



등록특허 10-2550908



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월05일
(11) 등록번호 10-2550908
(24) 등록일자 2023년06월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7007648
(22) 출원일자(국제) 2017년09월05일
심사청구일자 2020년09월04일
(85) 번역문제출일자 2019년03월15일
(65) 공개번호 10-2019-0046878
(43) 공개일자 2019년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/072236
(87) 국제공개번호 WO 2018/046494
국제공개일자 2018년03월15일
- (30) 우선권주장
16187487.0 2016년09월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020050023123 A*
KR1020050104402 A*
KR1020160025032 A*
US20140272595 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
- (72) 발명자
클리마슈 토마스
독일 51379 레버쿠젠 암 케트네르스부슈 13
바이카르트 얀
독일 51379 레버쿠젠 템펠호퍼 슈트라쎬 39
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 15 항

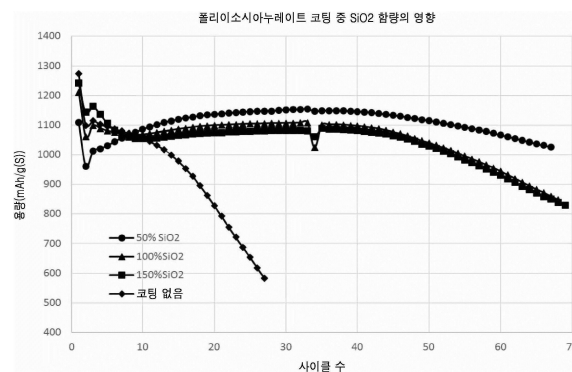
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 전기화학 셀을 위한 애노드

(57) 요약

본 발명은 전기화학 셀을 위한 애노드에 관한 것으로서, 상기 애노드는, 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금, 상기 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금 상에 침착된 중합체 코팅을 포함하고, 상기 중합체 코팅은 리튬 이온으로 도핑되고, 폴리아소시아누레이트 재료를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/405 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

(72) 발명자

라스 한스-요제프

독일 51519 오펜탈 암젤베크 14

뢰허 위르겐

독일 40764 랑겐펠트 자이텐베베르쉬트라쎄 5

아인스워스 데이비드

영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬햄 싸
이언스 센터 이1

로우랜즈 스티븐

영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬햄 싸
이언스 센터 이1

크레이스 유스티나 카타지나

영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬햄 싸
이언스 센터 이1

로우스 스티븐

영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬햄 싸
이언스 센터 이1

데실라니 세바스티엔

영국 옥스포드셔어 오엑스14 3디비 아빙돈 컬햄 싸
이언스 센터 이1

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 셀을 위한 애노드로서, 상기 애노드는

- 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금, 및
- 상기 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금 상에 침착(deposit)된 중합체 코팅을 포함하고, 상기 중합체 코팅은 리튬 이온으로 도핑되고, 폴리이소시아누레이트 재료를 포함하며,

상기 폴리이소시아누레이트 재료가 에테르-함유 기 및/또는 규소-함유 기를 함유하며, 상기 에테르-함유 기가 폴리에테리코/거나, 상기 규소-함유 기가 트리알콕시실란 기인 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르가 폴리알킬렌옥시드-모노알킬에테르인 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합체 코팅이 무기 충전제를 추가로 포함하는, 애노드.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 무기 충전제가 실리카 또는 점토 나노입자를 포함하는, 애노드.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 중합체 코팅이 적어도 5 중량%의 리튬 이온을 포함하는, 애노드.

청구항 6

하기를 포함하는 리튬-황 셀:

- 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 애노드,
- 전기전도성 재료 및 황을 포함하는 전기활성 재료를 포함하는 캐소드, 및
- 전해질.

청구항 7

전기화학 셀의 애노드 상에 코팅을 형성하는 방법으로서, 상기 방법은

a) 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 형성된 애노드를 코팅 조성물과 접촉시키는 단계로서, 상기 코팅 조성물은 분산액 또는 용액의 형태이며, 이소시아네이트 기를 포함하는 중합체 전구체, 리튬 금속 염 및 용매를 함유하는, 단계, 및

b) 상기 애노드 상에 코팅으로서 상기 중합체 전구체를 삼량체화하는 단계로서, 상기 중합체 전구체의 상기 이소시아네이트 기 중 적어도 50 mol%가 이소시아누레이트, 우레트디온(uretdione)-, 알로파네이트(allophanate)- 및 이미노옥사디아진디온 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 형성하는, 단계를 포함하며,

상기 중합체 전구체가 올리고머 폴리이소시아네이트를 포함하며, 상기 올리고머 폴리이소시아네이트는 상기 애노드 상에 상기 코팅으로서 삼량체화되고, 상기 올리고머 폴리이소시아네이트에 포함된 상기 이소시아네이트 기 중 적어도 50 mol%는 이소시아누레이트, 우레트디온, 알로파네이트 및 이미노옥사디아진디온 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 형성하며,

상기 올리고머 폴리이소시아네이트 내 NCO 기 중 적어도 일부가 에테르-함유 기 및/또는 규소-함유 기로 캡핑되고,

상기 에테르-함유 기가 폴리에테르이고/거나, 상기 규소-함유 기가 트리알콕시실란 기인, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분산액 또는 용액이 무기 충전제(들)를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 올리고머 폴리아소시아네이트가 단량체 디이소시아네이트의 올리고머인, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 올리고머 폴리아소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 올리고머인, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 올리고머 폴리아소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 삼량체로부터 형성된 단량체 단위를 포함하는, 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 폴리에테르가 폴리알킬렌옥시드-모노알킬에테르인, 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 삼량체화 촉매를 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 삼량체화 촉매가 알칼리 금속 아세테이트 및 크라운 에테르인, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 삼량체화 단계가 60 내지 150℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 셀을 위한 애노드 및 이러한 애노드를 포함하는 리튬 황 셀에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기화학 셀의 애노드 상에 코팅을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전형적인 리튬-황 셀은 리튬 금속으로부터 형성된 애노드 (음극), 및 원소 황 또는 다른 전기활성 황 재료 및 카본 블랙과 같은 전기 전도성 재료의 혼합물로부터 형성된 캐소드 (양극)를 포함한다. 상기 전극들은, 전형적으로 전해질 용매 중에 용해된 리튬 염으로 형성된 전해질과 접촉하도록 위치된다.
- [0003] 리튬-황 셀은 2차 전지이다. 리튬-황 셀이 방전되는 경우, 황 (예를 들어, 원소 황)이 환원되어, 예를 들어 가용성 폴리설피드 중 S_n^{2-} ($n \geq 2$)을 형성한다. 상기 셀이 충전되는 경우, 반응은 역으로 일어나며, 설피드 또는 폴리설피드가 황으로 다시 산화된다.
- [0004] 리튬 금속은 강력한 환원제이다. 따라서, 리튬 금속 애노드가 전해질 용매와 접촉하게 되는 경우, 전해질 용매는 리튬 금속과 반응하여 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface; SEI)을 형성하는 경향이 있다. SEI는 일반적으로 높은 이온 전도도를 가지며, 이는 리튬 이온이 애노드의 표면으로부터 전해질로 그리고 그 반대로 이동하도록 한다. SEI는 또한 리튬 금속 및 전해질 용매 사이의 추가의 접촉을 방지한다. 따라서, SEI는 리튬 애노드가 전해질과의 추가의 반응에 의해 소모되는 것을 방지함으로써 리튬 애노드를 적어도 어느 정도는 보호할 수 있다. 그러나, SEI는 전해질 중에 용해된 폴리설피드가 리튬 금속과 반응하여 리튬 설피드 (Li_2S) 또는 보다 고차 폴리설피드 (예를 들어, Li_2S_2)를 리튬 금속의 표면 상에 형성하는 것을 방지하지 않을 수 있다. 이러한 반응 생성물은 SEI 내에 혼입되어, 셀의 충전 및 방전 반응에 이용가능한 전기활성 황 재료의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 사이클링 동안, SEI는 파괴되어, 전해질을 새로운 리튬에 노출시킬 수 있다. 이는 리튬 애노드 및 전해질 사이의 추가의 반응으로 이어져, 전해질이 시간 경과에 따라 고갈되는 것을 유발할 수 있다. 결국, 셀은 메마르게 되어(dry out), 셀 고장으로 이어질 수 있다.

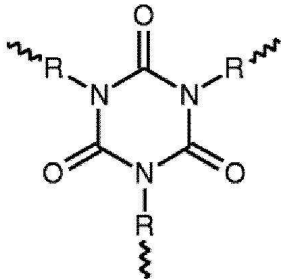
발명의 내용

- [0005] 본 발명의 특정한 실시예가 기술되기 전에, 본 개시는 본원에 개시된 특정한 셀, 방법 또는 재료에 제한되지 않는다는 것을 이해하여야 한다. 또한, 보호 범위는 특허청구범위 및 이의 균등물에 의해 규정될 것이기 때문에 본원에 사용된 용어는 특정한 예만을 기술하기 위해 사용되며, 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 것을 이해하여야 한다.
- [0006] 본 발명의 셀 및 방법의 기술 및 청구 시, 하기 용어가 사용될 것이다: 단수 형태 및 "상기"는 문맥이 명확히 달리 나타내지 않는 한 복수 형태를 포함한다. 따라서, 예를 들어, "애노드"에 대한 지칭은 이러한 요소 중 하나 이상에 대한 지칭을 포함한다.
- [0007] 본 발명에 따르면, 전기화학 셀을 위한 애노드가 제공되며, 상기 애노드는
- [0008] 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금, 및
- [0009] 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금 상에 침착된(deposited) 중합체 코팅
- [0010] 을 포함하고, 여기서 중합체 코팅은 리튬 이온으로 도핑되고, 폴리이소시아누레이트 재료를 포함한다.
- [0011] 본 발명은 또한, 본원에 기술된 바와 같은 애노드, 전기전도성 재료 및 황을 포함하는 전기활성 재료를 포함하는 캐소드, 및 전해질을 포함하는 리튬-황 셀에 관한 것이다.
- [0012] 추가의 측면에 따르면, 전기화학 셀의 애노드 상에 코팅을 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 형성된 애노드를 코팅 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 코팅 조성물은 분산액 또는 용액의 형태이며, 중합체 전구체, 리튬 금속 염 및 용매를 함유한다. 본 발명에 따르면, 중합체 전구체는 단량체 이소시아네이트, 올리고머 폴리이소시아네이트, 또는 단량체 및 중합체 이소시아네이트 둘 모두를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0013] 폴리이소시아누레이트는 폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료일 수 있다. 본원에 사용된 "폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료"는, 폴리이소시아누레이트를 함유하는 플라스틱 재료이다. 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 플라스틱 재료는 대부분 폴리이소시아누레이트를 포함한다. 본 발명의 가장 바람직한 구현예에서, 플라스틱 재료는 폴리이소시아누레이트로 이루어진다. 폴리이소시아누레이트 및 다른 플라스틱 재료의 블렌드는 또한 본원에 사용된 용어 "폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료"에 의해 통합된다.
- [0014] 본원에서 "플라스틱 재료"가 언급되는 경우, 대체로 주위 온도에서 치수적으로 안정한 dimensionally stable)

(예를 들어, 겔 또는 액체와 대조적임) 생성물을 의미한다. 본원에 사용된 용어 "플라스틱 재료"는 모든 종래 부류의 플라스틱 재료, 즉 특히 또한 열경화성 플라스틱, 열가소성 물질 및 엘라스토머를 포함한다.

[0015] 본원에 사용된 "폴리이소시아누레이트"는, 복수의 이소시아누레이트 구조 단위, 예를 들어 적어도 10개의 이소시아누레이트 구조 단위를 갖는 임의의 분자, 바람직하게는 중합체이다. 단일 이소시아누레이트 구조 단위를 갖는 분자는 "이소시아누레이트"로 지칭될 수 있다.

[0016] 특유의 시클릭 이소시아누레이트 구조 단위는 하기 구조식으로 재현된다:



[0017]

[0018] 이소시아누레이트 및 폴리이소시아누레이트는 적어도 2개의 폴리이소시아네이트 또는 올리고머 폴리이소시아네이트를 이용하는 첨가 반응에 의해 얻어질 수 있다. 2개의 이소시아네이트 기로부터 이소시아누레이트 기의 형성은 강력한 발열성이기 때문에, 첨가 반응을 위한 전구체로서 올리고머 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 이소시아네이트 기의 일부는 단량체 폴리이소시아네이트의 올리고머화에서 이미 소모되었기 때문에, 폴리이소시아누레이트의 전구체로서 올리고머 폴리이소시아네이트의 사용은 반응 동안 발생하는 열의 양을 감소시킨다. 높은 반응 온도는 기포의 형성 또는 심지어 이소시아네이트의 휘발 또는 분해와 같은 바람직하지 않은 결과를 가질 수 있기 때문에, 전구체로서 올리고머 폴리이소시아네이트의 사용이 유리할 수 있다. 올리고머 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 단량체 폴리이소시아네이트의 환형 삼량체화(cyclotrimerisation)에 의해 제조된다.

[0019] 그러나, 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이소시아누레이트는 코팅 재료로서, 즉 전형적으로 1 내지 300 μm 범위의 얇은 층의 형성을 위해 사용된다. 이러한 얇은 층의 형성 동안, 반응에 의해 발생된 열이 주위 매질로 전달되는 것은 어렵지 않을 수 있다. 따라서, 상당한 양의 반응 열의 발생에도 불구하고, 코팅의 온도는 상술한 바람직하지 않은 결과로 이어지는 수준을 초과하지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 폴리이소시아누레이트는 단량체 폴리이소시아네이트뿐만 아니라 올리고머 폴리이소시아네이트를 포함하는 혼합물 또는 심지어 단량체 폴리이소시아네이트로 본질적으로 이루어진 조성물을 사용함으로써 형성된다. 용어 "으로 본질적으로 이루어진"은 혼합물 중 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 98 중량% 초과, 가장 바람직하게는 99 중량% 초과,의 단량체 폴리이소시아네이트의 비율을 지칭한다.

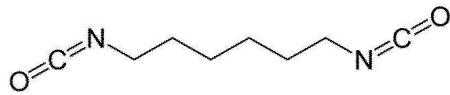
[0020] 본원에 사용된 용어 "폴리이소시아네이트"는 분자에 2개 이상의 이소시아네이트 기 (당업계의 통상의 기술자는 이것이 일반식 -N=C=O 의 자유(free) 이소시아네이트 기를 의미한다는 것을 이해함)를 함유하는 화합물에 대한 집합적 용어이다. 이러한 폴리이소시아네이트의 가장 간단하며 가장 중요한 대표예는 디이소시아네이트이다. 이들은 일반 구조 O=C=N-R-N=C=O 를 가지며, 여기서 R은 통상적으로 지방족, 지환족 및/또는 방향족 라디칼을 나타낸다.

[0021] 다수의 중합체 (예를 들어, 폴리우레탄, 폴리우레아 및 폴리이소시아누레이트) 및 저분자 화합물 (예를 들어, 우레트디온(uretdione), 이소시아누레이트, 알로파네이트(allophanate), 비우레트(biuret), 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 것)이 폴리이소시아네이트로부터 이들의 다관능성 (≥ 2 개의 이소시아네이트 기)으로 인하여 제조될 수 있다.

[0022] 본원에서 "폴리이소시아네이트"가 개괄적으로 언급되는 경우, 이들은 동등하게 단량체 및/또는 올리고머 폴리이소시아네이트를 의미하도록 취해진다. 그러나, 본 발명의 다수의 측면의 이해를 위해, 단량체 및 올리고머 폴리이소시아네이트를 구별하는 것이 중요하다. 본원에서 "올리고머 폴리이소시아네이트"가 언급되는 경우, 이들은 적어도 2개의 단량체 디이소시아네이트 분자로부터 구성된 폴리이소시아네이트 (즉, 이들은 적어도 2개의 단량체 디이소시아네이트 분자를 포함하는 반응 생성물로 구성되거나 또는 이를 함유하는 화합물임)를 의미하도록 취해진다.

[0023] 단량체 디이소시아네이트로부터 올리고머 폴리이소시아네이트의 제조는 또한 본원에서 단량체 디이소시아네이트의 올리고머화로 지칭된다. 본원에 사용된 이러한 "올리고머화"는, 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는 올리고머 폴리이소시아네이트를 제공하는 단량체 디이소시아네이트의 반응을 나타낸다.

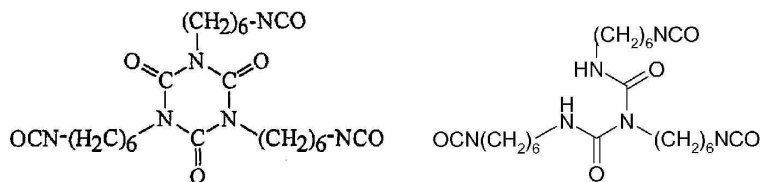
[0024] 따라서, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)는 2개의 이소시아네이트 기를 함유하며, 적어도 2개의 폴리이소시아네이트 분자를 포함하는 반응 생성물이 아니기 때문에, 이는 "단량체 디이소시아네이트"이다:



HDI

[0025]

[0026] 적어도 2종의 HDI 분자를 포함하며 또한 적어도 2종의 이소시아네이트 기를 여전히 함유하는 반응 생성물은 본 발명의 의미 내에서, 상기와 대조적으로, "올리고머 폴리이소시아네이트"이다. 이러한 "올리고머 폴리이소시아네이트"의 대표예는, 단량체 HDI로부터 출발하는 것으로서, 예를 들어 HDI-이소시아누레이트 및 HDI-비우레트이며, 이들은 각각 3개의 단량체 HDI 성분으로부터 구성된다:



[0027]

[0028]

HDI-이소시아누레이트 HDI-비우레트

[0029]

(이상화된 구조식)

[0030]

상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 애노드는 중합체 코팅을 포함하며, 상기 중합체 코팅은 리튬 (바람직하게는, 리튬 이온의 형태)으로 도핑되고, 폴리이소시아누레이트 재료를 포함한다. 이러한 중합체 코팅을 애노드의 표면에 형성함으로써, 바람직하지 않은 반응으로부터 애노드를 보호하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다. 구체적으로, 중합체 코팅은, 애노드가, 예를 들어 전해질 용매 및/또는 전해질 중에 용해된 폴리설파이드 종과 반응하는 위험성을 감소시키는 보호 층 또는 계면으로서 작용할 수 있다. 이는 리튬 금속, 전해질 용매 및/또는 전기활성 황 재료의 소모로 이어지는 비가역적 반응의 위험성을 감소시키고/거나 전기화학 셀의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0031]

중합체 코팅은 유리하게는 이온 전도성이다. 따라서, 셀 방전 동안, 리튬 이온은 코팅을 통해 전해질 내로 이동할 수 있다. 유사하게, 셀이 충전되는 경우, 전해질로부터의 리튬 이온은 코팅을 통해 이동하며, 코팅 아래에 리튬 금속으로서 침착(deposit)될 수 있다. 따라서, 본원에 기술된 코팅은 리튬 금속의 도금/탈도금(deplating)이 발생하도록 하면서 보호 작용을 수행할 수 있다. 본원에 기술된 중합체 코팅의 특정 구현예, 특히 폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료 내 트리알콕시실란 및/또는 폴리에테르 기의 선택적인(optional) 존재는 중합체 코팅의 전도성 특성을 추가로 유리하게 촉진시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

[0032]

코팅은 임의의 적합한 폴리이소시아누레이트 재료로 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 폴리이소시아누레이트 재료는 이소시아네이트 기를 포함하는 올리고머 폴리이소시아네이트를 함유하는 코팅 조성물의 축매적 삼량체화의 결과로서 형성된다. 바람직하게는, 올리고머 폴리이소시아네이트는 단량체 디이소시아네이트의 올리고머이다. 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 올리고머 폴리이소시아네이트는 단량체 디이소시아네이트의 올리고머화에 의해 얻어지며, 선택적으로(optionally), 반응하지 않은 단량체의 분리가 후속된다.

[0033]

본 발명의 또 다른 구현예에서, 폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료를 형성하기 위해 사용된 코팅 조성물은 상술한 것보다 더 높은 비율의 단량체 폴리이소시아네이트를 포함하거나 또는 심지어 본원에서 상기에 추가로 정의된 바와 같이 단량체 폴리이소시아네이트로 본질적으로 이루어진다.

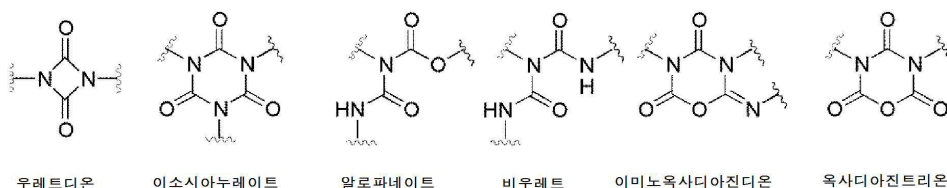
[0034]

올리고머 폴리이소시아네이트를 이용하는 구현예에서, 본 발명의 애노드를 코팅하기 위한 코팅 조성물은 각각의

경우에 조성물의 중량을 기준으로, 최대 20 중량%, 특히 최대 15 중량% 또는 최대 10 중량%의 단량체 디이소시아네이트 함량을 갖는다. 코팅 조성물은 각각의 경우에 조성물의 중량을 기준으로, 바람직하게는 최대 5 중량%, 바람직하게는 최대 2.0 중량%, 특히 바람직하게는 최대 1.0 중량%의 단량체 디이소시아네이트 함량을 갖는다. 가장 바람직하게는, 코팅 조성물은 실질적으로 단량체 디이소시아네이트를 함유하지 않는다. "실질적으로 함유하지 않는다"는 단량체 디이소시아네이트 함량이 조성물의 중량을 기준으로 최대 0.5 중량% 또는 0 중량%임을 의미한다.

[0035] 실제, 낮은 단량체 함량은 올리고머화 반응을 수행한 후 반응하지 않은 과량의 단량체 디이소시아네이트를 분리함으로써 달성될 수 있다. 이러한 단량체의 제거는, 잘 알려져 있는 방법에 따라, 바람직하게는 고진공에서의 박층 증류(thin-layer distillation)에 의해 또는 이소시아네이트 기에 대해 비활성인 적합한 용매, 예를 들어 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산으로의 추출에 의해 특히 실시-지향 방식(particularly practice-oriented manner)으로 일어날 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르면, 올리고머 폴리이소시아네이트는 특히 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 가질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 올리고머 폴리이소시아네이트는 하기 올리고머 구조 유형 중 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 가질 수 있다:



[0037] 올리고머 폴리이소시아네이트 내 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조는, 예를 들어 NMR 분광학에 의해 결정될 수 있다. 상기 올리고머 구조가 특징적인 신호를 공급하기 때문에, 바람직하게는, ^{13}C -NMR 분광학, 바람직하게는 양성자-디커플링된(proton-decoupled) ^{13}C -NMR 분광학이 본원에서 사용될 수 있다.

[0039] 올리고머 폴리이소시아네이트는 통상적으로 간단한 지방족, 시클로지방족, 방향지방족(araliphatic) 및/또는 방향족 단량체 디이소시아네이트, 또는 이러한 단량체 디이소시아네이트의 혼합물의 올리고머화에 의해 얻어진다. 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 올리고머 폴리이소시아네이트는 이소시아누레이트 구조를 함유한다.

[0040] 올리고머 폴리이소시아네이트를 제조하기 위한 적합한 단량체 폴리이소시아네이트는, 다양한 방식으로, 예를 들어 액체 또는 기체 상태에서의 포스겐화에 의해 또는 예를 들어 열 우레탄 개열(cleaving)에 의한 것과 같은 포스겐-무함유 방식으로 접근가능한 임의의 목적하는 폴리이소시아네이트이다. 폴리이소시아네이트가 단량체 디이소시아네이트인 경우, 특히 우수한 결과가 발생한다. 바람직한 단량체 디이소시아네이트는, 지방족, 시클로지방족, 방향지방족 및/또는 방향족 결합된 이소시아네이트 기를 갖는, 140 내지 400 g/mol 범위의 분자량을 갖는 것, 예컨대 예를 들어 1,4-디이소시아네이트부탄 (BDI), 1,5-디이소시아네이트펜탄 (PDI), 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,4-디이소시아네이트-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,3-디이소시아네이트-2-메틸시클로헥산, 1,3-디이소시아네이트-4-메틸시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트; IPDI), 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸시클로헥산, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄 (H12MDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 비스-(이소시아네이트메틸)-노르보르난 (NBDI), 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아네이트-3,3',5,5'-테트라메틸디시클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아네이트-1,1'-비(시클로헥실), 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸-1,1'-비(시클로헥실), 4,4'-디이소시아네이트-2,2',5,5'-테트라-메틸-1,1'-비(시클로헥실), 1,8-디이소시아네이트-p-펜탄, 1,3-디이소시아네이트-아다만탄, 1,3-디메틸-5,7-디이소시아네이트아다만탄, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이트메틸)벤젠 (자일릴렌 디이소시아네이트; XDI), 1,3- 및 1,4-비스(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)-벤젠 (TMXDI) 및 비스(4-(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)페닐)-카보네이트, 2,4- 및 2,6-디이소시아네이트톨루엔 (TDI), 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트도페닐메탄 (MDI), 1,5-디이소시아네이트나프탈렌, 및 이러한 디이소시아네이트들의 임의의 목적하는 혼합물이다. 게다가, 또한 적합한 추가의 디이소시아네이트는, 예를 들어 문헌

[Justus Liebigs Annalen der Chemie Band 562 (1949) p. 75 - 136]에서 확인할 수 있다.

[0041] 본원에 사용된 "삼량체화"는 주로 이소시아누레이트 구조를 형성하는 3개의 이소시아네이트 기의 환형 삼량체화 반응을 지칭한다. 그러나, 사용된 촉매에 따라, 우레탄 기가 폴리이소시아네이트 중합체 전구체 중에 존재하는 경우, 이소시아누레이트 구조의 형성은 종종, 우레트디온 구조로의 이량체화, 이미노옥사디아진디온 구조 (소위 비대칭 삼량체)로의 삼량체화 또는 알로파네이트화(allophanatisation) 반응과 같은 부반응이 동반된다. 따라서, 일 구현예에서, 본원에 사용된 용어 "삼량체화"는 상기의 발생하는 추가의 반응을 동의어로 또한 포함할 것이다.

[0042] 그러나, 바람직한 일 구현예에 따르면, "삼량체화"는 중합체 전구체 (예를 들어, 올리고머 폴리이소시아네이트 전구체) 또는 코팅 조성물 중에 존재하는 이소시아네이트 기의 적어도 50%, 60%, 70% 또는 80%가 이소시아누레이트 구조로 환형 삼량체화가 발생된다는 것을 의미할 것이다. 그러나, 부반응, 특히 우레트디온-, 알로파네이트- 및/또는 이미노옥사디아진디온-구조로 이어지는 이러한 부반응이 통상적으로 일어난다. 이들은 심지어, 예를 들어 얻어진 폴리이소시아누레이트 플라스틱 재료의 Tg-값 또는 이온 전도도에 유리하게 영향을 미치도록 하는 목적을 갖고 이용될 수 있다.

[0043] 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 구현예에서, 폴리이소시아네이트 중에 존재하는 이소시아네이트 기의 적어도 50%, 60%, 70% 또는 80%는 이소시아누레이트, 우레트디온-, 알로파네이트- 및 이미노옥사디아진디온 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 형성한다. 더욱 바람직하게는, 폴리이소시아네이트 중에 존재하는 이소시아네이트 기의 적어도 50%, 60%, 70% 또는 80%는 이소시아누레이트, 우레트디온- 및 이미노옥사디아진디온 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 형성한다. 이러한 구현예에서, 이소시아네이트 기의 대다수가 이소시아누레이트 기를 형성하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 애노드 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트는 지방족 및/또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기(aliphatically and/or cycloaliphatically bound isocyanate groups)만을 갖는다.

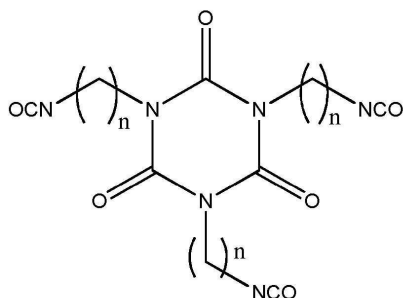
[0045] 지방족 또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기는 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 라디칼에 결합된 이소시아네이트 기를 의미하도록 취해진다.

[0046] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에 따르면, 1종 이상의 올리고머 폴리이소시아네이트를 함유하는 코팅 조성물이 본 발명의 애노드를 코팅하는 데 사용되며, 여기서 1종 이상의 올리고머 폴리이소시아네이트는 지방족 및/또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기만을 갖는다.

[0047] 본 발명의 추가의 바람직한 구현예에 따르면, 1종 이상의 단량체 폴리이소시아네이트를 함유하는 코팅 조성물이 본 발명의 애노드를 코팅하는 데 사용되며, 여기서 1종 이상의 단량체 폴리이소시아네이트는 지방족 및/또는 시클로지방족 결합된 이소시아네이트 기만을 갖는다.

[0048] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에 따르면, 1종 이상의 올리고머 폴리이소시아네이트를 함유하는 애노드 코팅 조성물이 사용되며, 여기서 1종 이상의 올리고머 폴리이소시아네이트는 1,5-다이소시아네이트헥산 (PDI), 1,6-다이소시아네이트헥산 (HDI), 이소포론 다이소시아네이트 (IPDI) 또는 4,4'-다이소시아네이트디시클로헥실메탄 (H12MDI) 또는 이들의 혼합물을 기초로 구성된다. 일부 예에서, 올리고머 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이소시아네이트 및/또는 펜타메틸렌 다이소시아네이트의 올리고머이다.

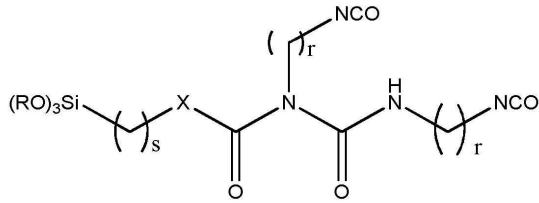
[0049] 올리고머 폴리이소시아네이트는 단량체 다이소시아네이트의 삼량체 (이소시아누레이트)일 수 있다. 예를 들어, 삼량체는 하기 일반식을 가질 수 있다:



[0050]

- [0051] 상기 식에서, n 은 1 내지 15, 예를 들어 3 내지 10, 바람직하게는 5 또는 6이다.
- [0052] 일 구현예에서, 적어도 하나의 관능기로 개질된 올리고머 폴리이소시아네이트가 사용된다. 이는, 예를 들어 본 발명의 애노드의 코팅을 위한 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트 또는 NCO 기 중 적어도 하나를, 이소시아네이트 기와 반응성인 기를 또한 함유하는 관능기-함유 화합물과 반응시키거나 또는 이로 캡핑함으로써 달성될 수 있다. 상응하는 반응 생성물은 적어도 하나의 관능기로 개질된 올리고머 폴리이소시아네이트이다. 유사하게, 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 중합체 코팅에 포함된 이소시아누레이트 재료는 관능기로 개질된다. 이러한 개질된 이소시아누레이트 재료는 적어도 하나의 관능기로 개질된 상술한 올리고머 폴리이소시아네이트의 삼량체화에 의해 얻어질 수 있다. 특히, 히드록실 기, 티올 기, 아미노 기, 아미드 기 및 이소시아네이트 기가 "이소시아네이트 기와 반응성인 기"로서 사용될 수 있다. 올리고머 폴리이소시아네이트 및/또는 이소시아누레이트 재료를 개질시키는 관능기는 규소-함유 기, 특히 실록산 기, 및 에테르-함유 기, 특히 폴리에테르-함유 기로부터 선택될 수 있다.
- [0053] 바람직한 일 구현예에 따르면, 본 발명의 애노드의 코팅을 위한 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트 또는 NCO 기 중 적어도 하나는 규소-함유 화합물 또는 에테르-함유 화합물로 캡핑되거나 또는 이와 반응한다. 즉, 올리고머 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 규소-함유 올리고머 폴리이소시아네이트이거나, 또는 에테르-함유 올리고머 폴리이소시아네이트이고, 본 발명의 이소시아누레이트 재료는 바람직하게는 규소- 또는 에테르-함유 기로 개질된다. 어구 "규소-함유 화합물로 캡핑된 올리고머 폴리이소시아네이트", "규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트" 및 "규소-함유 올리고머 폴리이소시아네이트"는 동일한 의미를 갖고, 본원에서 상호교환가능하게 사용된다. 유사하게, 어구 "에테르-함유 화합물로 캡핑된 올리고머 폴리이소시아네이트" 및 "에테르-함유 올리고머 폴리이소시아네이트"는 동일한 의미를 갖고, 본원에서 상호교환가능하게 사용된다. 표현 "개질된 올리고머 폴리이소시아네이트"가 예시하는 바와 같이, 개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 (평균적으로) 복수의 (적어도 2개의) 이소시아네이트 기를 여전히 포함하며, 즉 관능기-함유 화합물의 이소시아네이트 반응성 기와 올리고머 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 반응은 불완전하다.
- [0054] 특히 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 애노드의 코팅을 위한 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트 또는 NCO 기 중 적어도 하나는 규소-함유 화합물로 캡핑되거나 또는 이와 반응한다.
- [0055] 본 발명에 따른 저단량체 코팅 조성물에 사용될 수 있는, 우레트디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트, 비우레트, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 갖는, 규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트의 제조 방법은, 예를 들어 EP-A 1 273 640, WO-A 2008/074490, WO-A 2008/074489, WO-A 2014/086530, WO-A 2010/149236, WO-A 2009/156148, EP-A 2 104 692에 기술되어 있다.
- [0056] 통상적으로, 규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는, 간단한 지방족, 시클로지방족, 방향지방족 및/또는 방향족의 규소-개질된 단량체 디이소시아네이트의 올리고머화에 의해 또는 규소-함유 화합물과의 올리고머 폴리이소시아네이트의 부분 반응에 의해 얻어진다. 용어 "규소-함유 화합물과의 부분 반응" 또는 "규소-개질된"은 본 발명의 의미 내에서 상호교환가능하게 사용되며, 특히, 올리고머 폴리이소시아네이트 또는 디이소시아네이트 중에 본래 존재하는 이소시아네이트 기의 5 내지 80, 바람직하게는 10 내지 50, 특히 15 내지 40 mol-%가 규소-함유 화합물과 반응하였음을 의미한다. 즉, 규소-함유 화합물과의 올리고머 폴리이소시아네이트의 부분 반응에 의해 제조된 규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 올리고머 폴리이소시아네이트의 본래 존재하는 이소시아네이트 기를 기준으로 바람직하게는 적어도 20, 더욱 바람직하게는 적어도 50, 가장 바람직하게는 적어도 60 mol-%의 이소시아네이트 함량을 갖는다. 표현 "규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트"가 예시하는 바와 같이, 개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 (평균적으로) 복수의 (적어도 2개의) 이소시아네이트 기를 여전히 포함하며, 즉 규소-함유 화합물의 관능성 이소시아네이트 반응성 기와의 올리고머 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 반응은 불완전하다.
- [0057] 유기 및 무기 규소-함유 화합물이 규소-함유 화합물로서 사용될 수 있다. "무기 규소-함유 화합물"은 어떠한 규소-탄소 결합도 갖지 않는 규소-함유 화합물을 의미하도록 취해진다. 본 발명에 따르면, 적합한 무기 규소-함유 화합물은, 예를 들어 SiO_2 -나노입자 또는 실리카이트이다.
- [0058] 올리고머 규소-개질된 폴리이소시아네이트, 아미노 실란, 실란-관능성 아스파르트산 에스테르, 실란-관능성 알킬 아미드, 머캅토실란, 이소시아네이트-실란, 티오우레탄 예비중합체, 우레탄 예비중합체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 규소-함유 화합물을 사용하는 것이 특히 유용한 것으로 확인되었다. 이들 각각은 이들의 실란-관능기 이외에, 이소시아네이트 기와 반응성인 적어도 하나의 기를 함유한다.

- [0059] 적합한 아미노 실란은, 예를 들어 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노-프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디-에톡시실란, 3-아미노프로필에틸디에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노-프로필디이소프로필에톡시실란, 3-아미노프로필트리프로폭시실란, 3-아미노프로필트리부톡시-실란, 5,3-아미노프로필페닐디에톡시실란, 3-아미노프로필페닐디메톡시실란, 3-아미노프로필-트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, 2-아미노이소프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리메톡시-실란, 4-아미노부틸트리에톡시실란, 4-아미노부틸메틸디메톡시-실란, 4-아미노부틸-메틸디에톡시실란, 4-아미노부틸에틸디메톡시실란, 4-아미노-부틸에틸디에톡시실란, 4-아미노부틸-디메틸메톡시실란, 4-아미노부틸페닐-디메톡시실란, 4-아미노부틸-페닐디에톡시실란, 4-아미노(3-메틸부틸)메틸디-메톡시실란, 4-아미노(3-메틸부틸)-메틸디에톡시실란, 4-아미노(3-메틸부틸)-트리메톡시실란, 3-아미노프로필페닐메틸-n-프로폭시실란, 3-아미노-프로필메틸-디부톡시실란, 3-아미노프로필디에틸메틸실란, 3-아미노프로필메틸-비스(트리-메틸실록시)실란, 11-아미노운데실트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시-실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시-실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리스(2-에틸헥속시)-실란, N-(6-아미노-헥실)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-아민, (아미노에틸아미노메틸)-페네틸트리메톡시실란, N-비닐벤질-N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필폴리실록산, N-비닐-벤질-N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필폴리실록산, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-(m-아미노페녹시)-프로필트리메톡시-실란, m- 및/또는 p-아미노페닐트리메톡시실란, 3-(3-아미노-프로폭시)-3,3-디메틸-1-프로페닐트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸비스(트리메틸실록시)-실란, 3-아미노프로필-트리스(트리메틸-실록시)-실란, 3-아미노프로필펜타메틸디실록산 또는 이러한 아미노 실란의 임의의 바람직한 혼합물이다.
- [0060] 가장 특히 바람직한 아미노 실란은 N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노-프로필트리메톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-아민 및/또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)아민이다.
- [0061] 적합한 실란-관능성 아스파르트산 에스테르는 EP-A 0 596 360의 교시에 따라 1차 아미노기를 보유하는 아미노 실란을 푸마르산 에스테르 및/또는 말레산 에스테르와 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.
- [0062] 특히 바람직한 실란-관능성 아스파르트산 에스테르는, 3-아미노프로필-트리메톡시실란 및/또는 3-아미노프로필트리에톡시실란과 말레산 디에틸 에스테르의 반응 생성물이다.
- [0063] 본 발명에 따른 적합한 실란-관능성 알킬 아미드는, 예를 들어 US 4 788 310 및 US 4 826 915에 개시된 방법에 따라 1차 아미노기를 보유하는 아미노 실란을 알킬 카복실레이트와 반응시킴 (알콜의 분리를 포함함)으로써 얻어질 수 있다.
- [0064] 특히 바람직한 실란-관능성 알킬 아미드는, 3-아미노프로필-트리메톡시실란 및/또는 3-아미노프로필트리에톡시실란과 메틸 포르메이트 및/또는 에틸 포르메이트의 반응 생성물이다.
- [0065] 적합한 머캅토실란은, 예를 들어 2-머캅토-에틸트리메틸실란, 2-머캅토에틸메틸디메톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시-실란, 2-머캅토-에틸트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필디메틸-메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토-프로필메틸디에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필에틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필-에틸디에톡시실란 및/또는 4-머캅토부틸-트리메톡시실란이다.
- [0066] 가장 특히 바람직한 머캅토실란은 특히 3-머캅토프로필트리메톡시-실란 및/또는 3-머캅토프로필트리에톡시실란이다.
- [0067] 또 다른 구현예에서, 예를 들어 3-이소시아네이트로프로필트리메톡시실란 또는 3-이소시아네이트로프로필트리에톡시실란과 같은 이소시아네이트 실란 단량체가 사용된다.
- [0068] 일 구현예에서, 애노드 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트는 단량체 디이소시아네이트의 올리고머일 수 있으며, 여기서 $>N=C=O$ 기 중 적어도 하나는 트리알콕시실란 모이어티(moiety)와 반응하거나 또는 이로 말단-캡핑된다.
- [0069] 또 다른 구현예에서, WO 2014/037279에 기술된 바와 같은 규소-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있다. 이는 하기의 이상화된 구조를 가질 수 있다:



[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

상기 식에서, r은 1 내지 15, 예를 들어 3 내지 10, 바람직하게는 5 또는 6이고,

s는 1 내지 15, 예를 들어 3 내지 10, 바람직하게는 6이고,

R은 알킬 기, 예를 들어 C₁ 내지 C₆ 알킬 기 (예를 들어, 메틸 또는 에틸)이다.

특히 바람직한 대안적인 구현예에 따르면, 애노드 코팅 조성물에 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 또는 NCO 기 중 적어도 하나는 에테르-함유 화합물로 캡핑되거나 또는 이와 반응하며, 즉 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트이다. 바람직하게는, 에테르는 폴리에테르이다.

이러한 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 올리고머 폴리이소시아네이트 및 에테르-함유 화합물 (이소시아네이트 기와 반응성인 적어도 하나의 기를 가짐)로부터 출발하는 이들의 제조는 당업계의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있으며, 예를 들어 EP-A 0540985 및 EP-A 0959087에 기술되어 있다. 바람직한 본 발명의 애노드의 코팅의 제조에 사용되는 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는, 예를 들어 Covestro AG (Germany)의 상표명 Bayhydur® 하에 상업적으로 입수가능하다. 일 구현예에서, 에테르-개질된 폴리이소시아네이트는 상표명 Bayhydur®, 예를 들어 Bayhydur® 3100 하에 판매되는 폴리이소시아네이트이다.

에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 에테르-함유 화합물과의 올리고머 폴리이소시아네이트의 부분 반응에 의해 얻어질 수 있다. 용어 "에테르-함유 화합물과의 부분 반응" 또는 "에테르-개질된"은 본 발명의 의미 내에서 상호교환가능하게 사용되며, 특히, 올리고머 폴리이소시아네이트 중에 본래 존재하는 이소시아네이트 기 중 3 내지 50, 바람직하게는 5 내지 15 mol-%가 에테르-함유 화합물과 반응하였음을 의미한다. 즉, 에테르-함유 화합물과의 올리고머 폴리이소시아네이트의 부분 반응에 의해 제조된 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 올리고머 폴리이소시아네이트의 본래 존재하는 이소시아네이트 기를 기준으로 50 내지 97, 바람직하게는 85 내지 95 mol-%의 이소시아네이트 함량을 갖는다. 표현 "에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트"가 예시하는 바와 같이, 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 (평균적으로) 복수의 (적어도 2개의) 이소시아네이트 기를 여전히 포함하며, 즉 에테르-함유 화합물의 관능성 이소시아네이트 반응성 기와의 올리고머 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 반응은 불완전하다.

적합한 에테르-함유 화합물은 폴리에테르 알콜, 특히 폴리알킬렌옥시드 폴리에테르 알콜, 바람직하게는 1가 또는 다가 폴리알킬렌옥시드 폴리에테르 알콜 (분자당 5 내지 50개의 에틸렌 옥시드 단위의 통계적 평균값을 가짐), 예컨대 적합한 출발물질 분자의 알콕실화에 의해 접근가능한 것으로 잘 알려져 있는 것이다 (예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31 - 38] 참조). 이러한 출발물질 분자는 32 내지 300 범위의 분자량을 갖는 임의의 1가 또는 다가 알콜 중에서, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올, 히드록시-메틸시클로헥산, 3-메틸-3-히드록시메틸옥세탄, 벤질알콜, 페놀, 이성질체 크레졸, 옥틸페놀, 노닐페놀 및 나프톨, 푸르푸릴알콜, 테트라히드로푸르푸릴알콜, 1,2-에탄디올, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 이성질체 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 및 옥탄디올, 1,2- 및 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)-비스시클로헥산올, 1,2,3-프로판트리올, 1,1,1-트리메틸올에탄, 1,2,6-헥산트리올, 1,1,1-트리메틸올프로판, 2,2-비스(히드록시메틸)-1,3-프로판디올 또는 1,3,5-트리스(2-히드록시에틸)-이소시아누레이드 중에서 선택될 수 있다.

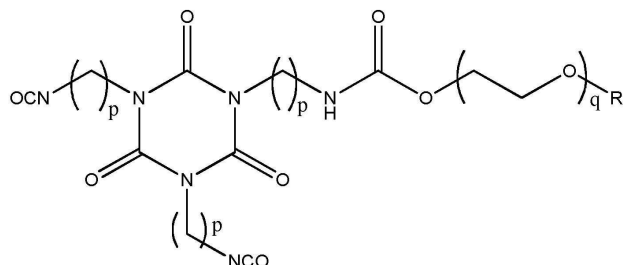
알콕실화 반응을 위한 적합한 알킬렌옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이며, 이들은 임의의 특정한 순서로 또는 혼합물로 알콕실화 반응에 사용될 수 있다. 적합한 폴리에테르알콜은 순수한 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 알콜 또는 혼합된 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이며, 이의 알킬렌 옥시드 단위는 적어도 70 mol-%, 바람직하게는 적어도 80 mol-%의 에틸렌 옥시드로 이루어진다.

바람직하게는 에테르-함유 화합물은 폴리에테르 알콜, 특히 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알콜, 주목할 만하게

는, 출발물질 분자로서 상기 언급된, 32 내지 150의 분자량을 갖는 1가 알콜로부터 제조될 수 있는 것과 같은 폴리알킬렌 옥시드 폴리메테르 알콜이다.

[0080] 특정한 구현예에서, 에테르-함유 화합물은 순수한 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 알콜, 특히, 5 내지 50개, 바람직하게는 5 내지 25개의 에틸렌 옥시드 단위의 통계적 평균값을 함유하는 것과 같은 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 알콜이다.

[0081] 또 다른 구현예에서, 에테르-개질된 올리고머 폴리이소시아네이트는 하기 일반화된 구조를 갖는 삼량체이다:



[0082]

[0083] 상기 식에서, p는 1 내지 15, 예를 들어 3 내지 10, 바람직하게는 5 또는 6이고,

[0084] q는 2 내지 10, 예를 들어 5 내지 7, 바람직하게는 6이고,

[0085] R은 알킬 기, 예를 들어 C₁ 내지 C₆ 알킬 기 (예를 들어, 메틸 또는 에틸)이다.

[0086] 본 발명에서, 코팅은 폴리이소시아네이트 재료를 형성하는 올리고머 폴리이소시아네이트의 삼량체화에 의해 형성된다. 바람직한 일 구현예에서, 삼량체화는 촉매적 삼량체화이며, 즉 촉매의 존재 하에 일어난다. 이는 코팅 조성물에 촉매를 포함함으로써 달성될 수 있다. 유리하게는, 삼량체화 반응은, 올리고머 폴리이소시아네이트 및 리튬 염의 용액 또는 분산액 형태의 코팅 조성물과 애노드를 접촉시키고 (예를 들어, 침지하거나 또는 확산시키고), 이어서 올리고머 폴리이소시아네이트를 삼량체화함으로써 수행된다. 삼량체화 반응이 애노드 및 리튬 이온의 존재 하에 일어나는 것을 보장함으로써, 생성된 폴리이소시아네이트 재료는 리튬 이온으로 도핑되고, 리튬 애노드 상에 인시투(in situ)적으로 침착된다. 이어서, 코팅된 애노드는 하기 추가 상제사항에 기술되는 바와 같이 리튬 황 셀에 사용될 수 있다. 애노드 표면의 오직 일부분만이 코팅될 수 있다. 애노드는 일측 또는 양측 상에 코팅될 수 있다.

[0087] 분산액 또는 용액 중 올리고머 폴리이소시아네이트에 대한 리튬 이온의 중량비는 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%이다. 따라서, 도핑된 중합체 중 리튬 이온 농도는 바람직하게는 1 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 5 중량% 내지 20 중량%이다.

[0088] 리튬 이온은 올리고머 폴리이소시아네이트를 함유하는 분산액 중에 용해되거나 또는 분산된 리튬 염의 형태로 제공될 수 있다. 리튬 염은 셀의 전해질에 이용된 리튬 염과 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 리튬 염은 셀의 전해질에 이용된 리튬 염과 동일하다. 적합한 리튬 염의 예는 리튬 헥사플루오로오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플루오로메탄술폰이미드, 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트 및 리튬 트리플루오로메탄술폰네이트를 포함한다. 바람직하게는 리튬 염은 리튬 트리플루오로메탄술폰네이트 (또한 리튬 트리플레이트로서 알려져 있음)이다. 염의 조합이 이용될 수 있다. 염은 0.1 내지 5 M, 바람직하게는 0.5 내지 3 M, 예를 들어 1 M의 농도로 존재할 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 애노드를 코팅하기 위한 폴리이소시아네이트 재료는 촉매적 삼량체화에 의해 얻어질 수 있다. "촉매적"은 적합한 삼량체화 촉매의 존재 하를 의미한다. 적합한 촉매는, 예를 들어 문헌 [Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Band E 20, p. 1741 - 1744, Georg Thieme Verlag; 1987]에 기술되어 있다. 바람직한 일 구현예에서, 촉매는 (시클로)지방족 카복실산의 염을 포함한다. 바람직하게는, 알칼리 금속 아세테이트, 예를 들어 소듐 또는 포타슘 아세테이트가 이용된다. 선택적으로(optionally), 디에틸렌글리콜 또는 크라운 에테르(crown ether)와 같은 올리고에틸렌글리콜 용매가 또한 이용되어 알칼리 금속 이온을 배위함으로써, 아세테이트 음이온을 방출시켜 반응을 촉매화할 수 있다. 크라운 에테르의 크기는 배위를 요구하는 특정 알칼리 금속 이온에 맞춤화될 수 있다. 예를 들어, 적합한 크라운 에테르는 포타슘 양이온의 경우 18-크라운-6이다.

[0090] 촉매의 양은 사용된 올리고머 폴리이소시아네이트의 반응성 및 반응 조건에 따라 달라진다. 이들은 간단한 실험

으로 결정될 수 있다. 바람직하게는, 0.3 내지 5.0 중량%의 촉매가 사용된다. 더욱 바람직하게는, 0.5 내지 2.0 중량%가 사용된다.

- [0091] 반응은 글리콜 또는 글리콜 에테르 용매, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜의 존재 하에 수행될 수 있다. 반응은 상승된 온도에서 수행될 수 있다. 적합한 온도는 60 내지 180℃, 바람직하게는 120 내지 140℃의 범위이다. 바람직하게는, 중합 반응은 리튬의 용점 미만의 온도에서 수행된다.
- [0092] 리튬 애노드 상에 형성된 중합체는 리튬 이온-도핑된 폴리이소시아누레이트 재료이다. 폴리이소시아누레이트 재료는 트리알킬옥시실란 기를 포함할 수 있다. 대안적인 일 구현예에서, 폴리이소시아누레이트 재료는 에테르기, 예를 들어 폴리에테르 기를 포함할 수 있다. 폴리에테르 기의 예는 폴리알킬렌옥시드-모노알킬에테르 기, 예를 들어 폴리에틸렌옥시드 모노에틸에테르 기를 포함한다.
- [0093] 일 구현예에서, 중합체는 충전제, 예를 들어 무기 충전제를 포함할 수 있다. 이러한 무기 충전제는, 예를 들어 올리고머를 함유하는 분산액 또는 용액 중에 충전제를 분산시킴으로써 중합체 중에 혼입될 수 있다. 삼량체화 동안, 충전제는 중합체 코팅의 구조 내로 혼입될 수 있다. 적합한 충전제의 예는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 탄탈 옥시드, 점토 (예를 들어, 몬모릴로나이트) 등, 보다 구체적으로 실리카 나노입자를 포함한다. 충전제는 중합체 코팅의 총 중량의 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0094] 중합체 코팅은 -0℃ 내지 130℃, 바람직하게는 20 내지 100℃의 T_g 를 가질 수 있다.
- [0095] 임의의 적합한 리튬 애노드는 본원에 기술된 중합체 코팅으로 코팅될 수 있다. 애노드는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함한다. 바람직하게는, 애노드는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 형성된 포일을 포함한다. 리튬 합금의 예는 리튬 알루미늄 합금, 리튬 마그네슘 합금 및 리튬 보론 합금을 포함한다. 바람직하게는, 리튬 금속 포일이 사용된다.
- [0096] 상기 애노드를 사용하여 리튬 황 셀을 조립할 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드, 및 전기활성 황 재료 및 고체 전기전도성 재료의 혼합물을 포함하는 캐소드는 전해질과 접촉하도록 위치될 수 있다.
- [0097] 전기화학 셀의 캐소드는, 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 혼합물을 포함한다. 이러한 혼합물은 전기활성 층을 형성하며, 이는, 예를 들어 금속 포일 (예를 들어, Al 포일)로 형성된 집전체와 접촉하도록 위치될 수 있다.
- [0098] 전기활성 황 재료는 원소 황, 황-기반 유기 화합물, 황-기반 무기 화합물 및 황-함유 중합체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 원소 황이 사용된다.
- [0099] 고체 전기전도성 재료는 임의의 적합한 전도성 재료일 수 있다. 바람직하게는, 이러한 고체 전기전도성 재료는 탄소로 형성될 수 있다. 예는 카본 블랙, 탄소 섬유, 그래핀 및 탄소 나노튜브를 포함한다. 다른 적합한 재료는 금속 (예를 들어, 플레이크(flake), 줄밥(filings) 및 분말) 및 전도성 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 카본 블랙이 이용된다.
- [0100] 전기활성 황 재료 및 전기전도성 재료의 혼합물이 용매 (예를 들어, 물 또는 유기 용매) 중 슬러리의 형태로 집전체에 도포될 수 있다. 이어서, 용매가 제거되고, 생성된 구조가 캘린더링되어(calendared) 복합 구조를 형성할 수 있고, 이는 목적하는 형상으로 절단되어 캐소드를 형성할 수 있다. 세퍼레이터가 캐소드 상에 위치될 수 있고, 상기 세퍼레이터 상에 리튬 애노드가 위치될 수 있다. 이어서, 조립된 셀 내로 전해질이 도입되어 캐소드 및 세퍼레이터를 적실 수 있다. 대안적으로, 리튬 애노드가 세퍼레이터 상에 위치되기 전에, 예를 들어 코팅 또는 분무에 의해 세퍼레이터에 전해질이 도포될 수 있다.
- [0101] 전기활성 황 재료 (예를 들어, 원소 황)는 캐소드의 총 중량의 60 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 85 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 전기전도성 재료 (예를 들어, 탄소)는 캐소드의 총 중량의 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 3 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 존재하는 경우 결합체의 양은 캐소드의 중량의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%일 수 있다. 전기활성 황 재료 (예를 들어, 원소 황) 대 전기전도성 재료 (예를 들어, 탄소)의 중량비는 90:1 내지 3:1, 바람직하게는 6:1 내지 14:1일 수 있다.
- [0102] 세퍼레이터가 본 발명의 셀에 존재하는 경우, 세퍼레이터는, 이온이 셀의 전극들 사이에서 이동하도록 하는 임의의 적합한 다공성 기재를 포함할 수 있다. 세퍼레이터는 전극들 사이의 직접적인 접촉을 방지하도록 전극들

사이에 위치되어야 한다. 기재의 다공도는 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 50%, 예를 들어 60% 초과여야 한다. 적합한 세퍼레이터는 중합체 재료로 형성된 메쉬(mesh)를 포함한다. 적합한 중합체는 폴리프로필렌, 나일론 및 폴리에틸렌을 포함한다. 부직포 폴리프로필렌이 특히 바람직하다. 다층 세퍼레이터가 이용되는 것이 가능하다.

[0103] 전해질은 유기 용매를 포함할 수 있다. 전해질에 사용하기 위한 적합한 유기 용매는 술포(예를 들어, 술포란), 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸프로필프로피오네이트, 에틸프로필프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임(2-메톡시에틸 에테르), 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부티로락톤, 디옥솔란, 헥사메틸 포스포아미드, 피리딘, 디메틸 술폭시드, 트리부틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 및 N,N,N,N-테트라에틸 술포아미드이다. 용매의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0104] 일례에서, 유기 용매는 에테르를 포함한다. 일례에서, 유기 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)를 포함한다. 또 다른 예에서, 유기 용매는 TEGDME, 디메톡시에탄, 및 선택적으로(optionally) 1,3-디옥솔란을 포함한다. 일례에서, TEGDME는 전해질의 유기 용매의 적어도 40 v/v%, 바람직하게는 적어도 50% v/v를 형성할 수 있다. 일례에서, 디메톡시에탄은 전해질의 유기 용매의 적어도 20 v/v%, 바람직하게는 적어도 30% v/v를 형성할 수 있다. 일례에서, 유기 용매는 50:30:20의 v/v 비의 TEGDME, 디메톡시에탄 및 1,3-디옥솔란을 함유한다.

[0105] 전해질의 유기 용매는 25°C에서 20cP 미만, 바람직하게는 10cP 미만, 더욱 바람직하게는 7cP 미만의 점도를 가질 수 있다. 유기 용매의 혼합물이 전해질에 이용되는 경우, 혼합물은 25°C에서 20cP 미만, 바람직하게는 10cP 미만, 더욱 바람직하게는 7cP 미만의 점도를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 전해질은 25°C에서 20cP 미만, 바람직하게는 10cP 미만, 더욱 바람직하게는 7cP 미만의 점도를 가질 수 있다.

[0106] 전해질은 유기 용매 중에 용해된 리튬 염을 포함한다. 적합한 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 니트레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플루오로메탄술포네이트, 리튬 비스(옥살레이트) 보레이트 및 리튬 트리플루오로메탄술포네이트를 포함한다. 바람직하게는 리튬 염은 리튬 트리플루오로메탄술포네이트 (또한 리튬 트리플레이트로서 알려져 있음)이다. 염의 조합이 이용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 트리플레이트는 리튬 니트레이트와 조합하여 사용될 수 있다. 리튬 염은 전해질 중에 0.1 내지 5M, 바람직하게는 0.5 내지 3M, 예를 들어 1M의 농도로 존재할 수 있다.

[0107] 전해질은 또한 리튬 폴리설파이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬 폴리설파이드는 셀이 방전되기 전에 전해질에 첨가될 수 있다. 전해질 중에 용해된 리튬 폴리설파이드의 농도는 0.1% 내지 20% 중량% (바람직한 농도는 1.5% 임)일 수 있다. 적합한 리튬 폴리설파이드의 예는 Li_2S_n 을 포함하며, 여기서 n = 적어도 5, 예를 들어 6 내지 15, 예를 들어, 8 내지 12 (예를 들어, 8)이다. 리튬 폴리설파이드는 전해질을 완충하는 것을 보조하거나, 셀의 용량을 증가시키거나, 또는 비전도성 종의 형성을 통한 황의 임의의 손실에 대해 보상하기 위한 황의 공급원으로서 작용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0108] 도 1은 실시예 1의 셀의 용량이 사이클 수의 증가에 따라 어떻게 달라지는지 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0109] 하기 실시예는 오직 본 발명을 예시하도록 의도된다. 이들은 어떠한 방식으로든 청구범위의 범위를 제한하지 않을 것이다.

[0110] **실시예**

[0111] **방법:**

[0112] 모든 백분율은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다.

[0113] NCO 함량은 DIN EN ISO 11909에 따라 적정으로 결정하였다.

[0114] 잔류 단량체 함량은 DIN EN ISO 10283에 따라 내부 표준으로 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다.

[0115] 모든 점도 측정은 $D = 100 \text{ s}^{-1}$ 의 전단 속도로 DIN EN ISO 3219에 따라 Anton Paar Germany GmbH (DE)로부터의

Physica MCR 51 레오미터(rheometer)를 사용하여 실행하였다.

출발 재료:

Desmodur® N 3600 [Covestro AG (독일), 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI) 기반 폴리이소시아누레이트 폴리이소시아네이트, NCO 함량: 23.0 %; 점도 (23℃): 1200 mPas, 단량체 HDI: 0.25 %]

Bayhydur® 3100 [Covestro AG (독일), 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI) 기반 폴리에테르-친수화된 폴리이소시아누레이트 폴리이소시아네이트, NCO 함량: 17.4 %; 점도 (23℃): 2800 mPas, 단량체 HDI: 0.15 %]

알콕시실란 개질된 폴리이소시아네이트 A의 제조

756 g (4.5 mol)의 1,6-디이소시아네이트헥산 (HDI)을 80℃의 온도에서 교반하면서 건조 질소 하에 도입하고, 촉매로서 0.1 g의 아연(II) 2-에틸-1-헥사노에이트를 첨가하였다. 약 30분의 기간에 걸쳐, 294 g (1.5 mol)의 머캅토프로필트리메톡시실란을 적가하였으며, 혼합물의 온도는 발열 반응으로 인하여 85℃까지 상승하였다. 반응 혼합물을, 약 2시간 후 NCO 함량이 24.0%로 하락할 때까지 85℃에서 추가로 교반하였다. 0.1 g의 오르토인산을 첨가하여 촉매를 비활성화시키고, 미반응 단량체 HDI를 130℃의 온도 및 0.1 mbar의 압력에서 박막 증발기에서 제거하였다. 이는 693 g의 사실상 무색의 투명한 폴리이소시아네이트 혼합물을 제공하였으며, 이의 특성 및 조성은 하기와 같았다:

NCO 함량: 11.8%

단량체 HDI: 0.06%

점도 (23℃): 452 mPas

티오우레탄: 0.0 mol%

티오알로파네이트: 99.0 mol%

이소시아누레이트 기: 1.0 mol%

폴리에테르 개질된 폴리이소시아네이트 B의 제조

21.7%의 NCO 함량, 평균 3.5의 NCO-관능성 (GPC에 의함), 0.1%의 단량체 HDI 함량 및 3000 mPas의 점도 (23℃)를 갖는, 이소시아누레이트 기를 함유하는 600 g (3.1 eq)의 HDI 기반 폴리이소시아네이트를 교반하면서 건조 질소 하에 100℃에서 초기 충전물로서 도입하고, 500 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는, 메탄올로부터 출발하여 제조된 400 g (0.8 mol)의 단관능성 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르를 30분의 과정에 걸쳐 첨가하고, 혼합물의 NCO 함량이 약 2시간 후 완전한 우레탄화에 상응하는 9.6%의 수치로 하락할 때까지 혼합물을 이 온도에서 추가로 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 무색의 투명한 폴리에테르-개질된 폴리이소시아네이트 혼합물은 하기 특성 데이터를 가졌다:

NCO 함량: 9.6%

단량체 HDI: 0.04%

점도 (23℃): 2400 mPas

NCO 관능성: 2.6 (계산치)

촉매 용액 K1의 제조

투명한 용액이 얻어질 때까지 건조 질소 하에 실온에서 4.75 g의 크라운 에테르 18-크라운-6 (Merck KgaA) 및 31.15 g의 디에틸렌 글리콜 (Sigma Aldrich)과 함께 1.77 g의 포타슘 아세테이트 (Sigma Aldrich)를 수 시간 동안 교반하였다.

실시예 1 - Li 애노드용 코팅의 도포

100g의 알콕시실란 개질된 폴리이소시아네이트 A (상기)를 칭량하고, 큰 비커 내에 두었다. 메틸 에틸 케톤 중 40 중량%의 SiO₂ (20nm)의 사전 분산된 나노 실리카 용액 (Nissan chemical)을 중합체에 첨가하여, 중합체의 중량의 50 중량%, 100 중량% 및 150 중량%의 실리카 로딩을 달성하였다. 상기 용액에 중합체의 중량의 27%에 상응하는 27g의 LiTFSI 염을 첨가하였다. 용액을 완전한 중합체 용해까지 교반하였다. 이어서, 무수 테트라히드로푸란을 상기 3종의 용액에, 각각 500mL의 용액까지 첨가하였다. 이에 따라, 이의 각각의 실리카 로딩을 갖는 3종

의 중합체 용액이 제조되었다.

- [0137] 10.38g의 무수 디에틸렌 글리콜 중 0.59g의 포타슘 아세테이트 및 1.5833g의 18-크라운-6을 교반함으로써 촉매 혼합물을 제조하였다. 3.14g의 이러한 촉매 혼합물을 상기 3종의 중합체 용액 각각에 첨가하였다.
- [0138] 리튬 포일 전극을 상기 중합체 용액 각각 내에 침지하였다. 이어서, 코팅된 포일 전극을 제거하고, 코팅을 5분 동안 실온에서 건조되게 하였다. 코팅된 리튬 포일 전극을 30분 동안 130℃에서 추가로 경화하여 완전한 중합을 보장하였다.
- [0139] 코팅된 리튬 포일 전극을 리튬-황 셀 내 애노드로서 사용하였다. 이어서, 셀을 에테르 기반 전해질: DME:DEGDME:DIOX (1/3:1/3:1/3) 중 1M LiOTf, 0.5M LiNO₃에서 사이클링하였다. 참조물로서, 비코팅된 리튬 포일 전극을 사용하여 조립된 동일한 셀을 또한 동일한 방식으로 사이클링하였다.
- [0140] 도 1에 나타낸 결과는, 각각의 코팅이 비피복(bare) (비코팅된) 리튬 포일 애노드를 사용하여 조립된 상응하는 셀을 능가하여 사이클링 성능을 개선한다는 것을 나타낸다.
- [0141] 80 사이클 후 셀을 조립해제하고, 리튬 포일 전극의 SEM 사진을 촬영하였다. 비코팅된 리튬 포일 전극의 표면은 울퉁불퉁하였고, 광범위한 이끼형(mossy) 리튬 성장의 표시를 나타냈다. 대조적으로, 코팅된 리튬 포일 전극의 표면은 비교적 평활하였다.
- [0142] 보호 코팅이 사용되지 않은 경우, 리튬 성장은 이끼형이었으며, 이는 높은 속도의 전해질 고갈로 이어지는 것이 관찰되었다. 중합체 코팅을 리튬에 도포한 경우, 이끼형 리튬의 성장은 저해되었으며, 이는 전해질 고갈 속도를 늦추었고, 따라서 낮은 전해질 로딩 (높은 에너지 밀도의 배터리를 위함)에서 사이클 수명을 개선하였다.
- [0143] 실시예 2 - 스트리핑(stripping)-도금 시험
- [0144] 대조군으로서 100 μm 두께의 비코팅된 리튬 금속 전극을 사용하여 리튬-리튬 스트리핑-도금 시험을 수행하였다. 리튬 전극의 2개의 디스크를 코인 셀(coin cell)에 장착함으로써 본 시험을 수행하였다. 폴리올레핀 세퍼레이터를 사용하여, 2개의 리튬 디스크 사이의 접촉을 방지하였다. 이어서, 전해질 (TEGDME 중 1M LiOTf)을 상기 디스크 사이에 도입하였고, 1mA/cm²에 상응하는 전류를 1시간 동안 인가하여, 1개의 리튬 디스크로부터 나머지 디스크로의 리튬 이온의 이동을 가능하게 하였다. 1시간 후, 도금된 리튬 디스크를 탈도금하고, 제2의 리튬 디스크를 재도금하기 위해 전류를 역전시켰다. 스트리핑/도금 전압을 시간에 대해 측정하였다.
- [0145] 코팅된 리튬 전극을 사용하여 스트리핑-도금 시험을 반복하였다. 여기서, 100 μm 두께의 리튬 전극은 상기 실시예 1에 기술된 것과 유사한 코팅으로 코팅하였다. 그러나, 실리카 대신에, 5% 몬모릴로나이트 점토를 충전제로서 중합체 내에 혼입하였다.
- [0146] 비코팅된 리튬 대조군은 160시간 후 불합격한 반면, 코팅된 리튬은 200시간에 걸쳐 안정하였고, 이는 리튬 수지상 성장(dendritic growth)을 방지하는 것에서의 보호 코팅의 효과성을 나타낸다.

도면

도면1

