을 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 폴리에스테롤을 제조하기 위해, 디카르복실산 대신에 카르복실 무수물 또는 카르복실 클로라이드 같은 해당산의 유도체를 사용하는것이 좋다. 적합한 글리콜의 예에는 디에틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,10-데칸디올 및 2,2,4-트리메틸펜탄-1,5-디올이 있다. 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸프로판-1,3디올, 1,4-디메틸올시클로헥산, 1,4-디에탄올시클로헥산 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)의 에톡시화된 또는 프로폭시화된 생성물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리우레탄의 바라는 특성에 의존하여, 폴리올을 단독으로 또는 다양한 혼합비의 혼합물로 사용할 수 있다. 폴리에스테롤을 제조하는데 적합한 락톤은 예컨대 α,α-디메틸-β-프로피오락톤, γ-부티로락톤 및 바람직하게는 ε-카프로락톤이다.

폴리에테롤은 본질적으로 말단 히드록시기를 갖고 에테르 결합을 갖는 선형물질이다. 적합한 폴리에테롤은 테트라히드로푸란 같은 시클릭 에테르의 중합반응에 의해 또는 알킬렌 라디칼에 탄소원자 2 내지 4를 갖는 1이상의 알킬렌 산화물을 알킬렌 라디칼에 결합된 형태에서 두 활성 수소원자를 함유하는 개시제 분자와 반응에 의해 제조할 수 있다. 적합한 알킬렌 화합물의 예는 에틸렌 산화물, 1,2-프로필렌 산화

물, 에피클로로히드린, 1,2-부틸렌 산화물 및 2,3-부틸렌 산화물이다. 알킬렌 산화물은 개별적으로, 연속적으로 번갈아, 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 적합한 개시제 분자는 예컨대 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올 같은 글리콜, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐메탄 같은 아민 및 에탄올아민 같은 아미노알코올이다. 적합한 폴리에스테롤 및 폴리에테롤 및 그들의 제조는 예컨대 EP-B 416 386에 기재되어 있고 적합한 폴리카보네이트디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올에 기초한 것 및 그의 제조는 예컨대 US-A 4 131 731에 기재되어 있다.

탄소 원자 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 10을 갖는 지방족 디올, 예컨대 1,2-에탄-디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,5-펜단디올, 1,10-데칸디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 2-메틸-2-부틸프로판-1,3-디올, 2,2-디메틸부탄-1,4-디올, 1,4-디메틸올시클로헥산, 네오펜틸 글리콜 히드록시피발레이트, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 메틸디에탄올아민 또는 방향족-지방족 또는 방향족-시클로지방족 디올 (탄소원자 8 내지 30을 갖고 여기서 가능한 방향족 구조는 헤테로시클릭 고리계 또는 바람직하게는 이소시클릭 고리계이다), 예컨대 나프탈렌 또는 특히 비스페놀 A, 대칭적으로 디에톡시화된 비스페놀 A, 대칭적으로 디프로폭시화된 비스페놀 A, 상위 에톡시화된 또는 프로폭시화된 비스페놀 A 유도체 또는 비스페놀 F 유도체, 그리고 또한 그러한 화합물들의 혼합물을 30중량%(알코올 총질량 기준)에 달하는 지방족 디올로 바람직하게 사용할 수 있다.

탄소원자 3 내지 15, 바람직하게는 3 내지 10을 갖는 지방족 트리올, 예컨대 트리메틸올프로판 또는 글리세롤, 에틸렌 산화물 및/또는 프로필렌 산화물과 그러한 화합물들의 반응 생성물, 그리고 또한 그러한 화합물들의 혼합물을 5중량%(알코올 총질량 기준)에 달하는 지방족 트리올로 바람직하게 사용할 수 있다.

다가 알코올은 관능기, 예컨대 실록산기 같은 중성 기, 특별히 3차 아미노기 같은 염기성 기, 또는 산성 기 또는 그들의 염 또는 산성 기로 쉽게 전환되는 기들을 관능기로 지닌다. 이러한 기들은 다가 알코올을 거쳐 도입된다. 그러한 기를 지니는 디올 성분, 예컨대 N-메틸디에탄올아민, 디에틸 N,N-비스(히드록시에틸)아미노메틸포스포네이트 또는 3-술포프로필 N,N-비스(히드록시에틸)-2-아미노아세테이트, 또는 그러한 기를 지니고 폴리에스테롤, 예컨대 5-술포이소프탈산의 제조에 사용할 수 있는 디카르복실산을 사용하는 것이 바람직하다.

산기는 특히 인산, 포스폰산, 황산, 술폰산, 카르복실 또는 암모늄 기이다.

산기로 쉽게 전환되는 기는 예컨대 에스테르기 또는 염, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨 같은 알칼리 금속의 염이다.

5) 상기 폴리에스테롤 자체. 분자량 10,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000의 범위에서 수득하는 것에 주의해야 한다.

6) 폴리아민, 폴리실록산 및 폴리포스파진, 특히 중합체 IVb의 설명에서 이미 논의되었던 것들.

7) 예컨대 화합물 IX로서 중합체 IVa의 위의 논의에서 또는 폴리우레탄의 논의에서 기재되었던 폴리에테롤.

층 B가 음극 층이라면, 이것은 충전시 리튬 이온을 방출할 수 있는 음극(음극 화합물)로 관습적으로 사용되는 전자전도, 전기화학적 활성 화합물, 바람직하게는 리튬 화합물을 포함한다. 상세한 예는 다음과 같다.

$LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCO_yO_2$, $LiNi_xCO_yAl_zO_2$, where $0<x,y,z\leq 1$, $Li_xMnO_2(0<x\leq 1)$, $Li_xMn_2O_4$ $(0<x\leq 2)$, Li_xMoO_2 $(0<x\leq 2)$, Li_xMnO_3 $(0<x\leq 1)$, Li_xMnO_2 $(0<x\leq 2)$, $Li_xMn_2O_4$ $(0<x\leq 2)$, $Li_xV_2O_4$ $(0<x\leq 2.5)$, $Li_xV_2O_3$ $(0<x\leq 3.5)$, Li_xVO_2 $(0<x\leq 1)$, Li_xWO_2 $(0<x\leq 1)$, Li_xWO_3 $(0<x\leq 1)$, Li_xTiO_2 $(0<x\leq 1)$, $Li_xTi_2O_4$ $(0<x\leq 2)$, Li_xRuO_2 $(0<x\leq 1)$, $Li_xFe_2O_3$ $(0<x\leq 2)$, $Li_xFe_3O_4$ $(0<x\leq 2)$, $Li_xCr_2O_3$ $(0<x\leq 3)$, $Li_xCr_3O_4$ $(0<x\leq 3.8)$, $Li_xV_3S_5$ $(0<x\leq 1.8)$, $Li_xTa_2S_2$ $(0<x\leq 1)$, Li_xFeS $(0<x\leq 1)$, Li_xFeS_2 $(0<x\leq 1)$, Li_xNbS_2 $(0<x\leq 2.4)$, Li_xMoS_2 $(0<x\leq 3)$, Li_xTiS_2 $(0<x\leq 2)$, Li_xZrS_2 $(0<x\leq 2)$, Li_xNbSe_2 $(0<x\leq 3)$, Li_xVSe_2 $(0<x\leq 1)$, Li_xNiPS_2 $(0<x\leq 1.5)$, Li_xFePS_2 $(0<x\leq 1.5)$.

층 B가 양극 층이라면, 이것은 충전시 리튬 이온을 흡수할 수 있는 선행 기술(양극 화합물)로부터 알려진 전자-전도 전기화학적 활성 화합물을 포함한다. 상세한 예는 다음과 같다.

리튬, 리튬함유 금속 합금, 미소화 카본블랙, 천연 및 합성 흑연, 합성 흑연화 탄소 분말 및 탄소섬유, 산화티타늄, 산화아연, 산화주석, 산화몰리브덴, 산화텅스텐 같은 산화물, 탄산티타늄, 탄산몰리브덴 및 탄산아연 같은 탄산염.

층 B 를 음극층으로서 사용할 때, 그것은 거기(중합체 결합제 와 양극 화합물)에 존재하는 물질의 총중량 기준으로 20중량%에 달하는 전도성 블랙과 원한다면 상기 통상적 첨가제를 포함한다. 층 B를 음극으로 또는 음극을 만드는데 사용할 때, 그것은 더 나아가 거기(중합체 결합제 와 양극 화합물)에 존재하는 물질의 총중량 기준으로 0.1 내지 20중량%의 전도성 블랙을 포함한다.

결합층 C

결합층 C로서 상기 제1층(들) 및 상기 제2층(들)에 서로 들어갈 수 있는 모든 물질은 이론상 사용가능하

다.

결합층은 특히 층들이 열 적층에 의해 서로에 결합하는 것이 의심스럽다면 일반적으로 제1층(들) 또는 제2층(들) 또는 제1층(들) 및 제2층(들)의 녹는점보다 낮은 녹는점을 갖는, 바람직하게는 20 내지 50℃가 낮은 물질이다. 이러한 물질들의 녹는점은 일반적으로 25 내지 250℃, 바람직하게는 50 내지 200℃, 특히 바람직하게는 70 내지 180℃이다.

결합층은 또한 고형체 III를 포함한다. 고형체의 양은 각 경우 결합층을 형성하는 물질을 기준으로 본질적으로 층 A 및 B에 상술한 양에 해당한다.

접착제로서 통상적으로 사용되는 모든 물질을 결합층을 형성하는 그러한 물질로서 사용하는 것이 가능하다. 물론, 이러한 물질들을 층 A 및/또는 B에 층형성의 통상적 방법으로, 예컨대 프린트, 주조, 스프레이, 압출, 닥터블레이드법 등등으로 적용하는 것이 가능해야 한다.

결합층을 형성하는 물질로서 중합체 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

그 예는 다음과 같다.

일반적으로 수지 및/또는 왁스 또는 파라핀과 그들의 용융유동지수를 변화시키기 위하여 첨가적으로 혼합되는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체에 기초한 것과 저분자량 (코)폴리에틸렌, 아탁틱 (코)폴리프로필렌 (atactic (co)polypropylene), 에틸렌-아크릴 에스테르 공중합체 및 스테렌-부타디엔과 스티렌-이소프렌 블럭 공중합체에 기초한 것과 폴리이소부틸렌 그리고 또한 용융유동지수를 변화시키기 위해 각 경우도 역시 가소제와(특히 본원에 인용된 것들) 혼합할 수 있는 폴리에틸렌 테레프탈산염 같은 폴리에스테르 및 폴리(메트)아크릴레이트와 같은 용해 접착제;

결합제로서 작용하고 열의 작용하에 반응성인 저분자량물질과 가소제에서 잘 나뉘는 열화폴리비닐의 분산액으로부터 본질적으로 섞인 점착성 플라스틱졸(예; 에폭시 수지 화합물, 페놀수지 등);

염화비닐 또는 염화비닐리덴의 공중합체, 비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리메타크릴릭 에스테르, 폴리우레탄 및 번갈아 역시 다른 중합체 또는 수지와 혼합할 수 있는 폴리에스테르에 기초한 것과 같은 가열접합접착제;

수지 및 고분자량 폴리우레탄 엘라스토머의 용액과의 혼합물에서 천연고무, 합성고무에 기초한 것들과 같은 접촉접착제(여기서 사용된 고무 성분은 대게 폴리클로로프렌, 니트릴 또는 SBR 고무이고 사용된 수지는 주로 페놀수지, 로진 및 탄화수소 수지임);

합성 및 천연고무, 폴리(메트)아크릴 에스테르, 폴리비닐 에테르 및 폴리이소부틸렌, 각 경우 다시 변형된 천연수지, 페놀포름알데히드 수지 또는 탄화수소 수지와 결합에 기초한 것과 같은 감압접착제;

폴리(메트)아크릴 에스테르 같은 감압분산접착제;

1성분 또는 2성분 중합 접착제 같은 냉경화, 온경화(약 80 내지 약 100℃) 및 열경화(약 100 내지 약 250℃) 반응 접착제(여기서 2성분 중합 접착제에 사용된 중합체는 특히 폴리클로로프렌, 스티렌-부타디엔 고무, 부틸 고무, 폴리스티렌, 아민 및 경화제로서 예컨대 벤조일 과산화물에 기초한 것과 같은 촉진제를 갖는 폴리메타크릴레이트 같은 합성고무이고 1성분 중합 접착제의 예는 시아노아크릴레이트에 기초한 것, 에피클로로히드린 및 비스페놀 A와 같은 폴리히드린 페놀의 축합생성물에 기초한 것과 같은 에폭시 접착제임);

아미노플라스틱; 페놀수지 접착제; 반응성 폴리우레탄 접착제; 폴리메틸올 화합물; 실리콘 접착제; 및

폴리이미드 와 폴리아민아미드 및 폴리벤즈이미다졸 같은 폴리이미다졸.

상세한 예에는

폴리에틸렌 산화물; 폴리(비닐 메틸 에테르), 폴리(비닐 에틸 에테르), 폴리(비닐 프로필 에테르), 폴리(비닐 부틸 에테르), 폴리(비닐 이소부틸 에테르) 같은 폴리비닐 에테르; (코)폴리아크릴레이트 및 (코)폴리메타크릴레이트(바람직하게는 상대적으로 긴 알킬 사슬을 갖는 것들(예; 폴리부틸 (메트)아크릴레이트 또는 폴리헥실 (메트)아크릴레이트)); 폴리비닐피롤리돈; 폴리우레탄 (여기서 상기 폴리우레탄을 마찬가지로 사용할 수 있다); 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리이소프렌 왁스 같은 왁스류 (코)폴리올레핀; 고무류 물질; 폴리이소부틸렌 그리고 또한 이들의 2이상의 혼합물이 있다.

결합층에서 본 발명에 따라 사용할 수 있는 물질에 관한 더 상세한 설명은 표제 "Kleben und Klebestoffe" 항 [Chemie in unserer Zeit, number 4 (1980)], 과 [Ullmann, Encyklopadie der techinschen Chemie, 4판 (1977), vol 14, pp. 227-268] 그리고 또한 본원에 인용된 문헌에서 볼 수 있다. 이 문헌들의 접착 특성을 갖는 물질에 관한 내용은 본 출원에 참고로 인용되어 있다.

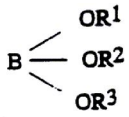
층 A 및/또는 B 및/또는 C 는 더 나아가 가소제를 구성할 수 있다.

사용할 수 있는 가소제는 아프로틱 용매, 바람직하게는 Li 이온을 용매화하는 것, 예컨대 디메틸 탄산염, 디에틸 탄산염, 디프로필 탄산염, 디이소프로필 탄산염, 디부틸 탄산염, 에틸렌 탄산염, 프로필렌 탄산염; 디부틸 에테르, 디-tert-부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디헥실 에테르, 디헵틸 에테르, 디옥틸 에테르, 디노닐 에테르, 디데실 에테르, 디도데실 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 1-tert-부톡시-2-메톡시에탄, 1-tert-qnxhrtl-2-에톡시에탄, 1,2-디메톡시프로판, 2-메톡시에틸 에테르, 2-에톡시에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디메틸렌 글리톨 tert-부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, γ-부티로락톤, 디메틸포름아미드 같은 올리고알킬렌 산화물; 화학식 C_nH_{2n+2} 인 탄화수소 (7 〈 n 〈 50); 유기 인 화합물, 특히 트리메틸 인산염, 트리에틸 인산염, 트리프로필 인산염, 트리부틸 인산염, 트리이소부틸 인산염, 트리페닐 인산염, 트리헥실 인산염, 트리옥틸 인산염, 트리스(2-에틸헥실) 인산염, 트리데실 인산염, 디

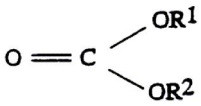
에틸 n-부틸 인산염, 트리스(부톡시에틸) 인산염, 트리스(2-메톡시에틸) 인산염, 트리스(1H,1H-트리플루오로에틸) 인산염, 트리스(2-(디에틸아미노)에틸) 인산염, 디에틸 에틸인산염, 디프로필 프로필인산염, 디부틸 부틸인산염, 디헥실 헥실인산염, 디옥틸 옥틸인산염, 에틸 디메틸 포스포노아세테이트, 메틸 디에틸 포스포노아세테이트, 트리에틸 포스포노아세테이트, 디메틸 (2-옥소-프로필)포스포네이트, 디에틸 (2-옥소프로필)포스포네이트, 디프로필 (2-옥소프로필)포스포네이트, 에틸 디에톡시포스피닐포르메이트, 트리메틸 포스포노아세테이트, 트리에틸 포스포노아세테이트, 트리프로필 포스포노아세테이트, 트리부틸 포스포노아세테이트 같은 인산염 및 포스포네이트; 황산염, 술폰산염, 술폭사이드, 술폰 및 아황산염, 예컨대 디메틸 아황산염, 디에틸 아황산염, 글리콜 아황산염, 디메틸 술폰, 디에틸 술폰, 디에틸프로필 술폰, 디부틸 술폰, 테트라메틸렌 술폰, 메틸술포란, 디메틸 술폭사이드, 디에틸 술폭사이드, 디프로필 술폭사이드, 디부틸 술폭사이드, 테트라메틸렌 술폭사이드, 에틸 메탄술폰산염, 1,4-부탄디올 비스(메탄술폰산염), 디에틸 황산염, 디프로필 황산염, 디부틸 황산염, 디헥실 황산염, 디옥틸 황산염, SO_2ClF 같은 유기 황 화합물; 아크릴로니트릴 같은 니트릴; 분산제 (특히 계면활성제 구조를 갖는 것); 그리고 또한 이들의 혼합물이다.

또한 하기 화학식 (E1) 내지 (E5)중 1이상의 에스테르를 가소제로 사용할 수 있다.

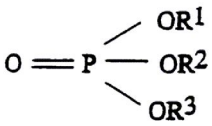
화학식 (E1)



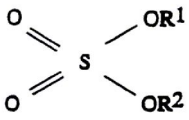
화학식 (E2)



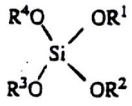
화학식 (E3)



화학식 (E4)



화학식 (E5)



여기서 R^1, R^2, R^3, R^4는 동일하거나 다르며 각각 서로에게 독립적으로 선형 또는 분지된 C_1-C_4-알킬기, $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ (n=1 내지 3), C_3-C_6-시클로알킬기, R^1, R^2, R^3, R^4중 1이상의 기가 $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$(n=1 내지 3) 임을 조건으로 하는 번갈아 치환되는 방향족 탄화수소기이다.

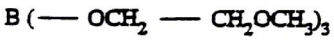
화학식 (E1) 내지 (E5)의 상기 에스테르 중 화학식 (E3)의 인산에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.

R^1, R^2 및 존재한다면 R^3 및/또는 R^4 기의 예는 메틸, 에틸, n- 및 이소-프로필, n- 및 tert-부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 벤질기, 그리고 또한 $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ (n= 1 내지 3)이다. 그러나 위에서 이미 언급하였듯이 R^1, R^2, R^3, R^4기 중 1이상이 $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ (n= 1 내지 3, 바람직하게는 1 또는 2)인 것이 보장되어야 한다.

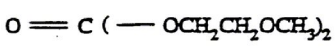
R^1, R^2 및 존재한다면 R^3 및/또는 R^4 기가 동일하고 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 또는 $(-CH_2-CH_2-O)_2-CH_3$인 화학식 (E1) 내지 (E5)를 사용하는 것이 더 바람직하며 해당 인산에스테르가 역시 바람직하다.

바람직한 화합물의 자세한 예는 하기 화학식 (E1a) 내지 (E5a)의 화합물이다.

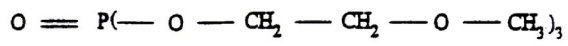
화학식 (E1a)



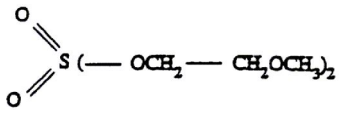
화학식 (E2a)



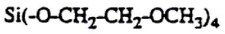
화학식 (E3a)



화학식 (E4a)



화학식 (E5a)



여기서 사용된 에스테르는 그 특성적 견지에서 문제의 층을 위한 가소제로서 매우 잘 맞고 일반적으로 실온에서 점도 ≤10mPas, 바람직하게는 ≤5mPas, 특히 ≤3mPas를 갖는다. 이들은 일반적으로 끓는점 약 200℃이상, 바람직하게는 약 250℃이상, 특히 약 300℃이상이며 각 경우 대기압하에서 측정되었고 사용 동안 발생하는 온도, 즉 약-50℃ 에서 약 150℃까지의 온도에서 약 10^{-5} 에서 약 10^{0} mbar까지의 충분히 낮은 증기압을 갖는다. 이들의 끓는점 때문에, 증류시킬 수 있고 높은 순도로 생산할 수 있다. 게다가, 이러한 에스테르는 대기압에서 넓은 온도범위에 걸쳐 액체이고 일반적으로 약 -30℃까지, 바람직하게는 -40℃까지 온도를 내려도 액체이다. 상기 에스테르는 가소제로 사용할 수 있고 약 80℃이상, 바람직하게는 약 120℃이상, 더 바람직하게는 약 150℃이상에서 Li 이온 축전지용 전해질계에서 용매로서 사용할 수 있다.

물론, 본 발명에 따라 사용된 에스테르는 상기 가소제와 혼합물로도 사용할 수 있다.

충분히 낮은 점도를 갖고, 전도성 염의 이온을 강력히 용매화할 수 있고, 넓은 온도범위에 걸쳐 액체이며, 충분히 전기화학적이고 화학적으로 안정하고 가수분해에 저항력이 있는 배합이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용된 에스테르는 통상적 방법으로, 예컨대 K. Mura Kami 의 문헌 [Chem. High Polymers(Japan), 7 (1950), pp. 188-193] 및 H. Steinberg의 문헌 [Organoboron Chemistry, Chapter 5, J. Wiley & Sons, N.Y. 1964]에서 설명된데로 제조할 수 있다. 이러한 제조에서 붕산, $C(O)Cl_2$, $POCl_3$, SO_2Cl_2 및 $SiCl_4$ 같은 산, 산 무수물 또는 염화물을 출발 물질로서 사용하고 적절한 1가 또는 다가 알코올 또는 에테롤과 잘 알려진 방법으로 반응시킨다.

각 층의 가소제 성분은 그 안에 존재하는 혼합재 또는 층(중합체 결합제 더하기 음극 또는 양극재료)을 채우는 물질을 기준으로 0 내지 200중량%, 바람직하게는 0 내지 100중량%, 더 바람직하게는 0 내지 70중량%이다.

각 층에 사용된 출발물질은 무기 또는 바람직하게는 유기 액체 희석제에서 용해되거나 분산될 수 있다. 여기서 그 결과로서의 용액은 바람직하게는 점도 100 내지 50,000 mPas를 가지고 연속적으로 잘 알려진 방법으로, 예컨대 스프레이 코팅, 주조, 담그기, 스핀 코팅, 롤러 코팅 또는 래터프레스, 그라비야인쇄, 플라노그래픽 또는 스크린 프린팅에 의해 또는 지지물질에 원한다면 막 같은 구조를 형성하기 위해 만들어진 분출에 의해 적용했다. 통상의 방식으로, 예컨대 희석 및 경화 물질을 제거함에 의해 공정을 더 수행할 수 있다.

적합한 유기 희석제는 지방족 에테르, 특히 테트라히드로푸란 및 디옥산, 탄화수소, 특히 석유 주정, 톨루엔 및 크실렌 같은 탄화수소 혼합물, 지방족 에스테르, 특히 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트, 그리고 케톤, 특히 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 시클로헥사논 이다. 상기 희석제의 결합을 사용하는 것도 가능하다.

적합한 지지 물질은 전극으로 통상적으로 사용되는 물질들, 특히 알루미늄 및 구리 같은 금속들이다. 코팅된 유리 기재, 특히 ITO-코팅 유리 기재 또는 막, 특히 폴리에스테르 막 같은 임시 중간 지지물을 사용하는 것도 가능하다. 그러한 막들에 방출 층, 바람직하게는 폴리실록산을 제공할 수 있다.

마찬가지로, 본 발명의 복합물내에 층을 형성하는 각 막을 열가소성으로, 예컨대 주입 성형, 용융 주조, 압축, 반죽 또는 압출로 생산할 수 있다. 원한다면 이어서 압착 롤러 단계를 수행한다.

막 형성후, 용매 또는 가소제 같은 휘발성 성분들을 제거할 수 있다.

층들의 가교결합을 원한다면, 원래 알려진 방법, 예컨대 이온의 또는 이온화 방사로 전자 빔, 바람직하게는 가속전압 20 내지 2000kV 및 방사량 5 내지 50 Mrad에서 UV 또는 가시광선을 방사하여 행할 수 있다. 여기서 통상적 방법으로 특히 1중량%(출발물질에서 가교결합될 성분 기준)이하의 양에서 벤질 디메틸 케탈 또는 1,3,5-트리메틸벤조일-트리페닐포스핀 산화물 같은 개시제를 가할 수 있고 열 자유라디칼 중합(바람직하게는 60℃이상)[여기서 일반적으로 5중량% 이하, 바람직하게는 0.05 내지 1중량%(출발물질에서 가교결합될 성분 기준)의 양에서 아조비시소부티로니크릴 같은 개시제를 가할 수 있다]으로; 전기화학적 유도 중합으로; 또는 이온 중합, 예컨대 산촉매 음이온 중합으로 질소 또는 아르곤 같은 불활성 기체하에 일반적으로 0.5 내지 15분에 걸쳐 가교결합을 수행할 수 있다. 여기서 적합한 촉매는 산, 바람직하게는 BF_3 또는 특히 $LiBF_4$ 또는 $LiPF_6$ 같은 루이스 산이다. 리튬이온을 함유하는 촉매, 예컨대 $LiBF_4$ 또는 $LiPF_6$ 는 전도성 염으로서 분리기 또는 고체 전해질내에 남겨질 수 있다.

여기에 설명된 층들은 또한 리튬 양이온을 함유하는 가용성 화합물, 즉 전도성 염, 및 원한다면 유기 용매, 즉 전해질 같은 추가 첨가제를 포함한다.

이러한 물질들의 일부 또는 전부를 층을 생성하는 동안 혼합물에 가할수 있거나 생성후 층에 도입할 수 있다.

사용할 수 있는 전도성 염은 일반적으로 알려진 전도성 염, 예컨대 EP-A 0 096 629에 기재된 전도성 염이다. 본 발명에 따르면, 사용되는 전도성 염은 바람직하게는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(SO_2C_nF_{2n+1})_2$, $LiC[(C_nF_{2n+1})SO_2]_3$, $Li(C_nF_{2n+1})SO_3$ (n은 각 경우 2 내지 20), $LiN(SO_2F)_2$, $LiAlCl_4$, $LiSiF_6$, $LiSbF_6$ 또는 이들의 2이상의 혼합물, 더 바람직하게는 $LiBF_4$ 또는 $LiPF_6$ 이다.

이러한 전도성 염은 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 특히 1 내지 10중량%(각 층을 형성하는 물질 기준)의 양에서 사용된다.

본 발명의 막/층 형성 복합물은 일반적으로 두께 5 내지 500㎛, 바람직하게는 10 내지 500㎛, 더 바람직하게는 10 내지 200㎛를 갖는다. 복합물, 바람직하게는 막의 형성에서 일반적으로 전체 두께 15 내지 1500㎛, 특히 50 내지 500㎛를 갖는다.

또한, 본 발명은 제1층(들) A 및 제2층(들) B 및 결합층이 있다면 결합층(들)에 열, 압력 또는 열 및 압력의 작용하에 적층, 바람직하게는 열적층 방법에 의해 서로 결합하는 것을 포함하는 제조방법을 제공한다. 결합층에 사용된 물질에 의거하여 실온 또는 50℃까지의 온도에서 또는 열적층으로 언제나 결합할수 있는 것이 보장되어야 한다. 열 또는 냉적층에서 롤러 용융 방법, 단순한 압축 및 압출 적층 같은 모든 관습적 기술을 사용할 수 있다.

열적층의 경우에 사용온도는 일반적으로 약 50℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 200℃, 더 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 180℃이다.

복합물의 생산에 적용하는 또한 방법은 제1층(들) 또는 제2층(들) 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하는 것 및 이어서 코로타 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)에 결합하는 것, 바람직하게는 열적층에 의한 것을 포함한다.

코로나 처리는 표면을 조압연/기능화를 위한 표면 처리에서 널리 사용되는 방법이다. 상기 방법에서는 표면의 전기 충전으로 조압연/기능화를 한다. 발전기는 주파수 약 20 내지 40kHz에서 AC 전압 약 10 내지 약 20kV를 생산하고 발전기의 에너지는 처리된 기재의 표면으로 전극계를 거쳐 방전된다. 여기서 층 및 층들은 상기 정의된 것과 같고 결과로 층 표면이 기능화/조압연 된다. 본 발명에 따르면, 양 층들을 이들이 경유하여 결합될 표면에 코로나 처리하는 것이 바람직하다.

코로나 처리에 필요한 설비 및 상기 처리를 수행하는 절차에 관한 더 자세한 설명은 하기 문헌 [Papier

+ Kunststoffverarbeitung, number 8 (1980), 표제 "Flexible Anpassung der effektiven Kontaktflache"] 및 [Papier + Kunststoffverarbeitung, number 7 (1981), 표제 "Oberflachenbehandlungsmethoden zur Haftverbesserung"] 의 기사 및 여기에 인용된 문헌에서 볼 수 있다.

본 발명은 더 나아가 1이상의 결합층을 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)에 적용하는 것 및 이어서 제1층(들)을 결합층(들)을 경유하여 제2층(들)에 결합하는 것, 바람직하게는 열적층에 의해 결합하는 것을 포함하는 복합물 생산 방법을 제공한다.

게다가 본 발명은 위에서 정의하였듯이, 전기화학적 전지를 생산하기 위한 복합물의 사용을 위해, 감지기에서 전자크롬 창, 디스플레이, 축전기 또는 이온전도 막을 제공한다.

본 발명은 또한 본 발명의 복합물 또는 그의 2이상의 결합을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

이러한 목적에 적합한 유기 전해질은 바람직하게는 통상적 유기전해질이며 "가소제"하의 상기 화합물, 바람직하게는 에틸렌 탄산염, 프로필렌 탄산염, 디메틸 탄산염 및 디에틸 탄산염 또는 그러한 화합물들의 혼합물이다.

위에서 보였듯이, 제1 전극 층(예; 음극)/원한다면, 결합층/격리층/제2 전극 층(예; 양극)으로 구성된 복합물을 생산하는 것이 가능하다. 물론, 결합층은 여기서 또한 후자가 생략될 수 있도록 분리기 기능을 떠맡을 수 있다.

절차는 ,예컨대 다음과 같다.

음극재료, 예컨대 흑연, 전도성 블랙 및 PVDF 공중합체를 우선 서로 혼합하고 결과물인 혼합물은 Cu 호일위에 쏟고 이어서 건조시킨다(층 1). 이어서 양극재료, 예컨대 $LiMn_2O_4$ 또는 $LiCoO_2$, 전도성 블랙 및 PVDF 공중합체를 서로 혼합하고 알루미늄 호일위에 쏟고 건조시킨다(층 2). 원한다면 열적층에 의해 1이상의 결합층에 더하여 상기 두 층들 및 격리층을 모아 어떤 고체 및/또는 액체 전해질과의 결합에서, 전기화학 전지로서 사용될 수 있는 복합물을 만든다.

상기 복합물을 전해질 및 전도성 염으로 채우는 것은 상기 층들을 모으기 전 또는 바람직하게는 후에 행할 수 있다. 원한다면 적합한 컬렉터 전극, 예컨대 금속 호일의 준비 후, 그리고 전지 하우징안으로 복합물의 도입 후조차도 행할 수 있다. 본 발명의 혼합물 사용시 층들의 특별한 미세다공성 구조는, 특히 각 층에서 상기 정의된 고체 존재의 결과로서, 전해질 및 전도성 염이 흡수되는 것 및 기공의 공기가 치환되는 것을 가능하게 한다. 사용된 전해질에 의존하여 0℃ 내지 약 100℃에서 채울 수 있다.

본 발명의 전기화학 전지를 특히 자동차 배터리, 기계 배터리, 평판 배터리 또는 중합체 배터리로 사용할 수 있다.

실시예

양극 호일의 생산

THF 400g에 MCMB (Osaka Gas사(社)) 400g, Kynar® 2801 (Elf Atochem사) 35g, 에틸렌 탄산염 35.6g 및 디메틸 탄산염 35.6g을 가하였다. 상기 혼합물을 며칠동안 밀링하고 이어서 사전에 앵커 코트로 칠한 구리 호일에 적용하였다. 건조후 상기 호일을 다음 실시예에서 양극 호일로서 사용하였다.

실시예 1

입자크기 3㎛를 갖는 에폭시실란(Quarzwerke Frechen사의 Tremin®800 EST)으로 소수화된 규회석 75g을 고속 교반기를 사용하여 톨루엔 300g에 분산시켰다. 이어서 그 혼합물에 평균 분자량 M_w = 2,000,000을 갖는 폴리에틸렌 산화물(Union Carbide사의 Polyol®) 12.5g, 프로필렌 산화물-에틸렌 산화물 블럭공중합체의 메타크릴릭 디에스테르(BASF AG사의 Pluriol® PE 6000) 12.5g 및 UV 광개시제(BASF AG사의 Lucirin® BDK) 0.02g을 가하였다. 상기 혼합물을 그리고 나서 300㎛의 캐스팅 슬릿을 갖는 닥터블레이드로 실리콘 처리된 폴리에틸렌 테레프탈산염 막에 60℃에서 적용하였고, 5분에 걸쳐 톨루엔을 제거하고 건조된 코팅을 벗겨내어 두께 약 30㎛를 갖는 막(격리막)을 얻었다.

실시예 2

Kynar® 2811 (Elf Atochem 사의 불화비닐리덴 및 헥사플루오로프로펜의 공중합체)을 양극 호일에 흩뿌리고 이어서 Ibico사의 모델 IL12HR 적층기를 사용하여 격리막에 접합하였다.

실시예 3

Kynar® 2811을 격리막 한 면위에 흩뿌렸다. 흩뿌려진 면을 양극 호일위에 깔았다. 이어서 두 박판을 서로 실시예 2에서 설명된 적층기를 사용하여 160℃에서 서로 접합시켰다.

실시예 4

수성 폴리에틸렌 분산액(BASF사의 Polygen® WI1, 고형분 함유량 35%)을 처리안된 폴리에틸렌 테레프탈산염 막에 닥터블레이드법으로 적용하였다. 이 방식으로 적용된 폴리에틸렌 층은 두께 2㎛를 가졌다. 이어서 실시예 1에서 설명된 분산액을 이 방식으로 예비처리된 PET 막위에 뿌렸다. 건조후, 형성된 격리막을 PET 막으로부터 떼어냈다. 분리기의 폴리에틸렌 코팅된 면을 양극 호일위에 깔았다. 이어서 두 박판을 적층기를 사용하여 160℃에서 서로 접합시켰다.

실시예 5

실시예 4의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 분산액에 분산액 기준 5중량%의 Aerosil R812(Degussa사)를 가하였다.

실시예 6

실시예 4의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 분산액에 분산액 기준 5중량%의 이산화티타늄 T805(Degussa사)를 가하였다.

실시예 7

실시예 4의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 분산액에 분산액 기준 5중량%의 규회석 Tremin 939(Quarzwerke사)를 가하였다.

실시예 8

THF중의 폴리에틸렌 산화물의 용액을 실리콘 처리된 폴리에틸렌 테레프탈산염 막에 닥터블레이드법으로 적용하였다. 이 방식으로 적용된 폴리에틸렌 산화물 층은 두께 2㎛를 가졌다 이어서 실시예 1에서 설명된 분산액을 이 방식으로 예비처리된 PET 막위에 뿌렸다. 건조후, 격리막을 PET 막으로부터 떼어내었다. 분리기의 폴리에틸렌 산화물 코팅된 면을 양극 호일위에 깔았다. 이어서 두 박판을 실시예 2에서 설명된 적층기를 사용하여 160℃에서 서로 접합시켰다.

실시예 9

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 5중량%의 Aerosil R812(Degussa사)를 가하였다.

실시예 10

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 5중량%의 이산화티타늄 T805(Degussa사)를 가하였다.

실시예 11

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 5중량%의 규회석 Tremin 939(Quarzwerke사)를 가하였다.

실시예 12

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 3중량%의 프로필렌 탄산염을 가하였다.

실시예 13

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 3중량%의 트리스(2-에틸헥실) 인산염을 가하였다.

실시예 14

실시예 8의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리에틸렌 산화물 용액에 용액 기준 5중량%의 규회석 Tremin 939(Quarzwerke사) 및 3중량%의 트리스(2-에틸헥실)인산염을 가하였다.

실시예 15

Acronal 102(BASF사의 톨루엔중의 폴리부틸 아크릴레이트 용액)의 용액을 실리콘 처리된 폴리에틸렌 테레프탈산염 막에 닥터블레이드법으로 적용하였다. 이 방식으로 적용된 폴리부틸 아크릴레이트 층은 두께 2㎛를 가졌다.

이어서 실시예 1에서 설명된 분산액을 이 방식으로 예비처리된 PET 막위에 뿌렸다. 건조후 격리막을 PET 막으로부터 떼어내었다. 분리기의 폴리부틸 아크릴레이트 코팅된 면을 양극 호일위에 깔았다. 이어서 두 박판을 적층기를 사용하여 160℃에서 서로 접합시켰다.

실시예 16

실시예 14의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리부틸 아크릴레이트 용액에 용액 기준 5중량%의 Aerosil R812(Degussa사)를 가하였다.

실시예 17

실시예 14의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리부틸 아크릴레이트 용액에 용액 기준 5중량%의 이산화티타늄 T805(Degussa사)를 가하였다.

실시예 18

실시예 14의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리부틸 아크릴레이트 용액에 용액 기준 5중량%의 규회석 Tremin 939(Quarzwerke사)를 가하였다.

실시예 19

Oppanol® B200(BASF사의 n-헥산중에 용해된 폴리이소부틸렌)의 용액을 실리콘 처리된 폴리에틸렌 테레프탈산염 막에 닥터블레이드법으로 적용하였다. 이 방식으로 적용된 폴리이소부틸렌 층은 두께 3㎛를 가졌다.

이어서 실시예 1에서 설명된 분산액을 이 방식으로 예비처리된 PET 막위에 뿌렸다. 건조후 격리막을 PET 막으로부터 떼어내었다. 분리기의 폴리이소부틸렌 코팅된 면을 양극 호일위에 깔았다. 이어서 두 박판을 적층기를 사용하여 160℃에서 서로 접합시켰다.

실시예 20

실시예 18의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리이소부틸렌 용액에 용액 기준 5중량%의 Aerosil® R812(Degussa사)를 가하였다.

실시예 21

실시예 18의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리이소부틸렌 용액에 용액 기준 5중량%의 이산화티타늄 T805(Degussa사)를 가하였다.

실시예 22

실시예 18의 절차를 반복하였다. 그러나 폴리이소부틸렌 용액에 용액 기준 5중량%의 규회석 Tremin® 939(Quarzwerke사)를 가하였다.

실시예 1 내지 22에서 기술된 복합물의 질적 시험결과는 하기 표에서 보여주고 있다.

[표 1]

실시예	접착력	전기화학적 작용
1	--	+
2	++	++
3	++	-
4	+	+
5	+	+
6	+	+
7	++	+
8	+	++
9	+	++
10	+	++
11	++	++
12	++	++
13	++	++
14	++	°
15	++	+
16	++	+
17	++	++
18	++	°
19	+	+
20	+	++
21	+	++
22	++	++

-- 만족스럽지 못함

- 용인됨

° 만족스러움

+ 좋음

++ 매우 좋음

(57) 청구의 범위

청구항 1

Aa) a) 5nm 내지 20㎛의 기본입자크기를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95 중량%) 및

b) b1) α) 카르복실산 , 술폰산 , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물과 반응할 수

있는 1이상의 화합물 VI 와

β) 1이상의 자유라디칼 중합가능한 관능기를 함유하는 카르복실산, 술폰산 VII , 그의 유도체 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물

의 축합 생성물 V (조성물 IV 기준 5 내지 100 중량%) 와

b2) 5000이상의 분자량(수 평균)을 갖고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII(조성물 IV 기준 0 내지 95중량%)

을 중합하여 수득할 수 있는 고분자 조성물 IV (5 내지 99중량%)

로 구성되는 혼합재 IIa를 함유하는 혼합물 Ia를 포함하는 1이상의 제1층 (여기서 혼합물 Ia내에서의 혼합재 IIa의 중량비는 1 내지 100중량%이고 상기 층은 전자전도성, 전기화학적 활성을 갖는 화합물이 없다) 및

B) 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물을 포함하는 1이상의 제2층

을 포함하는 복합물.

[여기서 제1층(들) 및 제2층(들)은 V1) 열 작용 또는 압력 작용, 또는 열 및 압력 작용하에 제1층(들)과 제2층(들)을 적층하는 방법 또는 V2) 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 합치는 방법 중 어느 한 방법에 의해 접합됨]

청구항 2

Ab) a) 5nm 내지 20㎛의 기본 입자 크기를 갖는 고형체 III, 바람직하게는 염기성 고형체 III(1 내지 95 중량%) 및

b) b1) 카르복실산, 술폰산 VII, 그의 유도체 또는 이들중 둘 이상으로된 혼합물과 다른, 자유라디칼 중합가능한 화합물 X(중합체 IX 기준 5 내지 75중량%) 와

b2) 5000이상의 분자량(수 평균)을 갖고 주쇄 또는 측쇄내에 폴리에테르 분절을 갖는 추가 화합물 VIII(중합체 IX 기준 25 내지 95중량%)

을 중합하여 수득할 수 있는 중합체 IX (5 내지 99중량%)

로 구성되는 혼합재 IIb를 함유하는 혼합물 Ib를 포함하는 1이상의 제1층 (여기서 혼합물 Ib내에서의 혼합재 IIb의 중량비는 1 내지 100중량%이고 상기 층은 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물이 없다) 및

B) 전자전도성, 전기화학 활성을 갖는 화합물을 포함하는 1이상의 제2층

을 포함하는 복합물.

[여기서 제1층(들) 및 제2층(들)은 V1) 열작용, 압력 작용, 또는 열 및 압력 작용하에 제1층(들)과 제2층(들)을 적층하는 방법 또는 V2) 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 합치는 방법중 어느 한 방법에 의해 접합됨]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 1이상의 제1층 Aa, 1이상의 제1층 Ab, 1이상의 제1층 Aa 및 1이상의 제1층 Ab, 1이상의 제2층 B 및

C) 1이상의 결합층

을 포함하는 복합물.

청구항 4

제3항에 있어서, 결합층(들) C가 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1 및 제2층(들)의 녹는점보다 낮은 녹는점을 가지는 복합물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 결합층(들) C가 폴리에틸렌 산화물, 폴리비닐 에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 왁스류 (코)폴리올레핀, 고무류 물질, 폴리이소부틸렌 또는 이들 중 둘 이상으로 된 혼합물인 것인 복합물.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결합층(들) C가 고형체 III, 가소제 또는 이들 중 둘이상이 결합된 것인 복합물.

청구항 7

제1층(들) 및 제2층(들) 그리고 결합층(들)이 있다면 결합층(들)을 열적층법으로 결합시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 복합물의 제조 방법.

청구항 8

제1층(들), 제2층(들), 또는제1층(들) 및 제2층(들)을 코로나 처리하고 이어서 코로나 처리된 제1층(들)을 코로나 처리된 또는 처리되지 않은 제2층(들)과 접합시키는 것을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 복합물의 제조 방법.

청구항 9

1이상의 결합층을 제1층(들), 제2층(들), 또는 제1 및 제2층(들)에 적용하고 이어서 제1층(들)을 결합층(들)을 통하여 제2층(들)에 접합시키는 것을 포함하는, 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 복합물의 제조 방법.

청구항 10

감지기, 전자크롬 창, 디스플레이, 충전기 또는 이온전도 막에서의 전기화학 전지를 제조하는 데에 사용되는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 복합물.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 복합물 또는 이들중 2이상으로 된 조합물을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 12

자동차 배터리, 기계 배터리, 평판 배터리 또는 중합체 배터리로 사용되는, 제11항에 따른 전기화학 전지.