



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0137488
 (43) 공개일자 2010년12월30일

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

- (21) 출원번호 10-2010-7021717
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년09월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/035989
 (87) 국제공개번호 WO 2009/126377
 국제공개일자 2009년10월15일
 (30) 우선권주장
 61/033,638 2008년03월04일 미국(US)

- (71) 출원인
에네르텔, 인코포레이티드
 미합중국 인디애나주 IN 46256, 인디애나폴리스,
 빌딩 7, 헤이그 로드 8740
 (72) 발명자
콜로빈, 닐 엠.
 미국 인디애나 46032 카멜 헬포드 레인 1265
텐, 타이슨
 미국 인디애나 46037 피쉬즈 리퍼플릭 드라이브
 12657
 (74) 대리인
정삼영, 송봉식

전체 청구항 수 : 총 206 항

(54) 리튬 이온 전지용 애노드 및 그의 제조 방법

(57) 요약

이 출원에서는, 예컨대 이 공개물의 하나 이상의 애노드들을 마련하는데 유용한, 여러 가지 구성물들, 및 그의 제조 방법을 제공한다. 이러한 애노드들은, 예컨대, 전술한 바와 같이 차량과 관련되어 유용한, 하나 이상의 배터리를 제조하는데 유용하다. 이 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, X는 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택된 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 및 $0 < z \leq 2y$ 이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며,

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 또는 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

$0 < y \leq 1$ 인 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 애노드.

청구항 5

제1항에 있어서, 위 도판트 재료는 하프늄을 포함하는 애노드.

청구항 6

제1항에 있어서, $y=0.1$ 인 애노드.

청구항 7

제2항에 있어서, $y=0.1$ 인 애노드.

청구항 8

제1항에 있어서, 위 애노드는 배터리의 적어도 일부를 포함하는 애노드.

청구항 9

제8항에 있어서, 위 배터리는 리튬 이온 전지를 포함하는 애노드.

청구항 10

제8항에 있어서, 위 배터리는 재충전 가능한 애노드.

청구항 11

제8항에 있어서, 위 배터리는 캐소드, 애노드 및 캐소드 사이에 적어도 부분적으로 배치된 분리 판, 및 전해질을 더 포함하는 애노드.

청구항 12

제8항에 있어서, 배터리 충전 및 방전 사이클 중에, 위 도판트 재료 중 적어도 일부는 티탄의 감소 전에 감소되어지는 애노드.

청구항 13

제12항에 있어서, 티탄의 감소 전에 위 도판트 재료 중 적어도 일부가 감소하면 티탄의 감소에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시키게 되는 애노드.

청구항 14

제1항에 있어서, 전체 전위는 리튬에 대해 약 1.7V 미만인 애노드.

청구항 15

제1항에 있어서, 위 애노드는 흑연을 더 포함하는 애노드.

청구항 16

제15항에 있어서, 위 애노드는 리튬계 화합물을 흑연에 효과적으로 결합시키도록 바인더를 더 포함하는 애노드.

청구항 17

제16항에 있어서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴 및 N-메틸 피롤리니돈을 포함하는 애노드.

청구항 18

제16항에 있어서, 흑연에 결합된 위 리튬계 화합물은 금속 기재 상에 배치되는 애노드.

청구항 19

제18항에 있어서, 위 금속 기재는 동박을 포함하는 애노드.

청구항 20

화학식 $Li_4Ti_{5-y}Mo_yO_{12}$ 를 갖는 화합물을 포함하며,

$0 < y \leq 1$ 인 애노드.

청구항 21

제20항에 있어서, $y=0.1$ 인 애노드.

청구항 22

화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{12}$ 를 갖는 화합물을 포함하는 애노드.

청구항 23

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하며;

위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하고,

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 hafnium으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

$0 < y \leq 1$ 인 배터리.

청구항 24

제23항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 배터리.

청구항 25

제23항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 배터리.

청구항 26

제23항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 배터리.

청구항 27

제23항에 있어서, 위 도판트 재료는 하프늄을 포함하는 배터리.

청구항 28

제23항에 있어서, $y=0.1$ 인 배터리.

청구항 29

제24항에 있어서, $y=0.1$ 인 배터리.

청구항 30

제23항에 있어서, 위 배터리는 리튬 이온 전지를 포함하는 배터리.

청구항 31

제23항에 있어서, 위 배터리는 재충전 가능한 배터리.

청구항 32

제23항에 있어서, 위 배터리는 캐소드에서 리튬 이온들을 추출하여 위 리튬 이온들을 애노드로 삽입함에 의해 충전되는 배터리.

청구항 33

제23항에 있어서, 위 배터리는 캐소드에서 리튬 이온들을 추출하여 위 리튬 이온들을 캐소드로 삽입함에 의해 방전되는 배터리.

청구항 34

제23항에 있어서, 애노드 및 캐소드 사이에 적어도 부분적으로 배치된 세퍼레이터를 더 포함하는 배터리.

청구항 35

제23항에 있어서, 배터리 충전 및 방전 사이클 중에, 도판트 재료 중 적어도 일부가 일부는 티탄의 감소 전에 감소되어지는 배터리.

청구항 36

제35항에 있어서, 티탄의 감소 전에 위 도판트 재료 중 적어도 일부가 감소하면 티탄의 감소에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시키게 되는 배터리.

청구항 37

제23항에 있어서, 전체 전위는 리튬에 대해 약 1.7V 미만인 배터리.

청구항 38

제23항에 있어서, 위 애노드는 흑연을 더 포함하는 배터리.

청구항 39

제38항에 있어서, 위 애노드는 리튬계 화합물을 흑연에 효과적으로 결합시키도록 바인더를 더 포함하는 배터리.

청구항 40

제39항에 있어서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴 및 N-메틸 피롤리니돈을 포함하는 배터리.

청구항 41

제39항에 있어서, 흑연에 결합된 위 리튬계 화합물은 금속 기재 상에 배치되는 배터리.

청구항 42

애노드;
 캐소드; 및
 전해질을 포함하며;
 위 애노드는 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며,
 $0 < y \leq 1$ 인 배터리.

청구항 43

제42항에 있어서, $y=0.1$ 인 배터리.

청구항 44

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{12}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하는 애노드;
 캐소드; 및
 전해질을 포함하는 배터리.

청구항 45

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며,
 M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;
 X는 칼코젠을 포함하고;
 $0 < y \leq 1$; 및
 $0 < z \leq 2y$ 인 애노드.

청구항 46

제45항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 애노드.

청구항 47

제45항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 애노드.

청구항 48

제45항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 애노드.

청구항 49

제45항에 있어서, 위 도판트 재료는 하프늄을 포함하는 애노드.

청구항 50

제45항에 있어서, $y=0.1$ 인 애노드.

청구항 51

제46항에 있어서, $y=0.1$ 인 애노드.

청구항 52

제45항에 있어서, 위 칼코젠은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 애노드.

청구항 53

제45항에 있어서, 위 칼코젠은 황을 포함하는 애노드.

청구항 54

제45항에 있어서, 위 칼코겐은 셀레늄을 포함하는 애노드.

청구항 55

제45항에 있어서, 위 칼코겐은 텔루르를 포함하는 애노드.

청구항 56

제45항에 있어서, $z = 0.2$ 인 애노드.

청구항 57

제46항에 있어서, 칼코겐은 황을 포함하고, $z = 0.2$ 인 애노드.

청구항 58

제45항에 있어서, 위 애노드는 배터리의 적어도 일부를 포함하는 애노드.

청구항 59

제58항에 있어서, 위 배터리는 리튬 이온 전지를 포함하는 애노드.

청구항 60

제58항에 있어서, 위 배터리는 재충전 가능한 애노드.

청구항 61

제58항에 있어서, 위 배터리는 캐소드, 애노드 및 캐소드 사이에 적어도 부분적으로 배치된 분리 판, 및 전해질을 더 포함하는 애노드.

청구항 62

제58항에 있어서, 배터리 충전 및 방전 사이클 중에, 도판트 재료 중 적어도 일부는 티탄의 감소 전에 감소되는 애노드.

청구항 63

제62항에 있어서, 티탄의 감소 전에 도판트 재료 중 적어도 일부가 감소하면 티탄의 감소에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시키게 되는 애노드.

청구항 64

제45항에 있어서, 전체 전위는 리튬에 대해 약 1.7V 미만인 애노드.

청구항 65

제45항에 있어서, 위 애노드는 흑연을 더 포함하는 애노드.

청구항 66

제45항에 있어서, 위 애노드는 흑연에 리튬계 화합물을 효과적으로 결합하도록 바인더를 더 포함하는 애노드.

청구항 67

제66항에 있어서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴 및 N-메틸 피롤리니돈을 포함하는 애노드.

청구항 68

제66항에 있어서, 흑연에 결합된 리튬계 화합물은 금속 기재 상에 배치되는 애노드.

청구항 69

제68항에 있어서, 위 금속 기재는 동박을 포함하는 애노드.

청구항 70

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 를 갖는 화합물을 포함하며,

X는 칼코겐을 포함하며;

$0 < y \leq 1$ 이며;

$0 < z \leq 2y$ 인 애노드.

청구항 71

제70항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 애노드.

청구항 72

제71항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 애노드.

청구항 73

제70항에 있어서, $z = 0.2$ 인 애노드.

청구항 74

제72항에 있어서, $z = 0.2$ 인 애노드.

청구항 75

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{X}_{0.2}$ 를 갖는 화합물을 포함하며,

X는 칼코겐을 포함하는 애노드.

청구항 76

제75항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 애노드.

청구항 77

제76항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 애노드.

청구항 78

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 를 갖는 화합물을 포함하는 애노드.

청구항 79

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하며;

위 애노드는 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며;

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

X는 칼코겐을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 배터리.

청구항 80

제79항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 배터리.

청구항 81

제79항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 배터리.

청구항 82

제79항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 배터리.

청구항 83

제79항에 있어서, 위 도판트 재료는 하프늄을 포함하는 배터리.

청구항 84

제79항에 있어서, $y=0.1$ 인 배터리.

청구항 85

제80항에 있어서, $y=0.1$ 인 배터리.

청구항 86

제79항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 배터리.

청구항 87

제79항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 배터리.

청구항 88

제79항에 있어서, 위 칼코겐은 셀레늄을 포함하는 배터리.

청구항 89

제79항에 있어서, 위 칼코겐은 텔루르를 포함하는 배터리.

청구항 90

제79항에 있어서, $z = 0.2$ 인 배터리.

청구항 91

제80항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하며, $z = 0.2$ 인 배터리.

청구항 92

제79항에 있어서, 위 배터리는 리튬 이온 전지를 포함하는 배터리.

청구항 93

제79항에 있어서, 위 배터리는 재충전 가능한 배터리.

청구항 94

제79항에 있어서, 위 배터리는 캐소드에서 리튬 이온들을 추출하여 애노드로 위 리튬 이온들을 삽입함에 의해 충전되는 배터리.

청구항 95

제79항에 있어서, 위 배터리는 캐소드에서 리튬 이온들을 추출하여 캐소드로 위 리튬 이온들을 삽입함에 의해

방전되는 배터리.

청구항 96

제79항에 있어서, 애노드 및 캐소드 사이에 적어도 부분적으로 배치된 세퍼레이터를 더 포함하는 배터리.

청구항 97

제79항에 있어서, 배터리 충전 및 방전 사이클 중에, 도판트 재료 중 적어도 일부는 티탄의 감소 전에 감소되는 배터리.

청구항 98

제97항에 있어서, 티탄의 감소 전에 도판트 재료 중 적어도 일부가 감소하면 티탄의 감소에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시키게 되는 배터리.

청구항 99

제79항에 있어서, 전체 전위는 리튬에 대해 약 1.7V 미만인 배터리.

청구항 100

제79항에 있어서, 위 애노드는 흑연을 더 포함하는 배터리.

청구항 101

제100항에 있어서, 위 애노드는 흑연에 리튬계 화합물을 효과적으로 결합시키도록 바인더를 더 포함하는 배터리.

청구항 102

제101항에 있어서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴 및 N-메틸 피롤리니돈을 포함하는 배터리.

청구항 103

제101항에 있어서, 흑연에 결합된 위 리튬계 화합물이 금속 기재 상에 배치되는 배터리.

청구항 104

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하며;

위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}Mo_yO_{12-z}X_z$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며;

X는 칼코겐을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 배터리.

청구항 105

제104항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 배터리.

청구항 106

제105항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 배터리.

청구항 107

제104항에 있어서, $z = 0.2$ 인 배터리.

청구항 108

제106항에 있어서, $z = 0.2$ 인 배터리.

청구항 109

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하며;

위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}X_{0.2}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며;

X는 칼코젠을 포함하는 배터리.

청구항 110

제109항에 있어서, 위 칼코젠은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 배터리.

청구항 111

제110항에 있어서, 위 칼코젠은 황을 포함하는 배터리.

청구항 112

화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}$ 를 갖는 화합물을 포함하는 애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하는 배터리.

청구항 113

화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 가지며,

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

$0 < y \leq 1$ 인 화합물.

청구항 114

제113항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 화합물.

청구항 115

제113항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 화합물.

청구항 116

제113항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 화합물.

청구항 117

제113항에 있어서, 위 도판트 재료는 하프늄을 포함하는 화합물.

청구항 118

제113항에 있어서, $y=0.1$ 인 화합물.

청구항 119

제114항에 있어서, $y=0.1$ 인 화합물.

청구항 120

제113항에 있어서, 위 화합물은 리튬 이온 배터리의 애노드의 활물질인 화합물.

청구항 121

화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 가지며,

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 hafnium으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

X는 칼코겐을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 화합물.

청구항 122

제121항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하는 화합물.

청구항 123

제121항에 있어서, 위 도판트 재료는 텅스텐을 포함하는 화합물.

청구항 124

제121항에 있어서, 위 도판트 재료는 지르코늄을 포함하는 화합물.

청구항 125

제121항에 있어서, 위 도판트 재료는 hafnium을 포함하는 화합물.

청구항 126

제121항에 있어서, $y=0.1$ 인 화합물.

청구항 127

제122항에 있어서, $y=0.1$ 인 화합물.

청구항 128

제121항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 화합물.

청구항 129

제121항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 화합물.

청구항 130

제121항에 있어서, 위 칼코겐은 셀레늄을 포함하는 화합물.

청구항 131

제121항에 있어서, 위 칼코겐은 텔루르를 포함하는 화합물.

청구항 132

제121항에 있어서, $z = 0.2$ 인 화합물.

청구항 133

제121항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하며, $z = 0.2$ 인 화합물.

청구항 134

제121항에 있어서, 위 화합물은 리튬 이온 배터리의 애노드의 활물질인 화합물.

청구항 135

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mo}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 를 가지며;

X는 칼코겐을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 화합물.

청구항 136

제135항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 화합물.

청구항 137

제135항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 화합물.

청구항 138

제135항에 있어서, 위 칼코겐은 셀레늄을 포함하는 화합물.

청구항 139

제135항에 있어서, 위 칼코겐은 텔루르를 포함하는 화합물.

청구항 140

제135항에 있어서, $z = 0.2$ 인 화합물.

청구항 141

제135항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하며, $z = 0.2$ 인 화합물.

청구항 142

제135항에 있어서, 위 화합물은 리튬 이온 배터리의 애노드의 활물질인 화합물.

청구항 143

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{X}_{0.2}$ 를 가지며;

X는 칼코겐을 포함하는 화합물.

청구항 144

제143항에 있어서, 위 칼코겐은 황을 포함하는 화합물.

청구항 145

제143항에 있어서, 위 칼코겐은 셀레늄을 포함하는 화합물.

청구항 146

제143항에 있어서, 위 칼코겐은 텔루르를 포함하는 화합물.

청구항 147

제143항에 있어서, 위 화합물은 리튬 이온 배터리의 애노드의 활물질인 화합물.

청구항 148

화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 를 가지며;

리튬 이온 배터리의 애노드의 활물질인 화합물.

청구항 149

용기에 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 도입하는 단계로서, 제1 재료는 리튬을 포함하고, 제2 재료는 티탄 및 산소를 포함하며, 제3 재료는 도판트 재료 및 칼코젠을 포함하는 단계;

용기 내의 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 그라인딩하는 단계; 및

그라인딩된 용기 내용물을 일정 시간 동안 상승된 온도로 가열하여 리튬계 구성물을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬계 구성물 제조 방법.

청구항 150

제149항에 있어서, 그라인딩된 용기 내용물을 가열하는 단계 후에 용기 내용물을 냉각하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 151

제149항에 있어서, 용기에 제4 재료를 도입하는 단계를 더 포함하며, 위 제4 재료는 가스를 포함하는 방법.

청구항 152

제151항에 있어서, 위 가스는 공기를 포함하는 방법.

청구항 153

제151항에 있어서, 위 가스는 산소 가스를 포함하는 방법.

청구항 154

제149항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 155

제149항에 있어서, 위 칼코젠은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 156

제149항에 있어서, 위 제1 재료는 탄산 리튬을 포함하는 방법.

청구항 157

제149항에 있어서, 위 제2 재료는 이산화 티탄을 포함하는 방법.

청구항 158

제149항에 있어서, 위 제2 재료는 아나타제형 이산화 티탄을 포함하는 방법.

청구항 159

제149항에 있어서, 위 제3 재료는 몰리브데넘 디설파이드를 포함하는 방법.

청구항 160

제149항에 있어서, 위 제1 재료는 탄산 리튬을 포함하며, 위 제2 재료는 아나타제형 이산화 티탄을 포함하며, 위 제3 재료는 몰리브데넘 디설파이드를 포함하는 방법.

청구항 161

제149항에 있어서, 위 그라인딩 단계는 모르타르 및 페슬을 이용하여 실행되는 방법.

청구항 162

제149항에 있어서, 위 그라인딩 단계는 볼 밀을 이용하여 실행되는 방법.

청구항 163

제149항에 있어서, 위 그라인딩 단계는 제1 용기에서 그라인딩하는 단계를 포함하며, 위 가열 단계는 제2 용기를 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 164

제163항에 있어서, 위 제1 용기는 모르타르를 포함하며, 제2 용기는 백금 도가니를 포함하는 방법.

청구항 165

제151항에 있어서, 위 제4 재료는 가열 단계 중에 제4 재료의 유동을 용기로 제공함에 의해 용기로 도입되는 방법.

청구항 166

제149항에 있어서, 위 일정 시간은 약 24 시간인 방법.

청구항 167

제149항에 있어서, 위 상승된 온도는 약 900°C인 방법.

청구항 168

제150항에 있어서, 리튬계 구성물이 900°C 아래로 냉각된 후 리튬계 구성물을 그라인딩하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 169

제150항에 있어서, 리튬계 구성물을 플라스틱 용기에 저장하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 170

제169항에 있어서, 위 플라스틱 용기는 차광성인 방법.

청구항 171

제149항에 있어서, 위 리튬계 구성물은 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 의 화합물을 포함하며;

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 hafnium으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

X는 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택된 칼코젠을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 방법.

청구항 172

제171항에 있어서, $z = 0.2$ 인 방법.

청구항 173

제121항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하며, 위 칼코젠은 황을 포함하며, $z = 0.2$ 인 방법.

청구항 174

제149항에 있어서, 위 리튬계 구성물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 를 포함하는 방법.

청구항 175

탄산 리튬, 아나타제형 이산화 티탄, 및 몰리브데넘 디설파이드를 용기로 도입하는 단계;

용기 내에서 탄산 리튬, 아나타제형 이산화 티탄, 및 몰리브데넘 디설파이드를 그라인딩하는 단계; 및

그라인딩된 용기 내용물을 일정 시간 동안 상승된 온도로 가열하여 리튬계 구성물을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬계 구성물 제조 방법.

청구항 176

제175항에 있어서, 그라인딩된 용기 내용물을 가열하는 단계 후에 용기 내용물을 냉각하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 177

제175항에 있어서, 위 일정 시간은 약 24시간이며, 상승된 온도는 약 900°C인 방법.

청구항 178

제175항에 있어서, 위 리튬계 구성물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{Si}_{0.2}$ 를 포함하는 방법.

청구항 179

용기에 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 도입하는 단계로서, 제1 재료는 리튬을 포함하고, 제2 재료는 티탄 및 산소를 포함하며, 제3 재료는 도판트 재료 및 칼코겐을 포함하는 단계;

용기 내의 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 그라인딩하는 단계; 및 그라인딩된 용기 내용물을 일정 시간 동안 상승된 온도로 가열하여 리튬계 구성물을 형성하는 단계; 및

리튬계 구성물을 냉각하는 단계를 포함하는, 리튬계 구성물 제조 단계;

리튬계 구성물, 전도성 매체, 흑연 소스, 및 바인더를 리셉터클로 도입하는 단계;

혼합물을 형성하도록 리셉터클 내에서 리튬계 구성물, 전도성 매체, 흑연 소스, 및 바인더를 혼합하는 단계; 및

애노드의 적어도 일부를 형성하도록 위 혼합물을 금속 기재 상에 배치하는 단계를 포함하는, 애노드의 적어도 일부를 제조하기 위한 방법.

청구항 180

제179항에 있어서, 용기에 제4 재료를 도입하는 단계를 더 포함하며, 제4 재료는 산소를 포함하는 가스를 포함하는 방법.

청구항 181

제180항에 있어서, 위 제4 재료는 가열 단계 중에 용기로의 제4 재료의 유동을 제공함에 의해 용기로 도입되는 방법.

청구항 182

제179항에 있어서, 위 도판트 재료는 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 hafnium으로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 183

제179항에 있어서, 위 칼코겐은 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 184

제179항에 있어서, 위 제1 재료는 탄산 리튬을 포함하는 방법.

청구항 185

제179항에 있어서, 위 제2 재료는 이산화 티탄을 포함하는 방법.

청구항 186

제179항에 있어서, 위 제2 재료는 아나타제형 이산화 티탄을 포함하는 방법.

청구항 187

제179항에 있어서, 위 제3 재료는 몰리브데넘 디설파이드를 포함하는 방법.

청구항 188

제179항에 있어서, 위 제1 재료는 탄산 리튬을 포함하며, 위 제2 재료는 아나타제형 이산화 티탄을 포함하며, 위 제3 재료는 몰리브데넘 디설파이드를 포함하는 방법.

청구항 189

제179항에 있어서, 위 일정 시간은 약 24시간인 방법.

청구항 190

제179항에 있어서, 위 상승된 온도는 약 900℃인 방법.

청구항 191

제179항에 있어서, 리튬계 구성물이 900℃ 아래로 냉각된 후 리튬계 구성물을 그라인딩하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 192

제179항에 있어서, 위 전도성 매체는 아세틸렌 블랙을 포함하는 방법.

청구항 193

제179항에 있어서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴 및 N-메틸 피롤리니돈을 포함하는 방법.

청구항 194

제179항에 있어서, 위 혼합 단계는 혼합물이 약 20RPM으로 작동하는 점도계에 의해 나타내지는 바로서 약 5100cP 및 5300cP 사이의 점도에 도달할 때 혼합 단계가 완료되는 방법.

청구항 195

제179항에 있어서, 위 금속 기체는 동박을 포함하는 방법.

청구항 196

제179항에 있어서, 금속 기재 상에 혼합물을 배치하는 단계는 혼합물을 고정된 갭의 슬롯 다이를 통해 금속 기재 상으로 공급하는 단계를 포함하며, 위 금속 기체는 스폴을 중심으로 회전되는 방법.

청구항 197

제196항에 있어서, 위 고정된 갭은 5 μ m로 고정되는 방법.

청구항 198

제179항에 있어서, 진공 하의 상승된 온도에서 일정 시간 동안 애노드의 적어도 일부를 건조시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 199

제198항에 있어서, 위 일정 시간은 약 15시간이며, 상승된 온도는 약 120℃인 방법.

청구항 200

제198항에 있어서, 진공 하에 애노드의 적어도 일부를 냉각하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 201

제200항에 있어서, 라미네이트 박 파우치에 애노드의 적어도 일부를 저장하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 202

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하며;

위 애노드는 스피넬 및 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 도판트를 포함하는 배터리.

청구항 203

제202항에 있어서, 위 스피넬은 적어도 하나의 리튬 금속 산화물을 포함하는 배터리.

청구항 204

제202항에 있어서, 적어도 하나의 리튬 금속 산화물은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 포함하는 배터리.

청구항 205

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하는 배터리를 포함하며;

위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며;

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

$0 < y \leq 1$ 인 자동차.

청구항 206

애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하는 배터리를 포함하며;

위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 갖는 리튬계 화합물을 포함하며;

M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며;

X는 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 그룹에서 선택된 칼코젠을 포함하며;

$0 < y \leq 1$; 및

$0 < z \leq 2y$ 인 자동차.

명세서

기술분야

우선권

[0001]

[0002] 이 출원은 2008년 3월 4일자로 출원되어, 그의 전체 내용이 참조로 이 명세서에 포함된, 리튬 이온 전지용 애노드 및 그의 제조 방법이라는 명칭의, 미국 가특허 출원 일련 번호 제61/033,638호에 연관된 것이며 그 출원의 이득을 주장하는 바이다.

배경기술

[0003]

하이브리드 차량 등의 많은 자동차들은 동력을 제공하도록 멀티플 추진 시스템들을 이용한다. 가장 흔히 언급되는 하이브리드 차량들은, 내연기관(ICE)에 동력을 공급하도록 가솔린(휘발유)을 이용하는 가솔린-전기 하이브리드 차량들이다. 이러한 하이브리드 차량들은 회생 제동을 통해 운동 에너지를 캡처링하여 그들의 배터리들을 충전한다. 정속도주행시 또는 공회전시에, 내연기관의 출력 중 일부는, 구동 전기 모터를 제공하여 배터리들을 충전하기 위한 전력을 생성하는, 발전기(단지 전기 모터가 발전기 모드로 운전)로 공급된다. 가솔린-전기 하이브리드 차량들은 완전 전기 차량들과 다르며, 후자는 (파워 그리드 등에서의) 외부 소스에 의해 충전된 배터리들, 또는 레인지 익스텐딩 트레일러(range extending trailer)를 이용한다. 그러나, 경유, 에탄올, 또는 다른 식물계 오일 등의 다른 타입들의 연료도 가끔 사용되고 있지만, 거의 모든 하이브리드 차량들은 아직도 그들 단독의 연료 소스로서 가솔린을 필요로 하고 있다.

[0004]

배터리들 및 전지들은 기술이 잘 알려져 있는 중요한 에너지 저장 장치들이다. 전기 에너지는 전해질용액에 담겨진 두 개의 다른 전극 판들 사이에서 발생하는 화학작용에 의해 배터리에서 생성된다. 배터리에 대한 가장 큰 부담은 배터리가 차량을 시동하도록 사용될 때의 상황 등의, 가속 시에 구동 모터를 작동하도록 전류를 공급해야 하는 경우에 발생한다. 구동 모터의 암페어수(amperage) 필요량은 수백 암페어 이상으로 될 수 있다. 큰 볼륨(또는 전류 공급 레벨)을 가진 대부분의 배터리 타입들은 큰 패키징을 필요로 하고 그에 따라 배터리를 무겁게 하며 따라서 비용면에서 효율적이지 않다. 동시에, 이러한 고 전류는 매우 제한된 시간, 보통 몇 초 동안만 필요로 한다. 따라서, 어떤 응용들에 대해서는 소위 고율(high-rate) 배터리들을 필요로 한다.

[0005]

통상의 리튬 이온 전지는 양극(캐소드 또는 캐소드 매트릭스), 음극(애노드 또는 애노드 매트릭스) 및 미세 다공성 멤브레인(세퍼레이터)에 의해 분리된 염들을 포함하는 전해질(용액 또는 고체 상태 제품)로 구성된다. 리튬 이온들은 전해질을 통해 두 개의 전극들 사이에서 이동한다. 충전 과정 중에, 리튬 이온들은 캐소드 매트릭스에서 추출되어, 전해질 및 세퍼레이터를 통과하며 애노드 매트릭스로 삽입된다. 동시에, 전자들은 캐소드에서 방출되어 외부 회로를 통하게 되며 애노드 화합물에 의해 수용된다. 방전 중에는 역의 과정이 발생한다.

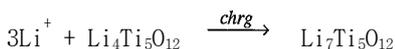
[0006]

리튬 금속 산화물 등의 금속 산화물들은 캐소드 및 애노드 삽입 재료들로서 2차 전지에서의 유용성이 발견되었다. 전극들에 대해 매력적인 재료로서 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$ 가 발견되었다(콜보우 등의, J. 파워 소스, 26(3-4), 페이지 397-402 (1989)). $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 리튬 티탄이트 스피넬 타입 구조에서, 티탄의 공식 원자가는, 티탄에 대해 얻을 수 있는 가장 높은 산화 상태인 +4이다(자카우-크리스티안센 등의, 솔리드 스테이트 이온닉스, 40-41 파트 2, 페이지 580-584 (1990)). 위 $Li_4Ti_5O_{12}$ 재료는 하이브리드 전기 차량(HEV) 응용들에 대해 이상적으로 되는 격자(오주쿠 등, J 일렉트로켄 Soc, 142(5), 페이지 1431-1435 (1995))에 대한 가압 또는 수축을 행하지 않고 리튬 이온을 삽입할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0007]

이론적으로, 애노드에서의 리튬 삽입 반응(인터칼레이션)은:

[0008]



[0009]

이 반응은 금속 리튬에 대해 약 1.5V에서 발생한다. 티탄은 +4 상태에서 +3 상태로 감소되며, 완전하게 삽입될 때 3.4의 평균 산화 상태(60% Ti^{3+} 및 40% Ti^{4+})로 된다.

[0010]

배터리들이 충전될 때, 그들은 에너지 입력으로 화학 반응이 계속될 수 없을 때 생성되는 가스의 버블들을 형성한다. 리 등에 따르면(파워 소스 저널, 132(1-2), 페이지 201-205 (2004)), 리튬 이온 전지의 가스 발생은 전극에서 전해질의 산화에 의해 야기되는 것으로 믿어진다. 가스 발생은 리튬 이온 전지/배터리 자체의 독가스 배출 및 잠재적 폭발 위험 때문에 안전 문제로 숙고되고 있다.

[0011]

가스 발생 문제를 해결하려는 여러 가지 시도들이 토론 및 실행되었다. 유체 전해질을 가진 신속 충전 2차 전지

가 약 80-90% 충전에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이 때에, 배터리로 인가되는 에너지는 저장되는 것이 아니라 전해질을 와해하여 열을 생성하도록 이용된다.

- [0012] 알려진 기술은 가스 발생 효과를 감소시키도록 충전 사이클을 조절하기 위한 여러 가지 방법들로 되어 있다. 예컨대, 산티나의 미국 특허 제4,366,431호 및 오사나이의 미국 특허 제5,126,649호는 전해질에서 버블들을 검출하여 충전율을 조정하기 위한 방법들을 개시하고 있다. 리아 등의 미국 특허 제6,437,542호 및 미나미우라 등의 미국 특허 제6,459,238호에서는 전지 내의 압력을 측정하고 감시하여 위 전지 압력 프로파일에 따라 충전을 제어하는 방법들을 제시하고 있다.
- [0013] 다른 경우들에, 전해질 시스템은 첨가제들을 사용하여 개조되었다. 쉐 등의 미국 특허 제7,026,074호 및 박 등의 미국 특허 제7,217,479호는 가스 발생을 억제하도록 전해질들에 여러 가지 첨가제들을 사용할 것을 제시하고 있다.
- [0014] 안전성을 개선하기 위한 다른 수단은 가스들을 배출시키는 것이다. 키모토 등의 미국 특허 제6,278,259호는 내부 압력이 너무 높을 때 가스를 배출하도록 허용하기 위해 사용되는 배터리 상의 특징의 또 다른 예이다. 그러나, 전술한 바와 같이, 이러한 가스들은 독성이 있을 수 있고, 따라서, 엔진실(engine compartment) 및 대기 중으로 가스들을 배출함은 최선이 아니다.
- [0015] 완전 충전된 리튬 금속 산화물들에서의 과충전 보호 및 열 안정성을 개선하기 위한 수단으로서 도판트들의 사용도 알려져 있다. 예컨대, 오주쿠 등(J. 일렉트로케미 Soc. 142(12), 페이지 4033-4039)은 Al^{3+} 를 가진 리튬 니켈레이트($LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$)를 도핑하여 열 안정성 및 과충전 보호를 개선하였다. 가오 등의 미국 특허 제6,794,085호, 매니 등의 미국 특허 제6,040,089호 및 가오 등의 미국 특허 제6,277,521호는 사이클링 성능을 개선시키고 전지들을 과충전 또는 과방전으로부터 보호하도록, 코발트 또는 니켈 금속계 산화물이 바람직한, 리튬 금속 산화물에 멀티플 도판트들을 이용할 것을 제시하고 있다. 보게프 등의 미국 특허 제6,221,531호는 티타늄 이온들의 산화 상태를 감소시키도록 8면체 틸자리(octahedral site) 상에서 Al^{3+} 또는 Mg^{2+} 를 갖는 리튬 이온들을 부분적으로 대체함에 의해 그의 리튬 감소 상태에서 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 전체 전도율을 개선하기 위해 도판트를 이용하는 것을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 배터리 가스 발생은 배터리 설계 및 제조 과정에서 거듭되는 문제이다. 이 출원에서는, 사용 중에 가스 발생을 감소 또는 소거하면서도 충전-방전 사이클 내구성이 우수한 리튬 전지용의 고도로 안전한 전극 재료를 제공하는 적어도 하나의 장점을 취하여, 이러한 문제에 대한 해결책을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] **발명의 요약**
- [0018] 이 출원에서는, 예컨대 이 공개물의 하나 이상의 애노드들을 마련하는데 유용한, 여러 가지 구성물들, 및 그의 제조 방법을 제공한다. 이러한 애노드들은, 예컨대, 전술한 바와 같이 차량과 관련되어 유용한, 하나 이상의 배터리를 제조하는데 유용하다.
- [0019] 이 출원의 공개물은 금속 산화 화합물들 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 이 출원의 공개물의 적어도 하나의 실시예에서, 이 공개물은 리튬 이온 배터리들 및 리튬에서 사용하기 위한 도핑된 금속 산화물 삽입 화합물들에 관한 것이다.
- [0020] 이 출원의 공개물의 적어도 하나의 실시예에서, 이 공개물은 전이 금속의 일부를 대체하며, 애노드의 일부 산소도 대체하며, 전극의 전체 전위를 리튬에 대해 ~1.7V 미만으로 유지하는 도판트 재료를 갖는 스피넬 타입 구조의 애노드의 구성물을 제공한다. 이 효과는 도판트 금속이 사이클링 중에 주된 전이 금속 대신에 감소되어 주된 전이 금속에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시키는 것이다.
- [0021] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 을 가진 리튬계 화합물을 포함하며, M은 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이다. 예시적인 실시예들에서, 도판트 재료는 몰리브덴(Mo),

텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)을 포함한다.

[0022] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 을 가진 리튬계 화합물을 포함하며, M은 도판트 재료를 포함하며, X는 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이다. 이 공개물의 애노드의 실시예들에 대해 기술된 여러 가지 특징들 및/또는 제한들 중 어떤 것 또는 모두는 여기에서 기술되는 애노드들의 다른 실시예들에 적용 가능하다. 여러 가지 실시예들에서, 칼코젠은 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루르(Te)를 포함한다.

[0023] 이 출원의 공개물의 배터리의 적어도 하나의 실시예에서, 위 배터리는 애노드, 캐소드, 및 전해질을 포함하며, 위 애노드는 리튬계 화합물을 포함한다. 예시적인 실시예에서, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 가지며, M은 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이다. 다른 실시예에서, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 가지며, M은 도판트 재료를 포함하며, X는 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이다.

[0024] 이 공개물의 리튬계 구성물을 제조하기 위한 방법의 적어도 하나의 실시예에서, 위 방법은 용기(vessel)에 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 도입하는 단계로서, 제1 재료는 리튬을 포함하고, 제2 재료는 티탄 및 산소를 포함하며, 제3 재료는 도판트 재료 및 칼코젠을 포함하는 단계를 포함한다. 위 방법은 용기 내의 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료를 그라인딩하는 단계, 및 그라인딩된 용기 내용물을 일정 시간 동안 상승된 온도로 가열하여 리튬계 구성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0025] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 일부분을 제조하기 위한 방법의 적어도 하나의 실시예에서, 위 방법은 이 출원의 공개물의 리튬계 구성물을 마련하는 단계, 리튬계 구성물, 전도성 매체, 흑연 소스, 및 바인더를 리셉터클로 도입하는 단계, 혼합물을 형성하도록 리셉터클의 내용물들을 혼합하는 단계, 및 애노드의 적어도 일부분을 형성하도록 금속 기재 상에 위 혼합물을 배치하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이 출원의 공개물은, 예컨대 이 공개물의 하나 이상의 애노드들을 마련하는데 유용한, 여러 가지 구성물들, 및 그의 제조 방법을 제공한다. 이러한 애노드들은, 예컨대, 전술한 바와 같이 차량과 관련되어 유용한, 하나 이상의 배터리들을 제조하는데 유용하다.

[0027] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 을 가진 리튬계 화합물을 포함하며, M은 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이다. 예시적인 실시예들에서, 도판트 재료는 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr), 또는 하프늄(Hf)을 포함한다. 적어도 하나의 실시예에서, $y=0.1$ 이고, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{12}$ 를 가진다. 예시적인 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하고, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}Mo_yO_{12}$ 를 가진다. 적어도 하나의 실시예에서, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{12}$ 를 가진다.

[0028] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 을 가진 리튬계 화합물을 포함하며, M은 도판트 재료를 포함하며, X는 칼코젠을 포함하고, $0 < y \leq 1$ 이며, $0 < z \leq 2y$ 이다. 이 공개물의 애노드의 실시예들에 대해 기술된 여러 가지 특징들 및/또는 제한들 중 어떤 것 또는 모두는 여기에서 기술되는 애노드들의 다른 실시예들에 적용 가능하다. 여러 가지 실시예들에서, 칼코젠은 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루르(Te)를 포함한다. 적어도 하나의 실시예에서, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}Mo_yO_{12-z}X_z$ 를 가진다. 다른 실시예에서, $z=0.2$ 이고, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}X_{0.2}$ 를 가진다. 예시적인 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하고, 칼코젠은 황을 포함하며, $z=0.2$ 이고, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}$ 를 가진다.

[0029] 이 출원의 공개물의 애노드의 적어도 하나의 실시예에서, 위 애노드는 배터리의 적어도 일부를 포함한다. 이러한 배터리는 리튬 이온 전지 또는 위 내부에서 애노드가 유용하게 사용되는 임의의 다른 배터리를 포함한다. 적어도 하나의 실시예에서, 배터리는 재충전 가능하다. 애노드 또는 여러 가지 애노드들 자체의 실시예들에 대해 기술된 여러 가지 특징들 및/또는 제한들 중 어떤 것 또는 모두는 여기에서 기술되는 여러 가지 배터리들 중 어떤 것 또는 모두에 관련하여 유용하다.

[0030] 이 출원의 공개물의 애노드를 포함하는 배터리의 예시적인 실시예에서, 배터리는 캐소드, 애노드 및 캐소드 사이에 적어도 부분적으로 배치된 분리 판, 및 전해질을 포함하며, 배터리 충전 및 방전 사이클 중에 도판트 재료 중 적어도 일부는 티탄의 감소 전에 감소될 수 있다. 예시적인 실시예에서, 티탄의 감소 전에 도판트 재료 중 적어도 일부가 감소하면 티탄의 감소에 의해 야기되는 가스 발생을 감소시킨다. 다른 실시예에서, 전체 전위는

리튬에 대해 약 1.7V 미만이다.

- [0031] 이 공개물의 배터리의 적어도 하나의 예시적인 실시예에서, 애노드는 흑연을 더 포함하고, 리튬계 화합물을 흑연에 효과적으로 결합하도록 바인더를 더 포함한다. 예시적인 실시예에서, 위 바인더는 불화 폴리비닐리덴(PVDF) 및 N-메틸 피롤리니돈(NMP)를 포함한다. 다른 실시예에서, 흑연에 결합된 리튬계 화합물이 동박(銅箔) 등의 금속 기재 상에 배치될 수 있다.
- [0032] 이 출원의 공개물의 배터리의 적어도 하나의 실시예에서, 위 배터리는 애노드, 캐소드, 및 전해질을 포함하며, 위 애노드는 리튬계 화합물을 포함한다. 예시적인 실시예에서, 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 가지며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이다. 다른 실시예에서, M은 몰리브덴을 포함하고, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}Mo_yO_{12}$ 를 가진다. 적어도 하나의 실시예에서, M은 몰리브덴을 포함하고, $y=0.1$ 이며, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{12}$ 를 가진다.
- [0033] 이 출원의 공개물의 배터리의 적어도 하나의 예시적인 실시예에서, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 가지며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, X는 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이고, $0 < z \leq 2y$ 이다. 여러 가지 실시예들에서, 칼코젠은 황, 셀레늄 또는 텔루르를 포함한다. 적어도 하나의 실시예에서, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 가진다. 다른 실시예에서, $z=0.2$ 이고, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}M_{0.1}O_{11.8}X_{0.2}$ 를 가진다. 예시적인 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하고, 칼코젠은 황을 포함하며, $z=0.2$ 이고, 배터리의 애노드의 리튬계 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{4.9}M_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}$ 를 가진다.
- [0034] 이 출원의 공개물의 배터리의 적어도 하나의 실시예에서, 위 배터리는 애노드, 캐소드, 및 전해질을 포함하며, 애노드는 스피넬 및 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 도판트를 포함한다. 예시적인 실시예에서, 위 스피넬은 적어도 하나의 리튬 금속 산화물을 포함한다. 적어도 하나의 실시예에서, 리튬 금속 산화물은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 포함한다.
- [0035] 배터리 또는 배터리의 일부, 또는 여러 가지 배터리들 또는 여러 가지 배터리들 자체의 부분들의 실시예들에 대해 기술된 여러 가지 특징들 및/또는 제한들 중 어떤 것 또는 모두는 여기에서 기술되는 여러 가지 배터리들 중 어떤 것 또는 모두에 관련하여 유용하다. 예컨대, 특정 애노드 실시예 및 특정 배터리 실시예가 서로 구체적으로 관련되어 언급되지 않았지만, 전술한 애노드의 예시적인 실시예는 여기에서 설명된 배터리의 예시적인 실시예 내에서 사용될 수 있다.
- [0036] 또한, 하나 이상의 애노드들과 연관되어 전술한 여러 가지 화합물들은 애노드 화합물들로서 단독으로만 유용한 것으로 의도되지 않는다. 예컨대, 이 공개물의 예시적인 화합물은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 가지며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이며, 이러한 화합물은 이 공개물의 애노드의 제공과 관련하여 서만 사용되는 유일한 용도를 갖는 것은 아니다. 이러한 화합물들은 하나 이상의 다른 용도들을 가질 수 있고, 따라서, 이 출원의 공개물 내에서의 화합물에 대한 임의의 언급은 애노드들과 관련한 단독적인 유용성을 갖는 것으로, 간주되어서는 안된다.
- [0037] 이 출원의 공개물의 화합물들, 애노드들, 및 배터리들의 여러 가지 실시예들은 전술한 바와 같은 하나 이상의 차량들과 관련하여 유용하게 될 수 있다. 예컨대, 적어도 하나의 실시예에서, 이 공개물의 차량은 이 공개물의 배터리를 포함할 수 있고, 위 배터리는 애노드, 캐소드, 및 전해질을 포함하며, 위 애노드는 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12}$ 를 가진 리튬계 화합물을 포함하며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이다. 다른 실시예에서, 이 출원의 공개물의 예시적인 차량은 화학식 $Li_4Ti_{5-y}M_yO_{12-z}X_z$ 를 가진 리튬계 화합물을 포함하는 애노드를 포함하는 배터리를 구비하며, M은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄으로 구성된 그룹에서 선택된 도판트 재료를 포함하며, X는 황, 셀레늄 또는 텔루르로 구성된 그룹에서 선택된 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이다.
- [0038] 이 출원의 공개물의 적어도 하나의 장점은 전체 전지 전위를 감소시키지 않는 애노드 리튬 금속 산화물과 혼합될 때 도판트들로서 사용될 수 있는 재료들을 제공한다는 것이다. 여러 개의 도판트들, 또는 도판트들의 조합은 전술한 바와 같은 LiM_yO_z 시스템에서 전이 금속의 일부를 대체하도록 선택될 수 있지만, 여전히 전체 전위를

1.7V 미만으로 유지하게 된다. 따라서, 이 출원의 공개물은 어느 하나의 특정 도판트로 제한되지 않는다. 예컨대, 이 공개물의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 애노드 시스템에서, 티탄은 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 및 하프늄(Hf)으로 대체될 수 있으며, 여전히 전위를 1.7V 미만으로 유지하게 된다. 이러한 시스템에서, 애노드 활물질의 화학식은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ 이며, $0 < y \leq 1$ 이고 $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}$ 또는 Hf 이다.

[0039] 이 출원의 공개물은, 주 전이 금속을 대체함에 더하여, 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루르(Te) 등의, 다른 도판트 재료로 산소의 일부를 대체한, 실시예들을 포함한다. 가스 발생을 감소시키고 전극의 전체 전위를 1.7V 미만으로 유지하기 위한 일반적인 목적은 동일하다. 예컨대, 활물질로서의, 몰리브덴 이황화물(MoS_2)은 Li에 대해 ~ 1.6V의 전위를 가진다. 산소 대신 황을 사용하면 물질 전압을 감소시키는데 도움이 된다.

[0040] 이런 이유로, 위에 기술한 바에 따른 새로운 화학식은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{S}_z$ 이고, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이며, $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}$, 또는 Hf이다. 위에 기술한 바에 따른 더 일반화된 화학식은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 이고, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이며, $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}$, 또는 Hf이고, $X = \text{S}, \text{Se}$, 또는 Te이다. 이러한 구성물의 적어도 하나의 실시예에서, $M = \text{Mo}$, $X = \text{S}$, $y = 0.1$, 및 $z = 0.2$ 이며, 이때의 화학식은 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 이다.

[0041] 애노드가 이러한 전극 재료층을 포함하는 예시적인 재충전 가능 리튬 이온 배터리는 충전 시에 리튬이 삽입될 때의 애노드의 체적 팽창 량 및 방전 시에 리튬이 방출될 때의 애노드의 체적 수축 량이 작다는 상당한 장점을 가진다. 또한, 이러한 애노드의 성능은 충전 및 방전 사이클이 장기간에 걸쳐 되풀이 될 때에도 열화되기가 어려워져서, 개선된 충전 및 방전 사이클 수명을 가진 재충전 가능 리튬 이온 배터리를 제공하게 된다.

[0042] 이 공개물의 예시적인 리튬계 화합물은 다음과 같이 준비될 수 있다. 적어도 하나의 실시예에서, 리튬계 화합물을 준비하는 방법은 용기에 제1 재료, 제2 재료, 및 제3 재료들을 도입하는 단계, 및 이 재료들을 상승된 온도에서 일정 시간 동안 가열하여 리튬계 구성물을 형성하는 단계를 포함한다. 예시적인 실시예에서, 제1 재료는 리튬을 포함하고, 제2 재료는 티탄 및 산소를 포함하고, 제3 재료는 도판트 재료 및 칼코젠을 포함한다. 위 재료들이 상승된 온도에서 결합되면, 이 재료들은 냉각되도록 허용되거나 및/또는 (냉장고, 냉동고, 냉수 욕조, 등을 이용하여) 냉각될 수 있고, 선택적으로, 필요한 경우, 그라인딩된 상온의 리튬계 화합물을 제조하도록 그라인딩될 수 있다.

[0043] 예시적인 실시예에서, 제4 재료, 즉 가스는, 가열 단계 전 및/또는 그 단계 중에 용기로 도입될 수 있다. 적어도 하나의 실시예에서, 가스는 가열 단계 중에 용기로의 가스의 유동을 제공함에 의해 용기로 도입된다. 이러한 가스는 공기, 산소 가스, 또는 산소를 포함하는 임의의 다른 적절한 가스를 포함할 수 있다.

[0044] 적어도 하나의 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 또는 하프늄을 포함하고, 칼코젠은 황, 셀레늄 또는 텔루르를 포함할 수 있다. 여러 가지 다른 예들에서, 하나 이상의 다음의 재료들이 사용될 수 있다: 제1 재료로서 탄산 리튬, 제2 재료로서 이산화(二酸化) 티탄 또는 아나타제형 이산화 티탄, 및/또는 제3 재료로서 몰리브데넘 디설파이드를 사용할 수 있다.

[0045] 위 재료들은 모르타르 및 페슬(pestle) 및/또는 볼 밀의 사용을 포함하는, 임의의 알려진 그라인딩 방법들을 이용하여 용기 내에서 그라인딩될 수 있다. 여기에서 설명된 이러한 그라인딩 방법들은 이 공개물의 범위를 제한하려는 것이 아니며 다른 적절한 그라인딩 방법들도 사용될 수 있다. 적어도 하나의 실시예에서, 위 방법은, 모르타르 등으로, 제1 용기에서 재료들을 그라인딩하고, 백금 도가니 등의, 제2 용기에서 위 재료들을 가열하는 단계들을 포함한다. 예시적인 리튬계 화합물을 준비하기 위한 적어도 하나의 방법에서, 위 가열 단계는 대략 900°C의 상승된 온도에서 대략 24시간 동안 지속한다. 예시적인 리튬계 화합물이 준비된 후, 예컨대, 위 화합물은 차광 플라스틱 컨테이너에 저장되거나, 또는 전술한 바와 같이 애노드를 준비하도록 이용될 수 있다.

[0046] 리튬계 화합물을 준비하기 위한 적어도 하나의 방법에서, 원하는 리튬계 구성물은 화학식 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12-z}\text{X}_z$ 의 화합물을 포함하는 것이고, M은 도판트 재료를 포함하고, X는 칼코젠을 포함하며, $0 < y \leq 1$ 이고 $0 < z \leq 2y$ 이다. 예시적인 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴, 텅스텐, 지르코늄, 또는 하프늄의 구성을 포함하고, 칼코젠은 황, 셀레늄 및 텔루르를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 실시예에서, $y = 0.1$ 이고 $z = 0.2$ 이다. 다른 실시예에서, 도판트 재료는 몰리브덴을 포함하고, 칼코젠은 황을 포함하며, $z = 0.2$ 이다.

[0047] 예시적인 리튬계 화합물, 즉 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 를 준비하기 위한 적어도 하나의 방법은 다음과 같다. 적어도 이 실시예에서, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{S}_{0.2}$ 의 준비를 위한 시작 재료는 Li 소스로서 탄산 리튬(Li_2CO_3), 티탄 및 산소 소스

로서 아나타제형 이산화 티탄(TiO₂), 몰리브덴(도판트 재료) 및 황(칼코젠) 소스로서 몰리브데넘 디설파이드(MoS₂), 및 나머지의 산소로서 건조 공기이다.

[0048] 예시적인 배치(batch)에서, 먼저, 26.62g의 Li₂CO₃, 70.50g의 TiO₂, 및 2.88g의 MoS₂가, 모르타르 및 페스탈에서 손으로, 결합되어 그라인딩되었다. 다른 재료들과의 본질적 혼합을 편리하게 하도록 볼 밀에서의 제2 그라인딩이 수행되었다. 그 후, 그라인딩된 혼합물은 백금 도가니에 배치되어 튜브 로에서 건조 공기 유동 하에 24시간 동안 900℃로 가열되었다. 위 혼합물은 상온으로 냉각되어 재료 중의 커다란 골재 무더기를 파쇄하도록 부드럽게 그라인딩되었다. 그 후, 그라인딩된 재료(그 결과 리튬계 구성물)는 무게를 달고 차광 플라스틱 용기에 보관되었다. 이러한 예시적인 준비에 대한 Li₄Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}의 예상되는 수율은 84.14g이다.

[0049] 이 공개물의 예시적인 애노드, 또는 그 애노드의 적어도 일부는 다음과 같이 준비될 수 있다. 적어도 하나의 실시예에서, 애노드의 적어도 일부를 준비하기 위한 방법은, 이 출원의 공개물의 리튬계 구성물을 준비하고, 리셉터클로 리튬계 구성물, 전도성 매체, 흑연 소스, 및 폴리머/바인더를 도입하고, 위 아이템들을 함께 혼합하며, 애노드의 적어도 일부를 형성하도록 금속 기재 상에 위 혼합물을 배치하는 단계들을 포함한다. 이 공개물의 리튬계 구성물의 준비에 대해 전술한 여러 가지 특징들, 단계들, 및/또는 제한들 중 어떤 것 또는 모두는 애노드 또는 그의 일부를 준비하기에 유용한 리튬계 구성물의 준비에도 적용할 수 있다.

[0050] 적어도 하나의 예시적인 실시예에서, 전도성 매체는 아세틸렌 블랙(덴카 블랙)을 포함한다. 여러 가지 실시예들에서, 폴리머/바인더는 불화 폴리비닐리덴(PVDF) 및 N-메틸 피롤리니돈(NMP)을 포함하며, 및/또는 흑연 소스는, 슈퍼리어 흑연으로도 알려져 있는, SGF6 흑연을 포함한다. 위 재료들을 혼합할 때, 폴리머/바인더의 소형의 부분 표본이 전도성 매체, 흑연 소스, 및 리튬계 화합물에 시간을 두고 첨가될 수 있다. 혼합물이 원하는 점도에 도달할 때 혼합은 정지된다. 적어도 하나의 실시예에서, 혼합물이 약 20RPM으로 작동하는 점도계에 의해 나타내지는 바로서 약 5100cP 및 5300cP 사이의 점도에 도달할 때 혼합 단계가 완료된다.

[0051] 일단 혼합물로 혼합되면, 위 혼합물은, 예컨대, 동박 등의 금속 기재 상에 배치되어, 애노드의 적어도 일부를 준비하도록 건조될 수 있다. 이 출원의 공개물은 어떤 특정한 금속 기재로 제한하려는 것은 아니며, 예컨대, 알루미늄 박 등의, 하나 이상의 다른 금속 기재들이 이 공개물의 예시적인 애노드, 또는 애노드의 일부를 준비하도록 적절하게 사용될 수 있다. 예시적인 실시예에서, 금속 기재 상에 혼합물을 배치하는 단계는 금속 기재 상으로 고정된 갭의 슬롯 다이를 통해 혼합물을 공급하는 단계를 포함하며, 금속 기재는 스폴을 중심으로 회전된다. 적어도 하나의 방법에서, 고정된 갭은 5 μ m로 고정된다.

[0052] 혼합물이 애노드의 적어도 일부를 형성하도록 금속 기재 상에 배치된 후에, 애노드의 적어도 일부를 준비하기 위한 예시적인 방법은 진공 하의 상승된 온도에서 일정 시간 동안 애노드의 적어도 일부를 건조시키는 단계를 더 포함한다. 적어도 하나의 방법에서, 위 시간은 약 15시간이고, 상승된 온도는 약 120℃이다. 일단 가열되면, 조합물은 진공 하에서 냉각되며, 필요한 경우, 라미네이트 박 파우치 내에서 저장될 수도 있다.

[0053] 예시적인 애노드/전극 준비에서, 리튬 이온 전지 전극을 위해 Li₄Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}계 애노드가 준비된다. 플라네타리 패들 믹서 내로, 42.2g의 Li₄Ti_{4.9}Mo_{0.1}O_{11.8}S_{0.2}, 2g의 덴카 블랙(아세틸렌 블랙, 전도성 매체) 및 2g의 SGF6 흑연(슈퍼리어 흑연)이 결합되고, 위 혼합물에 N-메틸 피롤리니돈(NMP)(바인더)의 13% PVDF 용액 33.73g이 첨가된다. 혼합 중에 NMP의 소형의 부분 표본이 첨가되며, 브룩필드 DV-III 점도계를 이용하여 혼합물의 점도를 수시로 점검한다. 점도가 20RPM에서 5100 및 5300cP 사이의 값에 도달할 때 혼합이 완료된다.

[0054] 10 μ m 두께의 동박의 롤이 소스 스폴 상에 장착되어 고정된 갭의 슬롯 다이 및 드라이버 로울러로 된 코팅 헤드를 통해 감겨진다. 위 갭은 5 μ m로 고정되며, 위와 같이 준비된 혼합물/슬러리는 다이를 통해 동박 상으로 공급된다. 코터 상의 라인에서 강제 공기 순환 오븐 내에서의 건조에 의해 NMP가 제거된다. 코팅된 동박은 건조 실로 이송되어, 진공 하에서 15 시간 동안 120℃로 건조된다. 건조된 전극 제품은 진공 하에서 상온으로 냉각되도록 허용되며, 그 후 사용될 때까지 코팅을 보호하도록 라미네이트 박 파우치 내에 밀봉된다.

[0055] 구성물들, 애노드들, 및 배터리들의 여러 가지 실시예들이 여기에서 상세하게 고려되어 기술되었지만, 이 실시예들은 단지 설명된 공개물의 비제한적 예들로서만 제공된 것이다. 위에 기술한 실시예들의 여러 가지 변화들 및 변경들은 이 공개물에 비추어 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 당업자들은, 이 공개물의 범위를 벗어나지 않고, 여러 가지 변화들 및 개조들이 이루어질 수 있고, 그의 요소들에 대해 등가물들로 대체될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 실제로, 이 공개물은 완전하게 만들려고 하거나 또는 공개물의 범위를 제한하려고 의도된 것은 아니다.

- [0056] 또한, 대표적인 실시예들을 기술함에 있어서, 이 공개물은 단계들의 특정 시퀀스로서 방법 및/또는 프로세스를 나타내었다. 그러나, 위 방법 또는 프로세스는 여기에서 설명된 단계들의 특정 순서에 의존하는 것은 아니며, 위 방법 또는 프로세스는 설명된 단계들의 특정 시퀀스로 제한되지 않는다. 당업자라면 이를 인식할 수 있을 것이고, 단계들의 다른 시퀀스들도 가능하다. 따라서, 위에 기술한 단계들의 특정 순서는 이 공개물의 제한들로서 해석되지 않아야 한다. 또한, 방법 및/또는 프로세스에 관한 공개물은 기술된 체계에 있어서의 그들의 단계들의 성능으로 제한되지 않으며, 당업자라면 위 시퀀스들이 변화될 수 있으며 여전히 이 공개물의 정신 및 범위 내에 있게 되는 것임을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.
- [0057] 따라서, 이 공개물은 이 공개물에 의거하여 당업자들에게 명백한 모든 변화들 및 변경들을 포괄하려고 의도하는 것이다.