



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월25일

(11) 등록번호 10-2255457

(24) 등록일자 2021년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 6/04 (2006.01) H01M 10/26 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01) H01M 4/06 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/42 (2006.01) H01M 4/50 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 50/409 (2021.01)

H01M 6/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 6/045 (2013.01)

H01M 10/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7037728

(22) 출원일자(국제) 2017년05월25일

심사청구일자 2020년05월20일

(85) 번역문제출일자 2018년12월26일

(65) 공개번호 10-2019-0025850

(43) 공개일자 2019년03월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/034495

(87) 국제공개번호 WO 2017/205634

국제공개일자 2017년11월30일

(30) 우선권주장

62/342,432 2016년05월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20150155559 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아이오닉 머터리얼스, 인코퍼레이션

미국 01801 매사추세츠 워번 커머스 웨이 10-एम

(72) 발명자

짐머만 마이클 에이.

미국 매사추세츠 01845, 앤도버, 로즈몬트 드라이브 넘버 55

가브릴로프 알렉세이 비

미국, 매사추세츠 01801 워번 인우드 드라이브 4133

리우 텅

미국 매사추세츠 01887 윌밍턴 웨스트 스트리트 77

(74) 대리인

이재민, 장재호

전체 청구항 수 : 총 12 항

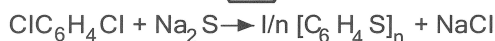
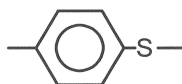
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 가지는 전기화학 셀

(57) 요약

본 발명은, 애노드; 및 캐소드를 가지는 전기화학 셀로서; 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 히드록실 이온을 이온 전도할 수 있는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는, 전기화학 셀에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/06 (2013.01)

H01M 4/06 (2013.01)

H01M 4/24 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/42 (2013.01)

H01M 4/50 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 6/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 반응을 통해 전기 에너지를 생산하기 위한 전기화학 셀로서,
 애노드; 및
 캐소드;를 포함하고,
 상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 이온 전도(ionically conduct)할 수 있으며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 전도할 수 있으며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 30% 이상의 결정화 지수를 가지며,
 상기 애노드는 알루미늄을 포함하고 상기 캐소드는 이산화 망간을 포함하는,
 전기화학 셀.

청구항 2

전기화학 반응을 통해 전기 에너지를 생성하기 위한 전기화학 셀로서,
 애노드; 및
 캐소드;를 포함하고,
 상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 이온 전도할 수 있으며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 전도할 수 있으며,
 상기 애노드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하고 애노드 전기화학 활성 물질을 추가로 포함하며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질 및 애노드 전기화학 활성 물질은 혼합되며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 애노드 전기화학 활성 물질로 이온 전도할 수 있으며, 그리고
 상기 애노드는 알루미늄을 포함하고 상기 캐소드는 이산화 망간을 포함하는,
 전기화학 셀.

청구항 3

전기화학 반응을 통해 전기 에너지를 생성하기 위한 전기화학 셀로서,
 애노드; 및
 캐소드;를 포함하고,
 상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 이온 전도할 수 있으며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 전도할 수 있으며,
 상기 캐소드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하고 캐소드 전기화학 활성 물질을 추가로 포함하며,
 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질 및 캐소드 전기화학 활성 물질은 혼합되며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 캐소드 전기화학 활성 물질로 이온 전도할 수 있으며, 그리고
 상기 애노드는 알루미늄을 포함하고 상기 캐소드는 이산화 망간을 포함하는,

전기화학 셀.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 적어도 일부는 상기 애노드 전기화학 활성 물질과 접촉하는, 전기화학 셀.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 적어도 일부는 상기 캐소드 전기화학 활성 물질과 접촉하는, 전기화학 셀.

청구항 6

전기화학 반응을 통해 전기 에너지를 생성하기 위한 전기화학 셀로서,

애노드; 및

캐소드;를 포함하고,

상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 이온 전도할 수 있으며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 전도할 수 있으며,

상기 캐소드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 양은 캐소드의 1 내지 40 중량 퍼센트의 범위에 있으며, 그리고

상기 애노드는 알루미늄을 포함하고 상기 캐소드는 이산화 망간을 포함하는,

전기화학 셀.

청구항 7

제1항, 제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,

상기 캐소드는 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 생성할 수 있는,

전기화학 셀.

청구항 8

제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 30% 이상의 결정화 지수를 갖는,

전기화학 셀.

청구항 9

제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 적어도 하나의 히드록실 이온을 포함하고 펄스화된 필드 구배 고체 상태 NMR 기술에 의해 결정된 바와 같이 20℃ 내지 26℃의 범위의 온도에서 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{초}$ 보다 큰 OH^- 확산도를 가지는,

전기화학 셀.

청구항 10

제1항, 제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,

상기 캐소드는 상기 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 생성하는 활성 물질을 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 11

제1항, 제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,
상기 셀은 308mAh/g보다 큰 이산화 망간의 C/2 비용량(specific capacity)을 갖는, 전기화학 셀.

청구항 12

제1항, 제2항, 제3항 또는 제6항에 있어서,
상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드와 캐소드 사이에 삽입되어(interpose) 배치되며, 이로 인해 상기 전기화학 반응하는 동안, 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드와 캐소드 사이에서 히드록실 이온을 전도하는,
전기화학 셀.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 가지는 전기화학 셀에 관한 것이다.

[0002] 연방 정부에서 지원하는 조사 또는 개발에 관한 진술

배경 기술

[0003] 배터리는 다수의 휴대용 전자 디바이스에 전력을 공급하는데 뿐만 아니라 새로운 녹색 기술에서 핵심 성분

(component)으로 현대 사회에서 점점 더 중요해지고 있다. 이 새로운 기술은 부산물로 온실 가스를 생산하는데 기여하는 석탄, 석유 제품, 및 천연 gas와 같은 현재 에너지 소스에 대한 의존성을 제거하는 유망성을 제공한다. 나아가, 정적인 응용과 동적인 응용에서 에너지를 저장하는 능력이 새로운 에너지 소스의 성공에 결정적이어서, 모든 사이즈의 진보된 배터리에 대한 수요를 급격히 증가시킬 수 있을 것 같다. 특별히 대부분의 응용을 위한 배터리에서, 배터리의 기본 비용을 낮추는 것이 이들 응용을 도입하고 전체적으로 성공하는데 핵심인 것일 수 있다.

[0004] 그러나 종래의 배터리는 한계를 가지고 있다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리 및 다른 배터리는 일반적으로 액체 전해질을 사용하여 사람과 환경에 위험하고 발화되거나 또는 폭발될 수 있다. 액체 전해질 배터리는 강철 또는 다른 강한 패키징 물질 내에 기밀 밀봉되는데 이는 패키징된 배터리의 중량과 부피를 증가시킨다. 종래의 액체 전해질은 전극/전해질 경계면에서 고체 경계면 층이 형성되어 종국적으로 배터리가 동작하지 않게 한다. 종래의 리튬 이온 배터리는 또한 느린 충전 시간을 나타내고, 배터리 내 화학적 반응이 완료되면 부식과 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 것으로 인해 재충전가능성이 제한되기 때문에 제한된 재충전 횟수를 나타낸다. 또한 새로운 산업 응용에서는 종종 4.8 볼트 이상의 전압이 요구되지만, 액체 전해질은 약 4.2 볼트에서 항복(break down)하기 시작하여 최대 에너지 밀도를 제한한다. 종래의 리튬 이온 배터리는, 이온 흐름을 허용하지만 전자 흐름을 차단하는 액체 전해질 설퍼레이터, 하우스의 압력을 완화하는 벤트, 및 나아가, 잠재적으로 위험한 과전류와 과온도를 최소화하는 안전 회로를 요구한다.

[0005] 전기를 전도하는데 OH^- 이온을 수송하는데 의존하는 알칼리 배터리(alkaline battery)에 있어서, 전해질은 특정 점에서 이온(예를 들어, Zn/MnO_2 배터리의 방전 동안 아연산염 이온(zincate ion))으로 포화되어서, 종국적으로 애노드에서 물이 결빙된다. 재충전가능한 알칼리 배터리에서, 이 반응은 충전 동안 역전된다. 그러나 동일한 이온들이 형성되어 전해질을 포화시키면 방전을 방해할 수 있다. 캐소드 반응은 OH^- 이온을 방출한다. 그러나 가용성의 낮은 원자의 화학종(soluble low valent species)(예를 들어, Zn/MnO_2 배터리의 방전 동안 Mn 화학종)이 형성되면 활성 물질을 이용하는데 악영향을 미칠 수 있다. MnO_2 가 이론적으로 616 mAh/g의 이론적인 용량으로 2-전자 환원(2-electron reduction)을 받을 수 있으나, 실제로 이론적인 2-전자 방전에 근접한 비용량(specific capacity)은 입증되지 않았다. 비활성 상(inactive phase)이 형성되고 가용성 제품(soluble product)이 외부로 확산되어 결정질 구조가 재배열되면 캐소드 용량이 제한된다.

[0006] US 특허 7,972,726은 5가(pentavalent)의 비스무스 금속 산화물을 사용하여 알칼리 셀의 전반적인 방전 성능을 개선하는 것을 기술한다. 10% AgBiO_3 과 90% 전해 MnO_2 를 포함하는 캐소드는 100% MnO_2 에 대해 287 mAh/g이고 100% AgBiO_3 에 대해 200 mAh/g인 것에 비해 10 mA/g 방전율(discharge rate)에서 0.8V 차단(cut-off)까지 351 mAh/g을 전달하는 것으로 제시되었다. 351 mAh/g 비용량은 MnO_2 의 1.13 전자 방전에 대응하고, 실제 사용가능한 방전율과 전압 범위에서 전달된 가장 높은 비용량을 나타낸다. US 5,156,934와 US 5,660,953에 개시된 비스무스 - 또는 납-변성된 MnO_2 물질은, 많은 사이클 동안 이론적인 2-전자 방전 용량의 약 80%를 전달할 수 있는 것으로 주장되었다. 이것은 문헌 [Y. F. Yao, N. Gupta, H.S. Wroblowa, J. Electroanal. Chem., 223 (1987), 107; H.S. Wroblowa, N. Gupta, J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 93; D.Y. Qu, L. Bai, C.G. Castledine, B.E. Conway, J. Electroanal. Chem., 365 (1994), 247]에서 비스무스 또는 납 양이온이 방전 동안 MnO_2 의 결정질 구조를 안정화시키거나 및/또는 가용성 Mn^{2+} 화학종을 포함하는 이질적 메커니즘(heterogeneous mechanism)을 통해 2-전자 환원을 진행할 수 있는 것으로 이론화되었다. 상기 Mn^{2+} 화학종을 포함하는 것은 높은 MnO_2 이용율과 가역성을 달성하는데 핵심인 것으로 보인다. US 5,156,934와 US 5,660,953에 따른 높은 탄소 함량(30-70% 이상)의 캐소드에서, 그 결과로 형성된 매우 다공성 구조물은 가용성 화학종을 흡수할 수 있었다. 그러나, 이 캐소드를 사용하는 전체 셀이 형성되었다거나 또는 이것이 Zn 애노드를 사용하여 동작하였다는 것을 암시하는 데이터는 전혀 없다.

[0007] 따라서, 1) 전해질을 포화시킬 수도 있는 이온이 용해되는 것을 방지하고 2) 낮은 원자의 화학종이 용해되는 것과 수송되는 것을 방지하는 폴리머 전해질은 알칼리 배터리의 이용율과 재충전가능성을 개선시킬 수 있다. 나아가, 이것은 [M. Minakshi, P.Singh, J. Solid State Electrochem, 16 (2012), 1487]에서 Li 삽입이 환원시 MnO_2 구조물을 안정화시킬 수 있고 재충전을 가능하게 하는 것으로 제안되었다. Li^+ 이온과 OH^- 이온을 전도하도

록 설계된 폴리머는 양성자 또는 리튬을 삽입하기 위하여 MnO_2 방전 메커니즘을 튜닝하는 가능성을 열어서, 라이프 사이클을 개선시키는 추가적인 도구로 기능할 수 있다.

[0008] 나아가, 많은 진보된 응용을 위한 배터리 기술은 리튬 이온(Li-이온)이지만, 휴대용 디바이스를 위한 볼륨(volume)(Wh/L)과, 전기 차량 및 다른 대규모 응용을 위한 중량(Wh/kg) 면에서 더 높은 에너지 밀도에 대한 수요가 증가하여, Li-이온 셀의 현재 성능을 훨씬 넘는 기술에까지 접근할 필요성이 제시되었다. 이러한 것에 하나의 유망한 기술은 Li/황 배터리이다. 황 기반 캐소드는 현재 Li-이온 금속 산화물 캐소드 물질보다 $\sim 10\times$ 더 우수한 높은 이론적인 에너지 밀도(1672 mAh/g)인 것으로 인해 매력적이다. 또한 LiCoO_2 와 같은 많은 현재 Li-이온 배터리 물질과 달리, 황은 매우 풍부하고, 저비용이고, 환경 친화적인 물질인 것으로 인해 매우 흥미롭다.

[0009] 최근에, Li/황 배터리에 대해 많은 조사 활동이 있어서, 재충전가능한 Li/황 셀의 용량과 사이클 수명이 진보되었다. 이들 활동은 모두 다황화물 셔틀(polysulfide shuttle)을 환원시켜서 셀 성능을 개선시키는 것을 목표로 하고, 캐소드, 애노드, 전해질 및 세퍼레이터를 변형하는 것을 포함하였다. 이 조사를 황 캐소드에 응용하는 것은 2개의 주된 영역, 즉: 1) 황과 가용성 리튬 처리된 제품을 둘러싸고 포함하도록 설계된 물질을 사용하는 것, 예를 들어 미국 특허 출원 2013/0065128 참조, 및 2) 황과 반응하여 "황화된(sulfurized)" 복합 캐소드 물질을 생성하는 전도성 폴리머를 사용하는 것에 집중하였다. "황화된-폴리머"의 실시예는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)(PAN)과 황을 고온에 노출한 것으로부터 나오는 반응 제품을 포함한다[Jeddi, K., et. al. J. Power Sources 2014, 245, 656-662 및 Li, L. et. al. J. Power Sources 2014, 252, 107-112 참조]. 황 캐소드에 사용되는 다른 전도성 폴리머계는 폴리비닐피리돈(PVP)[Zheng, G., et. al. Nano Lett. 2013, 13, 1265-1270 참조]과 폴리피롤(PY)[Ma, G., et. al. J. Power Sources 2014, 254, 353-359 참조]을 포함한다. 이들 방법은 다황화물 셔틀 메커니즘을 제한하여 여러 성공을 충족하였으나, 이들 방법은 모두 값비싼 물질을 사용하는 것에 의존하여 대규모 제조에는 잘 맞지 않는다.

발명의 내용

[0010] 실온에서 및 넓은 온도 범위에 걸쳐 매우 높은 이온 확산도(diffusivity)와 전도율(conductivity)을 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 제공된다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 알칼리 배터리를 위한 고체 전해질로 사용가능하고 또한 알칼리 배터리를 위한 전극을 만드는 성분으로 사용가능하다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 배터리 응용으로 제한되지 않으나 알칼리 연료 전지, 수퍼커패시터, 전기변색 디바이스, 센서 등과 같은 다른 여러 목적에 폭넓게 응용될 수 있다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 불연성이고 자기 소화성(self-extinguish)이 있어서, 가연성이 있을 수 있는 응용에 특히 매력적이다. 나아가 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 기계적으로 강하고, 이 기술 분야에 알려진 대량 폴리머 처리 기술 및 장비를 사용하여 제조될 수 있다.

[0011] 본 발명의 하나의 양상에서, 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 알칼리 배터리에서 OH^- 이온을 전달하는 전해질로 기능한다. 상기 알칼리 배터리는 Zn/MnO_2 , Zn/Ni , Fe/Ni , Zn/공기 , $\text{Ni/금속 수소화물(metal hydride)}$, 산화은(silver oxide), 금속/공기, 및 이 기술 분야에 알려진 다른 것을 포함하지만 이들로 제한되지 않은 여러 배터리 화학물질(battery chemistries)을 포함할 수 있다. 상기 아연/망간 산화물(Zn/MnO_2) 화학물질은 소비자 알칼리 배터리에 가장 널리 사용된다.

[0012] 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 리튬 이온 배터리를 위한 이온 전도성 고체 폴리머 전해질은 2013년 4월 11일에 출원되고 본 발명과 동일한 양수인에 양도된 공동 계류 중인 미국 특허 출원 13/861,170에 개시된다.

[0013] 본 발명의 다른 양상에서, 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 사용하여 알칼리 배터리의 캐소드, 전해질 및 애노드를 형성한다. 상기 배터리의 3개의 층은 고체이어서 공압출되어 배터리 구조물을 효율적으로 형성할 수 있다. 상기 개별 층들은 대안적으로 또한 또는 개별적으로 압출되거나 또는 다른 방식으로 함께 형성되고 층상화되어 배터리 구조물을 형성할 수 있다.

[0014] 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 베이스 폴리머(base polymer), 도펀트(dopant), 및 이온 소스(ion source)를 포함하는 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 상기 도펀트는 전자 도너(electron donor), 전자 수용체(electron acceptor) 또는 산화제를 포함한다. OH^- 화학물질을 갖는 배터리의 일 실시예에서, 상기 베이스 폴리

머는 폴리페닐렌 황화물(polyphenylene sulfide), PEEK로도 알려진 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone), 또는 액정 폴리머일 수 있다. 이 실시예에서, 상기 도펀트는, 비-제한적인 실시예에서, 2,3,디클로로(dicloro)-5,6-디시아노(dicyano)-1,4-벤조퀴논(benzoquinone), TCNE, 황 삼산화물(sulfur trioxide) 또는 클로르아닐(chloranil)과 같은 전자 수용체이다. 전자 수용체로 작용하거나 또는 전자를 수용할 수 있는 관능기(functional group)를 포함하는 다른 도펀트를 사용할 수 있다. 상기 이온 소스를 포함하는 화합물은 히드록실 이온(hydroxyl ion)을 포함하는 화합물을 포함하거나, 또는 이 히드록실 이온을 포함하는 화합물로 화학적으로 변환가능한 물질, 예를 들어, 그 수산화물(hydroxide), 산화물, 염 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되지 않고, 보다 구체적으로 Li_2O , Na_2O , MgO , CaO , ZnO , LiOH , KOH , NaOH , CaCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 , LiTFSI(리튬 비스-트리플루오로메탄술폰이미드(lithium bis-trifluoromethanesulfonimide)), LiBOB(리튬 비스(옥살산염)붕산염(lithium bis(oxalate)borate)) 또는 상기 2개의 성분들의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.

- [0015] 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 약 172.5 ppm, 143.6 ppm, 127.7 ppm, 및 115.3 ppm에서 탄소 13 NMR (500 MHz에서 검출) 화학적 시프트 피크(shift peak)를 나타낸다. 전자 수용체를 유사한 탄소 13 NMR로 스캔하면, 약 172.5 ppm, 143.6 ppm, 127.7 ppm, 및 115.3 ppm에서 화학적 시프트 피크에 더하여, 약 195 ppm과 107.6 ppm에서 화학적 시프트 피크를 볼 수 있다. 다시 말해, 상기 베이스 폴리머와 상기 전자 수용체 사이의 반응은 약 195 ppm과 107.6 ppm에서 화학적 시프트 피크를 제거하는 것으로 보인다. 나아가, 상기 이온 전도성 고체 폴리머의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 (방향족 탄소에 의해 지배되는) 주된 피크가 상기 베이스 폴리머로부터 상기 이온 전도성 고체 폴리머로 이동해 간다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머에서 지배적인 피크(dominant peak)의 화학적 시프트는 상기 베이스 폴리머에서 지배적인 피크의 화학적 시프트보다 더 크다.
- [0016] 상기 물질은 적어도 30%이거나 또는 약 30%를 초과하는 결정화 지수(crystallinity index)를 가진다.
- [0017] 상기 이온 소스를 포함하는 화합물은 10 중량% 내지 60 중량% 의 범위에 있다.
- [0018] 상기 도펀트의 몰비(molar ratio)는 약 1 내지 16의 범위에 있다.
- [0019] 상기 물질은 20 °C 내지 26 °C의 실온에서 적어도 1×10^{-4} S/cm의 이온 전도율을 가진다.
- [0020] 상기 물질은 5-100 MPa의 범위의 인장 강도(tensile strength), 0.5-3.0 GPa의 범위의 탄성 계수(Modulus of Elasticity), 및 0.5-30%의 범위의 신장율(Elongation)을 가진다.
- [0021] 상기 물질은 20 °C 내지 26 °C의 실온에서 10^{-11} cm²/S를 초과하는 OH^- 확산도를 가진다.
- [0022] 상기 OH^- 화합물질을 갖는 배터리는 재충전가능하거나 또는 비-재충전가능할 수 있다.
- [0023] 또 다른 양상에서, 본 발명은, 애노드; 캐소드; 및 전해질을 포함하는 재충전가능한 알칼리 배터리를 제공하고; 애노드, 상기 캐소드와 상기 전해질 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다.
- [0024] 상기 배터리의 일 실시예에서, 상기 배터리는 애노드; 캐소드를 포함하고; 상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다. 상기 배터리는 재충전가능한 배터리이거나 또는 제1차 배터리일 수 있다. 상기 배터리는 전해질을 더 포함하고, 상기 전해질은 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함할 수 있다. 상기 배터리는 대안적으로 또는 추가적으로 전해질을 더 포함할 수 있고, 상기 전해질은 알칼리 일 수 있다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머는 복수의 OH^- 이온을 전도할 수 있고, 20 °C 내지 26 °C의 범위의 온도에서 10^{-11} cm²/sec를 초과하는 OH^- 확산도를 가지기 때문에 이 폴리머는 알칼리 배터리 전극에 사용하기에 특히 매우 적합하다.
- [0025] 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 베이스 폴리머, 전자 수용체, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 반응물 제품(reactant product)으로 형성된다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 상기 애노드 또는 캐소드에서 전해질로 사용될 수 있다. 배터리에 사용되는 경우 상기 배터리의 캐소드는 철산염(ferrate), 산화철(iron oxide), 산화제이구리(cuprous oxide), 요오드산염(iodate), 산화제이구리(cupric oxide), 산화수은(mercuric oxide), 산화코발트(cobaltic oxide), 산화망간(manganese oxide), 이산화납(lead oxide), 산화은(silver oxide), 산소, 옥시수산화니켈(nikel oxyhydroxide), 이산화니켈(nikel dioxide), 과산화은(silver peroxide), 과망간산염(permanganate), 브롬산염(bromate), 은 바나듐 산화물(silver vanadium oxide), 탄소 모노플루오르화물(carbon monofluoride), 이황화철(iron disulfide), 요오드, 산화바나듐(vanadium oxide), 황화구리(copper sulfide), 황 또는 탄소, 및 이들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택된 활성 물질을 포함할

수 있다. 상기 배터리의 애노드는 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 크롬, 철, 니켈, 주석, 납, 수소, 구리, 은, 팔라듐, 수은, 백금 또는 금, 및 이들의 조합, 및 이들의 합금 물질을 포함하는 그룹으로부터 선택된 활성 물질을 포함할 수 있다.

[0026] 알칼리 배터리에서 상기 캐소드는 망간 이산화물을 포함하고, 상기 애노드는 아연을 포함한다. 상기 망간 이산화물은 β - MnO_2 (연망간광(pyrolusite)), 램스델라이트(ramsdellite), γ - MnO_2 , ε - MnO_2 , λ - MnO_2 , 전해 망간 이산화물(EMD), 및 화학적 망간 이산화물(CMD), 및 상기 형태들의 조합의 형태를 취할 수 있다. 나아가, 상기 애노드와 캐소드 중 적어도 하나는 활성 물질의 입자를 포함할 수 있고, 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 상기 활성 물질들 중 적어도 하나의 입자 또는 상기 활성 물질 전체를 캡슐화할 수 있다. 이러한 캐소드는 400 mAh/g, 450mAh/g, 및 500mAh/g를 초과하는 비용량을 나타내었다.

[0027] 상기 배터리는 대안적으로 상기 애노드 또는 캐소드에서 전기 전도성 첨가제 및/또는 기능성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 전기 전도성 첨가제는 카본 블랙, 천연 흑연(graphite), 합성 흑연, 그래핀(graphene), 전도성 폴리머, 금속 입자, 및 상기 성분들 중 적어도 2개의 성분들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 기능성 첨가제는 비스무스, ZnO , MgO , CaO , SnO_2 , Na_2SnO_3 , 및 ZnSO_4 를 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0028] 상기 배터리 전극(애노드 또는 캐소드)은 사출 성형, 튜브 압출, 및 압축 몰딩과 같은 공정에 의해 형성될 수 있는 복합 구조물(composite structure)일 수 있다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 제조하는 일 실시예에서 상기 베이스 폴리머는 이온 소스의 존재에서 산화에 의해 도핑된다. 상기 이온 소스는, 적어도 하나의 히드록실기(hydroxyl group)를 포함하는 화합물이거나, 또는 적어도 하나의 히드록실기를 포함하는 화합물로 변환 가능한 화합물이거나, 또는 대안적으로 LiOH , Li_2O 또는 이 2개의 성분들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 화합물이다. 상기 베이스 폴리머는 액정 폴리머, 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 및 폴리페닐렌 황화물(PPS), 또는 30%를 초과하는 결정화 지수를 갖는 반-결정질 폴리머, 및 이들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 상기 이온 소스의 존재에서 상기 베이스 폴리머와 반응하는 상기 전자 수용체는 2,3,디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논, TCNE, 황 삼산화물 또는 클로로아닐, 및 이들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 방법은 추가적으로 추가적인 반응을 위해 가열 단계를 더 포함할 수 있다. 전기화학적으로 활성 물질은 혼합 단계에 추가될 수 있고, 이렇게 추가된 경우 상기 반응된 이온 전도성 폴리머에 의해 캡슐화된다. MnO_2 캐소드, 아연 애노드, 및 알칼리 전해질을 갖는 배터리에서, 상기 알칼리 배터리는, 1 V를 초과하고 5 내지 95%의 방전 깊이에서 0.3V 미만의 전압 강하를 가지는 편평한 방전 곡선(flat discharge curve)을 특징으로 한다.

[0029] 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 전기적으로 비-전도성이고 이온 전도성이기 때문에 세퍼레이터 막(separator film)으로도 사용될 수 있다. 그리하여 막으로 구조되거나 다른 방식으로 형성된 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드와 캐소드 사이에 위치한 세퍼레이터로 사용될 수 있다. 나아가, 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 전극 위에 코팅되어 세퍼레이터로 기능하거나 또는 대안적으로 수성 전해질(aqueous electrolyte)과 같은 다른 배터리 성분으로부터 전극 또는 전극 성분을 분리(isolate)할 수 있다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 의해 나머지 배터리 성분으로부터 물리적으로 분할되었든지 그리고 전기적으로 분리되었든지 상관없이 분리된 성분들 사이에 이온 전달이 가능하다. 상기 물질은 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 작은 입자들이 응집되거나 또는 구조된 응집물을 더 포함할 수 있다. 이 응집은 임의의 형상을 취할 수 있으나 설계된 표면적을 소유하면서 설계된 다공성(engineered porosity)을 포함할 수 있다. 소수성 물질(hydrophobic material)과 같은 충전제(filler)를 이 물질에 혼합하여 낮은 유효 수성 다공성(aqueous porosity)과 같은 바람직한 물리적 특성을 제공할 수 있다. 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 촉매를 추가하여 금속/공기 배터리의 공기 전극에 요구되는 촉매 반응과 이온 전도율의 조합을 구현할 수 있다. 따라서 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 낮거나 또는 매우 높은 표면적 및/또는 낮거나 또는 매우 높은 다공성을 포함할 수 있다. 환형과 같은 형상 및 다른 몰딩가능한 형상은 본 발명에 의해 구현되는 상기 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 이온 전도율을 갖는 원하는 물리적 특성들을 가지게 설계될 수 있다.

[0030] 일 양상에 따르면, 전기화학 셀은 그의 애노드 또는 캐소드 또는 둘 다에 사용되는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다.

[0031] 일 양상에 있어서, 전기화학 셀은 전기화학 반응을 통해 전기적 에너지를 생성하며; 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 이온 전도(ionically conduct)할 수 있으며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질

은 상기 전기화학 반응하는 동안에 히드록실 이온을 전도할 수 있다.

[0032] 전기화학 셀의 추가 양상은 다음 중 하나 이상을 개별적 또는 조합하여 포함할 수 있다:

[0033] 캐소드는 전기화학 반응하는 동안에 히드록실 이온을 생성할 수 있다.

[0034] 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 약 30% 이상 또는 초과 of 결정화 지수를 가지며,

[0035] 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 적어도 하나의 히드록실 이온을 포함하고 20℃ 내지 26℃ 범위의 온도에서 10^{-11} 보다 큰 OH⁻ 확산도를 가지며,

[0036] 캐소드는 전기화학 반응하는 동안 히드록실 이온을 생성하는 활성 물질을 포함한다.

[0037] 애노드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하고 애노드 전기화학 활성 물질을 추가로 포함하며, 이온 전도성 고체 폴리머 물질 및 애노드 전기화학 활성 물질은 혼합되며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 애노드 전기화학 활성 물질로 이온 전도할 수 있다.

[0038] 캐소드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하고 캐소드 전기화학 활성 물질을 추가로 포함하며, 이온 전도성 고체 폴리머 물질 및 캐소드 전기화학 활성 물질은 혼합되며, 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 히드록실 이온을 캐소드 전기화학 활성 물질로 이온 전도할 수 있다.

[0039] 적어도 일부의 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드 전기화학 활성 물질과 접한다.

[0040] 적어도 일부의 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 캐소드 전기화학 활성 물질과 접한다.

[0041] 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 셀은 308mAh/g보다 큰 이산화 망간의 비용량(specific capacity)을 가진다.

[0042] 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드와 캐소드 사이에 삽입되어(interpose) 배치되며 이로 인해 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드와 캐소드 사이에서 히드록실 이온을 전도시킨다.

[0043] 캐소드는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며, 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 양은 캐소드의 1 내지 40 중량 퍼센트의 범위에 있다.

[0044] 셀은 충전식이며, 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 이산화 망간의 양은 캐소드의 20 내지 90 중량 퍼센트의 범위에 있다.

[0045] 셀은 1차 전지(primary)이며, 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 이산화 망간의 양은 캐소드의 50 내지 95 중량 퍼센트의 범위 내에 있다.

[0046] 셀은 액체 전해질을 더 포함하며, 액체 전해질은 히드록실 이온을 포함한다.

[0047] 애노드 및 캐소드는 모두 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하며, 셀은 고체 상태이고 임의의 액체 전해질을 함유하지 않으며 이로 인해 셀의 이온 전도성은 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 통해 가능해진다.

[0048] 애노드는 아연을 포함하며, 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 셀은 1차 전지이다.

[0049] 애노드는 아연을 포함하며, 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 셀은 2차 전지(secondary)이다.

[0050] 애노드는 알루미늄을 포함하며, 캐소드는 이산화 망간을 포함하며, 셀은 1차 전지이다.

[0051] 애노드는 아연을 포함하며, 캐소드는 산소에 단순히 노출되거나 유체적으로 연결되며 이로 인해 산소는 캐소드 전기화학 활성 물질로 기능한다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 결정질 폴리머를 위한 최종 식을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 2는 반-결정질 폴리머의 동적 스캔 열량계 곡선을 예시적으로 도시하는 도면이다.;

도 3은 본 발명에 사용하기 위해 조사된 제제(formulation)를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 4는 비정질 폴리머와 결정질 폴리머의 개략도이다;

도 5는 본 발명에 사용되는 일반적인 전자 수용체 도펀트로서 2,3-디시아노-5,6- 디클로로디시아노퀴논(DDQ)의

화학식을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 6은 액체 전해질과 폴리에틸렌 산화물 리튬 염 화합물과 비교하여 본 발명에 따른 이온 전도성 폴리머의 전도율을 예시적으로 도시하는 그래프이다;

도 7은 본 발명에 따른 이온 전도성 막의 기계적인 특성을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 8은 본 발명에 따른 고체 전해질 폴리머의 가능한 전도 메커니즘을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 9는 본 발명에 따른 폴리머에서 수행되는 UL94 가연성 테스트(flammability test)를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 10은 본 발명에 따른 이온 전도성 폴리머 대(versus) 리튬 금속의 볼트 대 전류의 곡선을 예시적으로 도시하는 그래프이다;

도 11은 본 발명에 따른 압출된 이온 전도성 전해질과 전극 성분을 예시적으로 도시하는 개략도이다;

도 12는 전극과 전해질을 함께 접합한 본 발명에 따른 고체 상태 배터리를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 13은 새로운 가요성 형태를 가지는 본 발명에 따른 최종 고체 상태 배터리를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 14는 압출된 폴리머를 사용하여 고체 상태 배터리를 제조하는 단계를 포함하는 본 발명의 방법을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 15는 본 발명에 따른 압출 공정을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 16은 본 발명에 따른 일 실시예를 예시적으로 개략적으로 도시하는 도면이다;

도 17은 본 발명의 3개의 층을 가지는 알칼리 배터리를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 18은 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드를 압출하는 공정 단계와 표준 Li-이온 캐소드를 제조하는 공정 단계를 예시적으로 비교하여 도시하는 도면이다;

도 19는 본 발명의 고체 폴리머 전해질에서 실온에서 OH^- 확산도를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 20은 본 발명의 고체 폴리머 전해질에서 실온에서 리튬 확산도를 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 21은 0.5 mA/cm^2 방전율에서 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 2에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 22는 C/9 방전율(35 mA/g)에서 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 3에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 23은 실시예 4에 따른 본 발명의 셀에서 사이클 수의 함수로서 MnO_2 의 비용량을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 24는 테스트 시간의 함수로서 실시예 5에 따른 본 발명의 코인 셀(coin cell)의 방전 곡선을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 25는 테스트 시간의 함수로서 실시예 6에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 26은 방전 용량의 함수로서 실시예 7에 따른 본 발명의 코인 셀의 방전 곡선을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 27은 ZnSO_4 전해질에서 본 발명의 애노드(곡선 A)와 대조 Al 호일(곡선 B)을 1 mV/s 에서 동적 전위로 스캔한 것을 예시적으로 도시하는 도면이다(여기서 Zn 호일은 대향 전극으로 사용되었다);

도 28은 여러 일정한 전류 방전율 하에서 듀라셀 쿠퍼톱 AA 셀(Duracell Coppertop AA cell)의 비용량을 도시하는 도면이다;

도 29는 종래 기술에 따른 10 mA/g 방전율에서 알칼리 버튼 셀(alkaline button cell)에 대한 방전 곡선을 도시하는 도면이다;

도 30은 MnO_2 의 비용량의 함수로서 35 mA/g의 일정한 전류 방전에서 실시예 12에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 31은 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 13에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 32는 듀라셀 쿠퍼톱 셀에 비해 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 14에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 33은 듀라셀 쿠퍼톱 셀에 비해 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 15에 따른 본 발명의 셀의 전압 프로파일을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 34는 본 발명의 Li/이온 전도성 폴리머-황 셀의 제1 방전 전압 곡선을 예시적으로 도시하는 도면이다;

도 35는 본 발명의 Li/이온 전도성 폴리머-황 셀의 사이클 수의 함수로서 방전 용량 곡선을 예시적으로 도시하는 그래프이다;

도 36은 본 발명의 Li/이온 전도성 폴리머-황과 문헌 실시예 Li/황-CMK-3에 대한 제1 방전을 예시적으로 비교하는 도면이다;

도 37은 종래 기술의 Li/황-폴리(피리디노피리딘)(sulfur-poly(pyridinopyridine)) 셀에 대한 충전/방전 전압 곡선을 도시하는 도면이다;

도 38은 코인 셀의 속도 프로파일을 도시하는 도면이다;

도 39는 셀 에너지 밀도에 대한 캐소드 용량을 도시하는 도면이다;

도 40은 방전 전류에 대한 코인 셀 방전 용량을 도시하는 도면이다;

도 41은 하나의 셀 실시예에 대한 시간에 따른 전압을 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 본 출원은 2014년 12월 3일에 출원된 미국 출원 번호 14/559,430의 일부계속출원(continuation-in-part)이다. 2016년 5월 27일에 출원된 미국 가출원 번호 62/342,432가 모든 목적을 위해 본 명세서에 병합된다.
- [0054] 본 발명은 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다. 상기 폴리머 물질은 실온을 포함하는 넓은 온도 범위에 걸쳐 이온 전도성을 가지고 있다. 원자 위치(atomic site)의 높은 밀도로부터 이온 "호핑(ion hopping)"이 일어나는 것으로 믿어진다. 따라서, 폴리머 물질은 이온을 공급하는 수단으로 기능할 수 있고 상당한 물질 강도를 가진다.
- [0055] 본 출원에서, "폴리머"라는 용어는 결정질 또는 반-결정질 구조를 가지는 폴리머를 말한다. 일부 응용에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 자기 자신 위에 폴딩(folded)될 수 있는 형상으로 몰딩될 수 있어서 응용에 따라 새로운 물리적 형태(format)를 허용할 수 있다. 베이스 폴리머는 원하는 응용과 관련된 조성물의 원하는 특성에 따라 선택된다.
- [0056] 본 출원에서, "도펀트"라는 용어는 전자 수용체 또는 산화제 또는 전자 도너를 말한다. 도펀트는 원하는 응용과 관련된 조성물의 원하는 특성에 따라 선택된다.
- [0057] 유사하게, 이온 소스를 포함하는 화합물은 원하는 응용과 관련된 조성물의 원하는 특성에 따라 선택된다.
- [0058] I. Li^+ 화합물질
- [0059] 하나의 양상에서, 본 발명은 리튬 이온 배터리에서 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질에 관한 것이다.
- [0060] 이 양상에서, 베이스 폴리머는 30% 내지 100%, 바람직하게는 50% 초과 내지 100%의 결정화 값(crystallinity value)을 가지는 것을 특징으로 한다. 베이스 폴리머는 80 °C를 초과하는, 바람직하게는 120 °C를 초과하는, 보다 바람직하게는 150 °C를 초과하는, 가장 바람직하게는 200 °C를 초과하는 유리 전이 온도를 가진다. 베이스 폴리머는 250 °C를 초과하는, 바람직하게는 280 °C를 초과하는, 보다 바람직하게는 320 °C를 초과하는 용융 온

도를 가진다. 본 발명의 베이스 폴리머의 모노머 단위(monomeric unit)의 분자량은 100-200 gm/mol 범위에 있고 200 gm/mol을 초과할 수 있다. 도 1은 예시적인 베이스 폴리머의 분자 구조를 도시하고, 여기서 베이스 폴리머의 모노머 단위는 108.16 g/mol의 분자량을 가진다. 도 2는 예시적인 반-결정질 베이스 폴리머의 동적 스캔 열량계 곡선을 예시적으로 도시한다. 도 3은 본 발명의 이 양상에서 DDQ가 도펀트인 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 위한 예시적인 제제를 도시한다. 베이스 폴리머에 사용될 수 있는 일반적인 물질은 액정 폴리머, 및 PPS로도 알려진 폴리페닐렌 황화물, 또는 30%를 초과하는, 바람직하게는 50%를 초과하는 결정화 지수를 갖는 임의의 반-결정질 폴리머를 포함한다. 일 실시예에서, 본 발명은 일반적으로 30%를 초과하는 결정화 값을 가지고, 200 °C를 초과하는 유리 전이 온도를 가지고, 250 °C를 초과하는 용융 온도를 가지는, 도 4에 예시적으로 도시된 "결정질 또는 반-결정질 폴리머"를 사용한다.

[0061] 이 양상에서, 도펀트는, 비-제한적인 실시예에서, DDQ로도 알려진 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논($C_8Cl_2N_2O_2$), TCNE로도 알려진 테트라시아노에틸렌(tetracyanoethylene)(C_6N_4), 및 황 삼산화물(SO_3)과 같은 전자 수용체이다. 바람직한 도펀트는 DDQ이다. 도 5는 이 바람직한 도펀트의 화학식을 제공한다. 전자 수용체의 목적은 2가지(two-fold)인데, 수송 이동을 위해 이온을 방출하는 것과, 폴리머 내에 극성 사이트를 고밀도로 형성하여 이온 전도를 허용하는 것으로 고려된다. 전자 수용체는 초기 구성성분(ingredient)과 "미리-혼합"되고, 후처리 없이 압출될 수 있고, 또는 대안적으로, 물질을 형성한 후, 증기 도핑과 같은 도핑 절차를 사용하여 조성물에 전자 수용체를 추가할 수 있다.

[0062] 본 발명의 이 양상에서 사용되는 이온 소스를 포함하는 일반적인 화합물은 Li_2O , $LiOH$, ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다. 안정적인 형태에 있는 적절한 이온을 포함하는 화합물은 고체 폴리머 전해막을 형성한 후 변성될 수 있다.

[0063] 탄소 입자 나노튜브 등과 같은 다른 첨가제를 이온 전도성 고체 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질에 추가하여 전기 전도율 또는 전류 밀도를 더 개선시킬 수 있다.

[0064] 신규한 고체 폴리머 전해질은 중량 있고 볼륨 있는 금속 기밀 패키징과 보호 회로의 요구를 제거하는 것에 의해 더 가벼운 중량과 훨씬 더 안전한 아키텍처를 가능하게 한다. 고체 폴리머 전해질을 포함하는 신규한 고체 폴리머 배터리는 동일한 용량의 액체 전해질 배터리보다 더 작은 사이즈, 더 가벼운 중량, 및 더 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다. 신규한 고체 폴리머 배터리는 전해질 물질이 불연성이기 때문에 덜 복잡한 제조 공정, 더 낮은 비용, 및 감소된 안전 위험의 이익을 가지고 있다. 신규한 고체 폴리머 배터리는 4.2 볼트를 초과하는 셀 전압을 구현할 수 있고, 더 높은 전압과 더 낮은 전압에 안정적이다. 신규한 고체 폴리머 전해질은 압출(및 공압출), 몰딩, 및 다른 기술에 의해 여러 형상으로 형성될 수 있어 배터리에 상이한 형상 팩터(form factor)를 제공할 수 있다. 특정 형상은 전력이 공급되는 디바이스 또는 장비에서 여러 형성의 인클로저에 끼워지도록 만들어질 수 있다. 나아가, 신규한 고체 폴리머 배터리는, 전해질과 전극 사이에 액체 전해질 배터리에서와 같은 세퍼레이터를 요구하지 않는다. 신규한 고체 폴리머 배터리의 중량은 유사한 용량을 가지는 종래의 구조의 배터리보다 상당히 더 적다. 일부 실시예에서, 신규한 고체 폴리머 배터리의 중량은 종래의 배터리의 중량의 절반 미만일 수 있다.

[0065] 본 발명의 또 다른 양상에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질은 이온 전도성 폴리머 막의 형태이다. 전극 물질은 이온 전도성 폴리머 막의 각 표면에 직접 적용되고, 호일 충전 콜렉터 또는 단자는 각 전극 표면 위에 적용된다. 가벼운 중량의 보호 폴리머 덮개를 이 단자 위에 적용하여 막 기반 구조물을 완성할 수 있다. 막 기반 구조물은, 가요성이어서 설치 요구조건에 맞게 의도된 형상으로 롤링(rolled)되거나 폴딩될 수 있는 박막 배터리를 형성한다.

[0066] 본 발명의 더 다른 양상에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질은 이온 전도성 폴리머 중공 모노필라멘트(hollow monofilament)의 형태이다. 전극 물질과 충전 콜렉터는 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 각 표면에 직접 적용(공압출)되고, 단자는 각 전극 표면에 적용된다. 가벼운 중량의 보호 폴리머 덮개를 이 단자 위에 적용하여 구조물을 완성할 수 있다. 구조물은, 얇고, 가요성이어서, 매우 작은 응용을 포함하는 설치 요구조건에 맞게 의도된 형상으로 감길 수 있는 배터리를 형성한다.

[0067] 본 발명의 더 다른 양상에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질은 원하는 몰딩 형상을 구비한다. 애노드 및 캐소드 전극 물질을 고체 폴리머 전해질의 각 대향하는 표면들 상에 배치하여 셀 유닛(cell unit)을 형성할 수 있다. 전기 단자를 각 셀 유닛의 애노드 전극과 캐소드 전극 위에 제공하여 다른 셀 유닛과 상호 연결시켜 다중 셀 배터리를 제공하거나 또는 이용 디바이스에 연결할 수 있다.

- [0068] 배터리에 관한 본 발명의 양상에서, 전극 물질(캐소드와 애노드)은 신규한 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 형태와 결합되어 2개의 전극들 사이에 이온 움직임을 더 개선할 수 있다. 이것은 종래의 액체 전해질이 종래 리튬-이온 배터리의 각 전극 물질에 함침되는 것과 유사하다.
- [0069] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 막은 0.0003 인치로부터 그 이상에 이르는 두께로 압출되었다. 막의 표면 이온 전도율은 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자에 알려진 AC-EIS(AC-Electrochemical Impedance spectroscopy)의 표준 테스트를 사용하여 측정되었다. 이온 전도성 고체 폴리머 물질 막의 샘플은 스테인리스 스틸 블록 전극(stainless steel blocking electrode)들 사이에 샌드위치되고 테스트 장비에 놓였다. 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 800 KHz 내지 100 Hz의 범위에서 AC-임피던스를 레코딩하여 전해질의 전도율을 결정하였다. 표면 전도율 측정 결과는 도 6에 도시된다. 본 발명에 따른 이온 전도성 고체 폴리머 물질 막의 전도율(Δ)은 트리플루오로메탄 술포네이트(trifluoromethane sulfonate) PEO(□)의 것과, 셀가드(Celgard) 세퍼레이터를 사용하여 Li 염 용질(salt solute)과 EC:PC를 조합한 용매로 만들어진 액체 전해질(O)의 것과 비교된다. 본 발명에 따른 이온 전도성 고체 폴리머 물질 막의 전도율은 액체 전해질의 전도율을 추종하고, 더 낮은 온도에서 트리플루오로메탄 술포네이트 PEO의 것을 훨씬 초월한다. 나아가, PEO 전해질과 달리, 본 발명의 폴리머 물질의 전도율의 온도 의존성은, 온도에 의해 활성화되는 VTF(Vogel-Tamman-Fulcher) 거동으로 설명되는, 체인 이동도(chain mobility)와 연관된, 유리 전이 온도 이상에서 급격한 증가를 보이지 않는다. 그리하여, 본 발명의 폴리머 물질에서는 이온-전도 메커니즘에 분절 움직임이 있을 것 같지는 않다. 나아가, 이것은 본 발명의 폴리머 물질이 액체 전해질에 유사한 이온 전도율을 가진다는 것을 입증한다.
- [0070] 도 7은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질 막의 기계적인 특성을 도시한다. 국제 인쇄 회로 표준 기구(Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) IPC-TM-650 테스트 방법 매뉴얼 2.4.18.3을 사용하여 이 기계적인 특성을 평가하였다. 도 7의 인장 강도 대 신장 곡선에서, "연성 파괴(ductile failure)" 모드는 이 물질이 매우 강인할 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0071] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 그 폴리머 성능 특성에서 3개의 핵심적인 잇점을 제공하는데, 즉: (1) 이 폴리머 물질은 광범위한 온도 범위를 가진다. 실험실-규모의 테스트에서, 결정질 폴리머는 실온에서 및 넓은 온도 범위에 걸쳐 높은 이온 전도율을 보여주었다. (2) 이 폴리머 물질은 불연성이다. 이 폴리머는 자기 소화성이 있어서, UL-V0 가연성 테스트를 통과한다. 실온에서 동작되는 능력과 불연성 특성은 값비싼 열 관리 시스템을 제거하는 전환적 안전 개선을 입증한다. (3) 이 폴리머 물질은 저비용 대량 제조를 제공한다. 이 폴리머를 전극 위에 스프레이하는 대신에, 이 폴리머 물질은, 플라스틱을 제조하는 산업 표준인 롤-투-롤 공정(roll-to-roll process)을 통해 박막으로 압출될 수 있다. 막이 압출된 후, 이 막을 전극과 전하 콜렉터 물질로 코팅하여 "내부로부터 외부로" 배터리를 형성할 수 있다. 이것은, 기밀 패키징을 요구함이 없이, 얇고, 가요성의 형상 팩터를 가능하게 하여, 저비용으로 차량과 저장 응용에 용이하게 통합될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 이온 수송을 위한 사이트를 더 고밀도로 제공하고 전도성 물질이 예를 들어, 리튬 처리로부터 열이 런어웨이(thermal runaway)하거나 또는 이온 수송 사이트를 손상시킬 위험 없이 더 높은 전압을 유지할 수 있는 새로운 이온 전도 메커니즘을 형성하는 것으로 생각된다. 이 특성에 의해, 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 애노드 물질과 더 높은 전압 캐소드 박막에 응용시 내구성이 있어서, 배터리에 더 높은 에너지 밀도를 생성하여 차량과 정적 저장 응용에 사용될 수 있다. 기계적으로 강인하고, 화학적 저항성과 수분 저항성이 있고, 실온에서 뿐만 아니라, 넓은 온도 범위에 걸쳐 불연성인 이온 전도성 고체 폴리머 물질이 높은 전압을 유지하는 능력이 있는 것에 의해, 오늘날 산업적으로 사용되는 값비싼 열과 안전 메커니즘 없이 고성능 전극들이 통합될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질을 사용하는 배터리는 현재 상업적으로 이용가능한 전해질에 비해 에너지 밀도를 개선시킬 뿐만 아니라, 최소 전도율 저하를 갖는 -40℃ 내지 150℃의 성능 범위를 특징으로 한다. 고체 폴리머 전해질은 6 마이크론의 두께의 폴리머를 생산하는 공정에 의해 압출될 수 있어서, 배치 규모(batch scale)로 상업적인 제조 조건 하에서 박막 형태로 구현할 수 있다. 나아가, 이러한 압출 공정에 의해 고체 폴리머 전해질을 높은 처리량으로 저비용으로 생산하는 제조 라인을 구현할 수 있고, 이 공정은 리튬 및 아연 배터리를 제조하는 것을 포함하여 여러 다양한 생산 라인에 통합될 수 있다. 배터리 비용은 최대 50%만큼 감소될 수 있다.
- [0074] 나아가, 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 배터리에 사용되는 것으로 제한되지 않고, 전해질 물질을 포함하는 임의의 디바이스 또는 조성물에도 사용될 수 있다. 예를 들어, 신규한 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 전기변색 디바이스, 전기화학 센서, 슈퍼커패시터 및 연료 전지에 사용될 수 있다. 도 8은 본 발명의 고체 폴리머 전해질

양상에서 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 가능한 전도 메커니즘을 도시한다. 도핑 공정의 결과 폴리머에 전하 캐리어 착염(charge carrier complex)이 형성된다.

[0075] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질의 가연성은 UL94 화염 테스트를 사용하여 테스트되었다. 폴리머가 UL94-V0 등급이 되기 위해서는, 이 폴리머는 10 초 내에 "자기 소화성"이 있고 '떨어지지 않아야' 한다. 고체 폴리머 전해질은 이 특성에 대해 테스트되었고 이 고체 폴리머 전해질은 2 초에서 자기 소화성이 있고, 떨어지지 않았고, 그리하여 용이하게 V0 등급을 통과한 것으로 결정되었다. 도 9는 그 결과 사진을 도시한다.

[0076] 이온 전도율, 화염 저항성, 고온 거동 특성, 및 우수한 기계적인 특성에 더하여, 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질이 낮은 전위와 높은 전위에서 전기화학적으로 안정적인 것이 바람직하다. 전기화학적 안정성을 위한 전통적인 테스트는 동작 전극 전위가 시간에 대해 선형으로 기울어질 때 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)이다. 이 테스트에서, 폴리머는 리튬 금속 애노드와 블록 스테인리스 스틸 전극 사이에 샌드위치된다. 전압이 인가되고 이 전압은 산화 쪽 안정성에 대해 높은 값(Li에 대해 4 볼트를 초과하는 값)으로 양(positively)으로 스윙프되고, 환원 쪽 안정성에 대해 낮은 값(Li에 대해 0V 미만인 값)으로 음(negatively)으로 스윙프된다. 전류 출력을 측정하면 임의의 상당한 반응이 전극 경계면에서 발생하였는지 여부를 결정할 수 있다. 양의 높은 전위에서 높은 전류 출력이 있으면 이는 산화 반응이 일어나는 것을 의미하고, (많은 금속 산화물과 같은) 이 양의 전위 또는 이 경우 + 전위 이상의 전위에서 캐소드 물질이 동작되는 것은 불안정하다는 것을 암시할 수 있다. 낮은 전위에서 높은 전류 출력이 있으면 이는 환원 반응이 일어나는 것을 의미하고, (금속 Li 또는 리튬 처리된 탄소와 같은) 이 음의 전위 또는 이 음의 전위 이상의 전위에서 애노드가 동작하는 것은 불안정하다는 것을 암시할 수 있다. 도 10은 본 발명에 따른 이온 전도성 고체 폴리머 물질 대 (versus) 리튬 금속을 포함하는 고체 폴리머 전해질에 대한 전압 대 전류의 그래프를 도시한다. 연구에 따르면 고체 폴리머 전해질은 최대 약 4.4 볼트까지 안정적이라는 것을 보여준다. 이 결과는 고체 폴리머 전해질이 비-제한적인 실시예에서 철 인산염(iron phosphate) 및 황 캐소드와 같은 낮은 전압 캐소드와 함께 LCO, LMO, NMC 및 유사한 캐소드를 포함하는 캐소드에서 안정적일 수 있다는 것을 나타낸다.

[0077] 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 폴리머 전해질은 다음 특성을 달성할 수 있다, 즉: A) 실온에서 및 넓은 온도 범위(적어도 -10°C 내지 +60°C)에 걸쳐 높은 이온 전도율; B) 비-가연성; C) 박막으로 압출가능성이 있어서, 릴-릴 처리(reel-reel processing)와 새로운 제조 방식을 허용할 수 있는 가능성; D) 리튬 금속 및 다른 활성 물질과의 호환성. 따라서, 본 발명은 진정된 고체 상태 배터리를 제조할 수 있다. 본 발명은 다음 특성을 가지는 배터리의 새로운 세대를 허용한다:

[0078] -- 안전 문제 없음;

[0079] -- 새로운 형상 팩터;

[0080] -- 에너지 밀도의 큰 증가; 및

[0081] -- 에너지 저장 비용의 큰 개선.

[0082] 도 11, 도 12 및 도 13은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 고체 상태 배터리의 여러 개의 요소, 즉: A) 압출된 전해질; B) 압출된 애노드와 캐소드; 및 C) 새로운 형상 팩터와 가요성을 허용하는 최종 고체 상태 배터리를 각각 도시한다.

[0083] 다른 양상에서, 본 발명은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 Li 배터리를 제조하는 방법을 제공한다. 도 14는 본 발명에 따른 압출된 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 사용하여 고체 상태 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법을 도시한다. 이 물질은 펠릿(pellet)으로 조제(compounded)되고, 이후 다이(die)를 통해 압출되어 가변 두께의 막을 제조한다. 전극은 스퍼터링 또는 종래 슬러리 주조를 포함하여 여러 기술을 사용하여 막에 적용될 수 있다.

[0084] 또 다른 양상에서, 본 발명은, 이온 폴리머 막을 약 295°C의 온도로 가열하는 것과, 이후 플라스틱을 고형화하는 chill roll 위로 이 이온 폴리머 막을 주조하는 것을 포함하는, 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 이온 전도성 폴리머 막을 제조하는 방법을 제공한다. 이 압출 방법은 도 15에 도시된다. 그 결과로 형성된 막은 10 마이크로미터 두께 이하의 범위로 매우 얇을 수 있다. 도 16은 본 발명에 따른 일 실시예의 아키텍처의 개략도를 도시한다.

[0085] II. OH⁻ 화학물질

- [0086] 본 발명은 또한, OH^- 이온을 수송하도록 설계되어 알칼리 배터리에 적용할 수 있는, 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 관한 것이다. 본 발명에서, "알칼리 배터리 또는 알칼리 배터리들"이라는 용어는 알칼리(OH^- 를 포함하는) 전해질을 사용하는 배터리 또는 배터리들을 말한다. 이러한 배터리 화학물질은 Zn/MnO_2 , Zn/Ni , Fe/Ni , Zn/공기 , Al/공기 , Ni/금속 수소화물 , 산화은 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다. Zn/MnO_2 화학물질은 아마도 가장 널리 사용되는 것이고, 소비자 배터리를 위한 주된 선택사항이다. 본 명세서에서 설명된 많은 실시예는 Zn/MnO_2 화학물질에 관한 것이지만, 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 동일한 원리가 다른 알칼리 계에도 널리 적용가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0087] 알칼리 배터리는 전기를 전도하는데 OH^- 이온을 전달하는 것에 의존한다. 대부분의 경우에, OH^- 이온은 또한 전기화학 공정에서 참여자이다. 예를 들어, Zn/MnO_2 배터리의 방전 동안, 아연 애노드는 2개의 전자를 방출하고 OH^- 이온을 소비한다:
- [0088] (1) $\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^-$
- [0089] (2) $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- [0090] (3) $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- [0091] 배터리 방전시 초기 단계 동안, 반응 (1)은 세퍼레이터와 캐소드에서 발견될 수 있는 가용성 아연산염 이온을 생성한다[Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition]. 특정 점에서, 전해질은 아연산염으로 포화되고, 반응물 제품은 불용성의 Zn(OH)_2 로 변환한다(2). 종국적으로, 애노드에는 물이 결핍되어 아연 수산화물은 수식 (3)에 의해 탈수된다. 재충전가능한 배터리에서, 반응은 배터리의 충전 동안 역전된다. Zn 방전의 초기 단계 동안 가용성 아연산염 이온이 형성되면 재충전을 방해할 수 있다.
- [0092] 캐소드 반응은 양성자 삽입 메커니즘에 의해 Mn^{4+} 를 Mn^{3+} 으로 환원시키는 것을 수반하여, OH^- 이온을 방출시킨다 (4). 이러한 1-전자 환원을 위한 이론적인 MnO_2 의 비용량은 308 mAh/g이다. 더 낮은 전압으로 느린 속도로 방전 하면 수식 (5)에 의해 도시된 바와 같이 MnOOH 를 더 방전시켜, 410 mAh/g의 총 비용량(1.33 e)을 형성할 수 있다. 대부분의 종래 기술의 응용에서, MnO_2 방전은 1-전자 공정으로 제한된다. 활성을 이용하는 것은 가용성의 낮은 원자가의 Mn 화학종이 형성되는 것에 의해 더 악화된다.
- [0093] (4) $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$
- [0094] (5) $3 \text{MnOOH} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
- [0095] (6) $\text{MnO}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2 \text{OH}^-$
- [0096] MnO_2 는 실제 종래 기술 배터리에서 616 mAh/g의 이론적인 비용량으로 수식 (6)에 따라 2-전자 환원을 이론적으로 나타낼 수 있지만, 이것은 입증되지 않았다. 하우스만광(Hausmanite) Mn_3O_4 와 같은 비활성 상(inactive phase)이 형성되고 가용성 제품이 외부로 확산되어 결정질 구조가 재배열되는 것은 캐소드 용량을 제한하는 팩터 중 하나이다.
- [0097] US 특허 7,972,726은 5가의 비스무스 금속 산화물을 사용하여 알칼리 셀의 전반적인 방전 성능을 개선시키는 것을 설명한다. 10% AgBiO_3 과 90% 전해 MnO_2 를 포함하는 캐소드는 100% MnO_2 에 대해 287 mAh/g이고 100% AgBiO_3 에 대해 200 mAh/g인 것에 비해 10 mA/g의 방전율에서 0.8V 차단까지 351 mAh/g을 전달하는 것으로 제시되었다. 351 mAh/g의 비용량은 MnO_2 의 1.13 전자 방전에 대응하고, 실제 사용가능한 방전율과 전압 범위에서 전달되는 가장 높은 비용량을 나타낸다.
- [0098] 원리적으로, 반응 (4)은 가역성이어서, 재충전가능한 Zn/MnO_2 배터리에 대한 가능성을 열어준다. 실제로, 결정질 구조가 붕괴(collapse)되고 가용성 제품이 형성되면 얇은 사이클링(shallow cycling)만이 허용된다.

- [0099] US 5,156,934와 US 5,660,953에 개시된 비스무스- 또는 납-변성된 MnO_2 물질은 많은 사이클 동안 이론적인 2-전자 방전 용량의 약 80%를 전달할 수 있는 것으로 주장되었다. 이것은 문헌 [Y. F. Yao, N. Gupta, H.S. Wroblowa, J. Electroanal. Chem., 223 (1987), 107; H.S. Wroblowa, N.Gupta, J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 93; D.Y. Qu, L. Bai, C.G. Castledine, B.E. Conway, J. Electroanal. Chem., 365 (1994), 247]에서 비스무스 또는 납 양이온이 방전 동안 MnO_2 의 결정질 구조를 안정화시키거나 및/또는 반응 (6)이 가용성 Mn^{2+} 화학종을 수반하는 이질적 메커니즘을 통해 진행될 수 있는 것으로 이론화되었다. 상기 Mn^{2+} 화학종을 포함하는 것은 높은 MnO_2 이용율과 가역성을 달성하는 핵심인 것으로 보인다. US 5,156,934와 US 5,660,953에 따른 높은 탄소 함량(30-70%) 캐소드에서, 그 결과로 형성된 매우 다공성 구조물은 가용성 화학종을 흡수할 수 있었다. 그러나, 이 캐소드를 이용하는 전체 셀이 형성되었다거나 또는 이것이 Zn 애노드를 사용하여 동작하였다는 것을 암시하는 데이터는 전혀 없다.
- [0100] 따라서, 낮은 원자가의 공간 화학종과 아연산염 이온이 용해되는 것과 수송되는 것을 방지하는 폴리머 전해질은 MnO_2 이용을 개선하고 Zn/ MnO_2 셀의 재충전가능성을 달성하는데 매우 유리할 수 있다.
- [0101] 양성자 삽입에 더하여, MnO_2 는 Li를 인터칼레이션(intercalation)하는 것에 의해 환원될 수 있다. 이것은 Li 삽입이 환원시 MnO_2 구조물을 안정화시켜 재충전가능성을 구현할 수 있는 것으로 제안되었다[M. Minakshi, P.Singh, J. Solid State Electrochem, 16 (2012), 1487].
- [0102] Li^+ 이온과 OH^- 이온을 전도하도록 설계된 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 양성자 또는 리튬을 삽입하기 위해 MnO_2 방전 메커니즘을 튜닝하는 가능성을 열어주어, 사이클 수명을 개선시키는 추가적인 도구로 기능할 수 있다.
- [0103] 따라서, 하나의 양상에서, 본 발명은 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 폴리머 물질을 제공하고, 상기 폴리머 물질은 OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질이다. 본 출원에서, " OH^- 이온에 대한 이동도"라는 용어는 20 °C 내지 26 °C의 실온에서 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 초과하는 확산도 또는 10^{-4} S/cm 의 전도율을 말한다. 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 알칼리 셀에 사용하기에 적절하다.
- [0104] 여러 양상에서, 본 발명은, OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 전해질로서, 상기 전해질은 알칼리 배터리에 사용되는 고체 폴리머 전해질인, 상기 전해질; 상기 고체 폴리머 전해질을 포함하는 전극 또는 전극들; 및/또는 상기 전극 또는 전극들을 포함하는 셀 또는 셀들을 제공한다.
- [0105] 다른 양상에서, 본 발명은 알칼리 셀에 사용되는 고체 폴리머 전해질을 포함하는 전극, 캐소드 및 애노드를 제공하고, 상기 고체 폴리머 전해질은 OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다. 또 다른 양상에서, 본 발명은 캐소드와 애노드 사이에 개재된 전해질을 제공하고, 상기 전해질, 캐소드, 및 애노드 중 적어도 하나는 OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다. 또 다른 양상에서, 본 발명은 캐소드 층, 전해질 층 및 애노드 층을 포함하는 알칼리 배터리를 제공하고, 상기 층들 중 적어도 하나는 OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함한다. 후자의 양상은 도 17에 예시적으로 도시된다.
- [0106] OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 베이스 폴리머는 일반적으로 30% 내지 100%, 바람직하게는 50% 초과 내지 100%의 결정화 값을 가지는 결정질 또는 반-결정질 폴리머이다. 본 발명의 이 양상의 베이스 폴리머는 80 °C를 초과하는, 바람직하게는 120 °C를 초과하는, 보다 바람직하게는 150 °C를 초과하는, 가장 바람직하게는 200 °C를 초과하는 유리 전이 온도를 가진다. 베이스 폴리머는 250 °C를 초과하는, 바람직하게는 280 °C를 초과하는, 보다 바람직하게는 280 °C를 초과하는, 가장 바람직하게는 300 °C를 초과하는 용융 온도를 가진다.
- [0107] OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 도펀트는 전자 수용체 또는 산화제이다. 본

발명의 이 양상에서 사용되는 일반적인 도펀트는 DDQ, TCNE, SO₃ 등이다.

- [0108] OH⁻ 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 이온 소스를 포함하는 화합물은 히드록실 이온을 포함하거나 또는 이러한 물질로 변환가능한 염, 수산화물, 산화물 또는 다른 물질을 포함하고, 예를 들어, LiOH, NaOH, KOH, Li₂O, LiNO₃ 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.
- [0109] OH⁻ 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 물질은 실온에서 1×10^{-4} S/cm의 최소 전도율 및/또는 실온에서 10^{-11} cm²/sec를 초과하는 OH⁻ 이온의 확산도를 특징으로 한다.
- [0110] OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 캐소드는 MnO₂, NiOOH, AgO, 공기(O₂) 또는 유사한 활성 물질을 포함한다. MnO₂는 바람직한 물질이고, β-MnO₂ (연망간광), 램스델라이트, γ-MnO₂, ε-MnO₂, λ-MnO₂ 및 다른 MnO₂ 상 또는 이들의 혼합물, 예를 들어, EMD와 CMD를 포함하지만 이들로 제한되지 않은 혼합물의 형태일 수 있다.
- [0111] OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 캐소드는, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 형성하기 전에, 상기 베이스 폴리머, 상기 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 성분들과 캐소드 활성 물질을 혼합하여 혼합물을 형성하는 것에 의해 준비된다. 대안적으로, 상기 캐소드 활성 물질은 이미 형성된 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 혼합된다.
- [0112] 상기 혼합물은 180 °C 내지 350 °C, 바람직하게는 190 °C 내지 350 °C, 보다 바람직하게는 280 °C 내지 350 °C, 가장 바람직하게는 290 °C 내지 325 °C의 온도에서 몰딩되거나 및/또는 압출된다. 캐소드 활성 물질은, 비-제한적인 실시예에서, 분말 형태, 입자 형태, 섬유 형태, 및/또는 시트(sheet) 형태와 같은 여러 형태를 포함할 수 있다. 본 발명의 캐소드는 총 캐소드 중량에 대하여 10 중량% 내지 90 중량%의 양으로, 바람직하게는 25 중량% 내지 90 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%의 양으로 활성 물질을 포함한다. 캐소드는 카본 블랙 성분, 천연 흑연 성분, 합성 흑연 성분, 그래핀 성분, 전도성 폴리머 성분, 금속 입자 성분과 같은 전기 전도성 첨가제, 및/또는 다른 유사한 전기 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 캐소드는 총 캐소드 중량에 대하여 0 중량% 내지 25 중량%의 양으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량%의 양으로 전기 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 캐소드는 성능을 개선하는 하나 이상의 기능성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 캐소드 활성 물질은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 의해 캡슐화될 수 있다.
- [0113] OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 애노드는 아연 분말 형태, 아연 박편(zinc flake) 및 다른 형상, 아연 시트, 및 다른 형상으로 Zn의 활성 물질을 포함할 수 있다. 모든 이러한 형태의 아연은 합금되어 아연 부식을 최소화할 수 있다.
- [0114] OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 애노드는, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 형성하기 전에, 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질의 성분과 애노드 활성 물질을 혼합하여 혼합물을 형성하는 것에 의해 준비된다. 대안적으로, 애노드 활성 물질은 이미 형성된 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 혼합된다. 이 혼합물은 180 °C 내지 350 °C의 온도에서 몰딩되거나 및/또는 압출된다. 본 발명의 애노드는 총 애노드 중량에 대하여 10 중량% 내지 90 중량%의 양으로, 바람직하게는 25 중량% 내지 90 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%의 양으로 활성 물질을 포함한다. 애노드는 카본 블랙 성분, 천연 흑연 성분, 합성 흑연 성분, 그래핀 성분, 전도성 폴리머 성분, 금속 입자 성분과 같은 전기 전도성 첨가제, 및/또는 다른 유사한 전기 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 애노드는 총 애노드 중량에 대하여 0 중량% 내지 25 중량%의 양으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량%의 양으로 전기 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. OH⁻ 화합물질에 관한 본 발명의 애노드는 성능을 개선시키는 하나 이상의 기능성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 애노드 활성 물질은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 의해 캡슐화될 수 있다.
- [0115] 또 다른 양상에서, 본 발명은 MnO₂ 캐소드와 Zn 애노드 사이에 개재된 전해질을 포함하는 Zn/MnO₂ 배터리를 제공한다. 전해질은 이 양상에서 OH⁻ 이온에 대한 이동도를 가지는 본 발명의 이온 전도성 고체 물질을 포함하거나 또는 액체 전해질로 충전된 전통적인 선퍼레이터를 포함할 수 있다. 캐소드는 본 발명의 OH⁻ 이온에 대한 이동도를 가지는 이온 전도성 고체 물질을 포함하거나 또는 상업적인 MnO₂ 캐소드를 포함할 수 있다. 애노드는 이 양상

에서 OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 본 발명의 이온 전도성 고체 물질을 포함하거나 또는 다른 방법으로 제조된 Zn 호일, Zn 메쉬(mesh) 또는 Zn 애노드를 포함할 수 있다. 본 발명의 Zn/MnO₂ 배터리에서, OH^- 이온에 대한 이동도를 가지는 본 발명의 전자 전도성 고체 폴리머 물질은 캐소드, 애노드, 및 전해질 중 적어도 하나에 포함된다.

[0116] III. 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드

[0117] 본 발명은 높은 비용량을 갖는 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드, 및 상기 캐소드를 포함하는 제1차 알칼리 셀에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이론적인 2-전자 방전에 가까운 비용량을 갖는 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드, 및 상기 캐소드를 포함하는 제1차 알칼리 셀에 더 관한 것이다. 상기 알칼리 셀은, 사용가능한 용량을 일반적인 0.8V 전압 차단까지 전달하면서 상업적인 알칼리 셀의 것과 필적가능한 전류 밀도에서 방전될 수 있다.

[0118] 상이한 양상에서, 본 발명은 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 상호 혼합된 복수의 활성 MnO₂ 입자를 포함하는 MnO₂ 활성 물질로 만들어진 캐소드, 및 상기 캐소드를 제조하는 방법을 특징으로 한다. 다른 양상에서, 본 발명은 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 셀, 및 상기 캐소드를 제조하는 방법을 특징으로 한다. 상기 캐소드는 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 상호 혼합된 복수의 활성 MnO₂ 입자를 포함하는 MnO₂ 활성 물질로 만들어진다. 본 발명의 캐소드와 전기화학 셀은 편평한 방전 곡선을 특징으로 한다.

[0119] 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드와 관련된 본 발명의 양상에서, 베이스 폴리머는 반-결정질 폴리머일 수 있다. 베이스 폴리머는 콘쥬게이트된 폴리머(conjugated polymer) 또는 용이하게 산화될 수 있는 폴리머로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 이 양상에서 사용되는 베이스 폴리머의 비-제한적인 실시예는 PPS, PPO, PEEK, PPA 등을 포함한다.

[0120] 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드와 관련된 본 발명의 양상에서, 도펀트는 전자 수용체 또는 산화제이다. 도펀트의 비-제한적인 실시예는 DDQ, TCNE로도 알려진 테트라시아노에틸렌, SO₃, 오존, MnO₂를 포함하는 전이 금속 산화물, 또는 임의의 적절한 전자 수용체 등이다.

[0121] 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드와 관련된 본 발명의 양상에서, 이온 소스를 포함하는 화합물은 히드록실 이온을 포함하거나 또는 이 물질로 변환가능한 염, 수산화물, 산화물 또는 다른 물질이고, 예를 들어 LiOH, NaOH, KOH, Li₂O, LiNO₃ 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.

[0122] 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드에 관한 본 발명의 양상에서, MnO₂ 활성 물질은 β -MnO₂(연망간광), 람스델라이트, γ -MnO₂, ϵ -MnO₂, λ -MnO₂ 및 다른 MnO₂ 상 또는 이들의 혼합물, 예를 들어, EMD와 CMD를 포함하지만 이들로 제한되지 않는 혼합물의 형태일 수 있다.

[0123] 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드와 관련된 캐소드는 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 복수의 활성 MnO₂ 입자와 혼합하는 단계, 및 상기 혼합물을 특정 시간 동안 특정 온도로 가열하는 단계에 의해 준비될 수 있다. 상기 가열은 선택적으로 압력을 인가하는 동안 수행될 수 있다.

[0124] 일 실시예에서, 본 발명의 폴리머-MnO₂ 복합 캐소드는 사이 온도에서 압축 물딩에 의해 준비될 수 있다. 혼합물은 180 내지 350 °C, 바람직하게는 190 °C 내지 350 °C, 보다 바람직하게는 280 °C 내지 350 °C, 가장 바람직하게는 290 °C 내지 325 °C의 온도에서 물딩되거나 및/또는 압출된다. 다른 실시예에서, 상기 가열은 150 - 2000 PSI의 압력에서, 바람직하게는 150-1000 PSI의 압력에서, 보다 바람직하게는 150-500 PSI의 압력에서, 가장 바람직하게는 150-250 PSI의 압력에서 선택적으로 수행된다. MnO₂ 활성 물질은 복합 캐소드의 총 중량에 대하여 5 중량% 내지 95 중량%의 양이고, 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%의 양일 수 있다. 복합 캐소드는 복합 캐소드의 총 중량에 대하여 5 중량% 내지 50 중량%의 양으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 20 중량% 내지 40 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 25 중량% 내지 35 중량%의 양으로 충전

제를 포함할 수 있다. 도펀트는, 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 3 내지 5의 베이스 폴리머/도펀트의 몰비에 대응하는 양으로 추가될 수 있다. 복합 캐소드는 카본 블랙 성분, 천연 흑연 및/또는 합성 흑연 성분, 그래핀 성분, 전기 전도성 폴리머 성분, 금속 입자 성분, 및 다른 성분과 같은 전기 전도성 첨가제를 포함할 수 있고, 여기서 전기 전도성 성분은 복합 캐소드의 총 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량%의 양이고, 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%의 양이고, 보다 바람직하게는 18 중량% 내지 22 중량%의 양이다. 복합 캐소드에서 MnO_2 활성 물질은 본 발명의 이온 전도성 고체 폴리머 물질에 의해 캡슐화될 수 있다.

[0125] 바람직한 실시예에서, 본 발명은 상기 폴리머- MnO_2 복합 캐소드와 Zn 애노드를 포함하는 알칼리 배터리를 특징으로 한다. Zn 애노드는 Zn 또는 Zn 합금 분말, KOH, 겔제(gelling agent), 및 선택적으로 다른 첨가제를 포함하는 슬러리 형태일 수 있다. Zn 애노드는 복합 캐소드와 유사한 전기 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0126] 본 발명의 폴리머- MnO_2 복합과 관련된 애노드는 Zn, Al, Fe, 금속 수소화물 합금 또는 유사한 물질을 포함할 수 있다. Zn과 Al은 바람직한 물질이고, 순수 금속 또는 특별히 설계된 합금의 형태일 수 있다. 세퍼레이터는 알칼리 배터리에 사용되는 전통적인 부직포 세퍼레이터일 수 있다. 전해질은 물에 KOH, NaOH, LiOH 등을 용해한 용액이다. 알칼리 농도는 4 내지 9 M일 수 있다. 전해질은 전자 전도성 첨가제 및/또는 기능성 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0127] IV. 폴리머-황 캐소드

[0128] 나아가, 본 발명은 복합 폴리머-황 캐소드에 관한 것이다. 복합 폴리머-황 캐소드는 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 황 성분을 포함한다. 복합 폴리머-황 캐소드는 제2차 리튬 또는 Li-이온 황 셀에 사용될 때 높은 비용량과 높은 용량 유지율(capacity retention)을 가지는 것을 특징으로 한다. 복합 캐소드는 200 milliamp-hr/gm를 초과하는, 바람직하게는 500 milliamp-hr/gm를 초과하는, 보다 바람직하게는 750 milliamp-hr/gm를 초과하는, 가장 바람직하게는 1000 milliamp-hr/gm를 초과하는 비용량을 가지는 것을 특징으로 한다. 복합 캐소드는 500번을 넘는 재충전/방전 사이클 동안 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 80%의 유지율을 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드는 이 복합 전극에 사용된 고유한 폴리머에 의해 가능해진 저비용으로 대량 생산하는데 직접 적용될 수 있다. 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드는 높은 성능을 제공함과 동시에 저비용으로 배터리를 제조하는 요구조건을 충족할 수 있다.

[0129] 특히, 황 캐소드는 방전 동안 환원되어 다음 수식으로 도시된 시퀀스를 따라 순차적으로 더 낮은 차수의 다황화물을 형성한다:

[0130] $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$

[0131] Li_2S_8 과 Li_2S_4 사이에 중간 다황화물이 액체 전해질에서 가용성이다. 따라서, 용해된 다황화물 입자는 다공성 세퍼레이터에 통해 이주(또는 "서틀")하여 사이클링 동안 애노드 및 캐소드와 직접 반응할 수 있다. 다황화물 서틀은 리튬 애노드와 기생 반응을 생성하고 캐소드에서 재-산화하여, 이들은 모두 용량 손실을 야기한다. 나아가, 이 서틀 반응의 양상은 비가역성이어서, 이제까지, 리튬 황 배터리를 괴롭히던 자가-방전과 낮은 사이클 수명을 야기한다.

[0132] 본 발명은 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 황 성분을 포함하는 복합 폴리머-황 캐소드를 입증한다. 이 캐소드는 물-투-물 공정을 통해 가요성 박막으로 압출될 수 있다. 이러한 박막은 신규한 가요성 배터리 설계에 병합될 수 있는 얇은 가요성 형상 팩터를 가능하게 한다. 이하 실시예에 제시된 바와 같이, 이 복합 폴리머-황 캐소드는 많은 상업적인 배터리 제품에 이미 사용되는 예를 들어 Timcal C45와 같은 저렴한 카본 블랙 성분과 같은 전기 전도성 있는 첨가제를 포함할 수 있다. 예시적인 카본 블랙 성분에 더하여, 복합 폴리머-황 캐소드는, 예를 들어, 비-제한적인 실시예에서, 탄소 섬유, 그래핀 성분, 흑연 성분을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 탄소 성분, 금속 입자 또는 다른 금속 첨가제, 및 전기 전도성 폴리머와 같은 다른 전기 전도성 첨가제를 포함할 수 있다.

[0133] 복합 폴리머-황 캐소드의 설계 특성에 의해 캐소드를 가능한 넓은 범위의 두께로 압출할 수 있어서, 대규모 캐소드를 제조하는 설계에서 가요성 면에서 중요한 잇점을 제공할 수 있다. 복합 폴리머-황 캐소드는 5 마이크론 만큼 얇은 두께로부터 최대 수 100 마이크론을 초과하는 두께로 압출될 수 있다.

- [0134] 표준 리튬 이온 캐소드를 제조하는데 필요한 공정 단계를 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드를 제조하는데 필요한 공정 단계와 비교하면 복합 폴리머-황 캐소드를 제조하는데 드는 비용이 고유하게 더 낮다는 것이 교훈적이다. 도 18은 본 발명의 압출된 복합 폴리머-황 캐소드를 훨씬 더 간단하게 제조하는 것과 비교되는 표준 리튬 이온 캐소드를 제조하는데 필요한 공정 단계를 도시한다. 복합 폴리머-황 캐소드의 압출 공정은 공장 장비의 훨씬 더 낮은 자본 비용뿐만 아니라 기존의 리튬 이온 배터리에 대해 상당한 잇점을 제공하는 대량으로 제조할 수 있는 규모로 용이하게 확대될 수 있다.
- [0135] 압출에 더하여, 복합 폴리머-황 캐소드는 사출 성형, 압축 몰딩, 또는 열을 수반하는 임의의 다른 공정, 또는 플라스틱을 설계하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 알려진 다른 기술로 형성될 수 있다.
- [0136] 복합 폴리머-황 캐소드는 전술된 바와 같이 베이스 폴리머, 도펀트, 및 이온 소스를 포함하는 화합물을 포함하는 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 황 성분을 포함한다.
- [0137] 베이스 폴리머는 액정 폴리머와 폴리페닐렌 황화물(PPS), 또는 30%를 초과하는 결정화 지수를 구비하는 임의의 반-결정질 폴리머, 또는 다른 일반적인 산소 수용체를 포함한다.
- [0138] 도펀트는 이온 전도 메커니즘을 활성화하는 전자 수용체를 포함한다. 이 전자 수용체는 다른 구성성분과 함께 미리 혼합되거나, 또는 후 도핑 공정으로 증기 상으로 공급될 수 있다. 사용하기에 적절한 일반적인 전자 수용체 도펀트는 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)($C_6Cl_2N_2O_2$), 테트라시아노에틸렌(TCNE)(C_6N_4), 및 황 삼산화물(SO_3)을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다.
- [0139] 이온 소스를 포함하는 화합물은 Li_2O 와 $LiOH$ 를 포함하지만 이들로 제한되지 않는다. Li/황 테스트 셀에 복합 폴리머-황 캐소드를 사용하면 복합 폴리머-안정된 캐소드가 리튬/황 배터리에 일반적으로 사용되는 리튬, 황, 및 유기 전해질에 안정적이라는 것을 보여주었다.
- [0140] 베이스 폴리머는, 자기 소화성이 있고 UL-V0 가연성 테스트를 통과하는 것을 보여준 불연성 폴리머이다. 베이스 폴리머의 비-가연성은 복합 폴리머-황 캐소드를 사용하는 배터리의 안전성에 유리하다. 불연성 복합 폴리머-황 캐소드를 불연성 전해질을 갖는 셀에 포함시키면, 높은 에너지 밀도 배터리에 대해 중요한 속성인 배터리의 안전을 더 개선시킬 수 있다.
- [0141] 황 성분은 황 원소를 포함하는 황의 비-환원된 형태 및/또는 환원된 형태를 포함할 수 있다. 특히, 복합 폴리머-황 캐소드는 황이 완전히 리튬으로 처리된 형태(Li_2S)를 포함하는 황 성분을 포함하고, 여기서 Li_2S 는 고체이다. 복합 폴리머-황 캐소드는 탄소 성분을 더 포함할 수 있다. 황이 완전히 리튬으로 처리된 형태를 사용하는 경우의 잇점은, 이것이, 금속 Li와 달리, 초기 충전 동안 리튬으로 처리되어야 하는 Li 이온 애노드를 갖는 황 배터리에 리튬 소스를 제공한다는 것이다. 황 캐소드를 Li-이온 애노드와 결합시키면 리튬 애노드를 사이클링한 후 형성될 수 있는 리튬 덴드라이트를 형성하는 것이 방지된다는 이익을 제공한다. 덴드라이트는 충전 동안 리튬 금속 애노드에 리튬을 불균일하게 도금하는 것에 의해 야기된다. 이 덴드라이트는 세퍼레이터 물질을 통해 성장하고, 캐소드와 애노드 사이에 내부 단락 회로를 야기하여, 종종 배터리에 고온과 안전 손상을 야기할 수 있다. 인터칼레이션 또는 합금을 통해 리튬을 가역적으로 포함하는 물질은 덴드라이트를 형성하는 가능성을 감소시켜서, 안전성이 높은 리튬/황 셀에 사용하는 것이 제안되었다. 복합 폴리머-황 캐소드는 Co, Cu, Fe, Mn, Ni 등과 같은 전이 금속과 복합물을 포함하는, 예를 들어, 탄소-기반(석유 코크스, 비정질 탄소, 흑연, 탄소 나노 튜브, 그래핀 등) 물질, Sn, SnO , SnO_2 및 Sn-기반 복합 산화물과 같은 애노드 물질에 사용될 수 있다. 나아가, 실리콘은, 리튬 이온 애노드 물질로서, 원소 형태로, 또는 주석(tin)에 대해 설명된 바와 같이 산화물 또는 복합 물질로서 유망성을 보여주었다. 다른 리튬 합금 물질(예를 들어, Ge, Pb, B 등)이 또한 이 목적으로 사용될 수 있다. Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 와 같은 산화철과 여러 바나듐 산화물 물질이 또한 Li-이온 애노드 물질로서 리튬을 가역적으로 포함하는 것으로 제시되었다. 애노드 물질은 비정질과 결정질, 및 나노-사이즈의 입자뿐만 아니라 나노-튜브를 포함하는 여러 형태로 고려될 수 있다.
- [0142] 복합 폴리머-황 캐소드는 표준 액체 전해질, 표준 부직포 세퍼레이터, 및/또는 액체 전해질이 없는 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 전해질과 결합될 수 있다. 표준 유기 전해질 용액의 일 예는, 1,3-디옥솔란(dioxolane)(DOL)과 1,2-디메톡시에탄(dimethoxyethane)(DME)의 혼합물에 용해된 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)와 같은 리튬 염을 포함한다. $LiNO_3$ 과 같은 첨가제가 전해질에 추가되어 셀의 성능을 개선시킬 수 있다. 특히 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, 리튬 트리플레이트(lithium triflate)를 포함하는 다른 리튬 염이

유기 액체 전해질에 사용될 수 있다. 추가적으로, 일부 예로서, 프로필렌 탄산염(propylene carbonate: PC), 에틸렌 탄산염(ethylene carbonate: EC), 디에틸 탄산염(diethyl carbonate: DEC), 디메틸 탄산염(dimethyl carbonate: DMC), 에틸 메틸 탄산염(ethyl methyl carbonate: EMC), 플루오로에틸렌 탄산염(fluoroethylene carbonate: FEC)과 같은 다른 유기 용매가 단독으로 사용되거나 또는 DOL과 DME와 함께 사용되거나 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 표준 부직포 세퍼레이터의 예는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 및 PP/PE 막의 조합을 포함한다. 다른 세퍼레이터 물질은 폴리이미드, PTFE, 세라믹 코팅된 막, 및 글라스 매트(glass-mat) 세퍼레이터를 포함한다. 상기 물질들은 모두 복합 폴리머-황 캐소드에 사용될 수 있다. 나아가, 복합 폴리머-황 캐소드가 또한 겔-폴리머계에 사용될 수 있고, 여기서 예를 들어, PVDF-기반 폴리머가 유기 전해질에서 팽윤된다.

[0143] 리튬 이온 전도율을 제공하는 복합 폴리머-황 캐소드의 능력은 다황화물 서틀 메커니즘을 제한하는 동시에 높은 전압을 황 캐소드에 제공하는 것에 의해 셀의 성능을 개선시키는 것으로 생각된다. 나아가, 이 고유한 설계 복합 폴리머-황 캐소드에 의해 캐소드를 상업적으로 실행하는데 필요한 대규모, 저비용 생산을 가능하게 한다.

[0144] 따라서, 고유한 복합 폴리머-황 캐소드는 다음 사항을 포함하는 다수의 잠재적인 이익을 배터리에 제공한다:

[0145] • 정상 조건과 남용 조건 하에서도 개선된 안전

[0146] • 새로운 배터리 형상 팩터 구현

[0147] • 기존의 Li-이온 셀에 비해 에너지 밀도의 큰 증가

[0148] • 다황화물 서틀 메커니즘을 방지하여, 충전/방전 가역성 향상

[0149] • 제조 비용(원료 물질, 공정 및 자본 장비)을 크게 감소시켜 에너지 저장 비용을 개선

[0150] V. 알칼리 전지

[0151] 일 양상에서, 향상된 안전성, 강건성(robustness) 및 저비용을 제공하는 동시에 리튬-이온의 성능과 일치하거나 이를 능가할 수 있는 저속 적용을 위한 충전식 Zn/MnO₂ 배터리가 기술된다.

[0152] 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 특정 캐소드 제제는 저속에서 훨씬 더 높은 활성 물질 이용(active material utilization)을 나타낼 수 있는 반면, 방출 속도 증가시보다 급격한 감소를 나타낼 수 있다는 것이 관찰되었다. 이는 고 에너지 셀에 잠재적으로 유용한 캐소드 제제를 갖는 코인 셀의 속도 프로파일을 도시하는 도 38에 도시되어 있다. 이러한 제제의 대부분은 약 300 mAh/g의 C/2 비용량을 나타내며, 이는 MnO₂의 단일 전자 방출(single-electron discharge)에 대해 이론적으로 기대되는 값(도 38에 제제 1로 도시됨)에 가깝다. 일부의 경우에, 셀은 이론적인 단일 전자 방출을 초과하는 비용량을 나타낸다. 예를 들어, 제제 2는 C/2 방전시 거의 400 mAh/g를 나타내므로 이산화 망간의 더 깊은 방출을 보여준다.

[0153] 애노드의 아연 및 폴리머 함량은 최적화되며, 특히 원하는 애노드 성능을 위한 고체 폴리머 전해질의 제조를 위해 아연 타입 및 입자 크기, 조성 및 공정이 최적화되며, ZnO 및 다른 기능성 첨가제를 도입하여 아연 부동태화(passivation)를 감소시켰다. 높은 아연 표면적과 향상된 안정성의 결합된 효과는 향상된 성능 및 연장된 사이클 수명을 가져온다. 아연 입자를 폴리머 매트릭스에 삽입하면 형태 변화, 응집 및 수지상 성장이 방지된다.

[0154] 300 mAh/g 초과 용량을 증가시키도록 최적화된 캐소드는 도 39에 도시된 바와 같이 파우치 셀의 셀 에너지 밀도에 대폭적인 영향을 미치는 MnO₂ 비용량 향상을 나타낸다.

[0155] 일 양상에서, 고속 및 고온 적용을 위한 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 포함하는 충전식 Zn/MnO₂ 전지가 기술된다.

[0156] 코인 셀의 우수한 활성 물질 이용 및 고속 성능은 이산화 망간 함유량이 80 중량% 이상으로 증가할 때 보존된다. 높은 활성 물질 로딩은 높은 에너지 밀도를 달성하는데 필수적이기 때문에 이 발견의 중요성은 과장된 것이라 보기 어렵다. 이산화 망간 함량의 최적화로 인한 방전 용량의 향상이 도 40에 도시된다. 볼 수 있듯이, 최적화된 셀은 레벨 애노드(level anode) 및 코인 셀 하드웨어 제한(coin cell hardware limitation)이 역할을 시작할 수 있는 50 mA만큼 높은 전류(코인 셀의 경우 극도로 높음)에서도 잘 작동한다.

[0157] 2.5-3.9 g/cc의 캐소드 밀도는 높은 에너지 밀도를 얻기에 충분하다. 이러한 조건에서 고속 성능은 캐소드가 아닌 아연 포일 애노드에 의해 제한될 수 있다. 아연 포일을 대체하기 위해 증가된 표면적을 갖는 아연 애노드는

향상된 성능을 나타낸다.

- [0158] 애노드 속도 성능을 증가시키고 사이클 수명을 향상시키기 위해, 애노드는 아연 부동태화 및 부식을 줄이기 위해 ZnO 및 (망간 염과 같은) 다른 기능성 첨가제를 도입하고 아연 및 애노드 폴리머 함량을 최적화함으로써 향상된다. 높은 아연 표면적과 향상된 안정성의 결합된 효과는 높은 방전 속도에서 향상된 성능 및 연장된 사이클 수명을 가져온다. 또한 아연 입자를 폴리머 매트릭스에 삽입하면 형태 변화, 응집 및 수지상 성장이 방지되는 것으로 밝혀졌다.
- [0159] 15C 방전시 85% 초과 용량 유지율을 나타내며; 80-100℃에서 작동하기에 안전하며; 500 사이클의 최소 수명을 가지는; 에너지/전력 밀도에서 현재 기술의 리튬 이온 시스템과 일치하거나 이를 능가하는 셀이 생성되었다. 이들 Zn/MnO₂ 전지 팩은 복잡한 배터리 관리 및 충전 제어 회로가 필요하지 않으며, 팩 레벨에서 추가 에너지 밀도의 이점과 비용 감소가 기대된다.
- [0160] 실시예 1
- [0161] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물(monohydrate)을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 각각 혼합하는 것에 의해 고체 폴리머 전해질을 만들고 제트 밀링(jet milling)을 사용하여 혼합하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다. 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 PSI) 하에서 30분 동안 325/250 ℃에서 열 처리하였다. 냉각 후, 그 결과로 형성된 물질을 그라인드하고 NMR 장비에 놓았다.
- [0162] 펄스화된 필드 구배 고체 상태 NMR 기술을 사용하여 자가-확산 계수(self-diffusion coefficient)를 결정하였다. 도 19 및 도 20에 도시된 결과는, 고체 폴리머 전해질에서 Li⁺ 및 OH⁻ 확산도가 임의의 알려진 고체 중 가장 높고, 훨씬 더 높은 온도(140 ℃)에서 최근에 개발된 Li₁₀GeP₂S₁₂ 세라믹에 비해 또는 90 ℃에서 최고의 PEO 제제에 비해 실온에서 한 자리수 이상 더 높다는 것을 각각 나타낸다.
- [0163] 실시예 2
- [0164] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67 중량% 대 33 중량%의 비율로 각각 함께 추가하고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Alfa Aesar사로부터 50%의 β-MnO₂, 5%의 Bi₂O₃ 및 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.
- [0165] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 PSI) 하에서 30분 동안 325/250 ℃에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위로 압출 몰딩하여, 1 인치 직경과 약 0.15 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다. 그 결과로 형성된 디스크를 19 mm 직경으로 펀칭하고 이를 캐소드로 사용하여, 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 호일 애노드를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 6M LiOH를 전해질로 추가하였다.
- [0166] 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 0.5 mA/cm²의 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. MnO₂의 비용량은 303 mAh/g이었거나 또는 이론적인 1e⁻ 방전에 근접하였다. 도 21은 0.5 mA/cm² 방전율에서 MnO₂의 비용량의 함수로 실시예 2에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다.
- [0167] 실시예 3
- [0168] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67%> 대 33%> (중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Alfa Aesar사로부터 50%의 β-MnO₂, 5%의 Bi₂O₃ 및 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.
- [0169] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 ℃에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위로 압출 몰딩하여, 1" 직경과 1.6 내지 1.8 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0170] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여, 상업적인 알칼리 셀로부터 추출된 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 애노드 슬러리를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 물에 6M KOH을 용해한 용액을 전해질로 사용하였다.
- [0171] 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. MnO₂의 비용량은 C/9 방전

을(35 mA/g)에서 600 mAh/g에 근접하였거나, 또는 이론적인 $2e^-$ 방전에 근접하였다.

[0172] 도 22는 C/9 방전율(35 mA/g)에서 MnO_2 의 비용량의 함수로서 실시예 3에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다.

[0173] 실시예 4

[0174] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Alfa Aesar사로부터 50%의 $\beta-MnO_2$, 5%의 Bi_2O_3 및 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.

[0175] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 PSI) 하에 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 1 인치 직경과 약 0.15 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.

[0176] 그 결과로 형성된 디스크를 19 mm 직경으로 편칭하고, 이를 캐소드로 사용하여, 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 호일 애노드를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 6M LiOH를 전해질로 추가하였다.

[0177] 상기 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 방전하고 충전하였다. 방전은 0.8 V 차단까지 0.5 mA/cm^2 전류에서 수행하였다. 충전을 1.65 V까지 0.25 mA/cm^2 에서 수행하였고, 이후 3 시간(hour) 동안 또는 전류가 0.02 mA/cm^2 로 감소할 때까지 1.65V에 유지하였다. 수 사이클마다 패시베이션된 Zn 애노드와 세퍼레이터를 새로운 것으로 교체하였다. 실시예 4에 따른 셀에서 사이클 수의 함수로서 MnO_2 의 비용량은 도 23에 도시된다. 각 컬럼(column)은 별개의 셀을 나타낸다. 새로운 Zn 애노드의 방전만이 도시된다. 본 발명의 MnO_2 캐소드는 재충전가능한 것을 용이하게 볼 수 있다. 새로운 Zn 애노드의 방전만이 도시된다.

[0178] 실시예 5

[0179] 2035 코인 셀을 실시예 1의 고체 폴리머 전해질, 실시예 2의 캐소드, 및 애노드로서 Zn 호일을 사용하여 조립하였다. 이 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 방전하고 충전하였다. 방전을 0.8 V 차단까지 0.25 mA/cm^2 전류에서 수행하였다. 충전을 1.65 V까지 0.25 mA/cm^2 에서 수행하고 나서, 3 시간 동안 또는 전류가 0.02 mA/cm^2 까지 감소할 때까지 1.65V에 유지하였다. 이 셀은 이 사이클링 동안 가역성 거동을 입증하였다. 도 24는 테스트 시간의 함수로서 실시예 5에 따른 코인 셀의 방전 곡선을 도시한다.

[0180] 실시예 6

[0181] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Alfa Aesar사로부터 55%의 $\beta-MnO_2$ 와 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.

[0182] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위로 압축 몰딩하여, 1 인치 직경과 약 0.15 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.

[0183] 그 결과로 형성된 캐소드, 실시예 1에 따른 전해질, 및 Zn 분말로 만들어진 애노드를 사용하여 상기 테스트 셀을 조립하였다. 상기 셀을 0.8 V 차단까지 0.5 mA/cm^2 전류 밀도에서 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 방전시켰다. MnO_2 의 비용량은 401 mAh/g이었거나 또는 이론적인 1-전자 방전을 초과하였다. 도 25는 테스트 시간의 함수로서 실시예 6에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다.

[0184] 실시예 7

[0185] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 애노드를 60%의 Zn 분말과 10%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.

[0186] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위로 압축 몰딩하여, 1" 직경과 약 0.15 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.

- [0187] 그 결과로 형성된 애노드, 실시예 2에 따른 캐소드, 및 포화된 LiOH를 전해질로 포함하는 상업적인 NKK 세퍼레이터를 사용하여 상기 2035 코인 셀을 조립하였다.
- [0188] 애노드로 Zn 호일, 실시예 2에 따른 캐소드, 및 포화된 LiOH를 전해질로 포함하는 상업적인 NKK 세퍼레이터를 사용하여 대조 코인 셀을 만들었다.
- [0189] 상기 셀을 0.5 mA/cm^2 전류 밀도에서 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 방전시켰다. 본 발명의 애노드의 방전 프로파일은 약간 더 높은 전압에서 더 높은 용량을 도시하는데, 이는 Zn 애노드의 표면적이 증가된 것과 애노드 구조물 내 가용성 아연산염이 유지되는 것과 관련될 수 있다. 도 26은 방전 용량의 함수로서 실시예 7에 따른 코인 셀의 방전 곡선을 도시한다. 방전을 0.7 V 차단까지 0.25 mA/cm^2 전류에서 수행하였다. 곡선 A - 본 발명의 애노드를 갖는 셀. 곡선 B - Zn 호일 애노드를 갖는 셀. 도 26은 방전 용량의 함수로서 실시예 7에 따른 코인 셀의 방전 곡선을 도시한다.
- [0190] 방전을 0.7 V 차단까지 0.25 mA/cm^2 전류에서 수행하였다. 곡선 A - 본 발명의 애노드를 갖는 셀. 곡선 B - Zn 호일 애노드를 갖는 셀.
- [0191] 실시예 8
- [0192] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 애노드를 60%의 Al 분말과 10%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다. 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 $325/250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 1" 직경과 약 0.15 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0193] 그 결과로 형성된 애노드를 Zn 대향 전극과, ZnSO_4 전해질을 포함하는 상업적인 세퍼레이터를 포함하는 테스트 셀에서 테스트하였다. Al 호일로 만들어진 애노드를 대조용으로 테스트하였다.
- [0194] 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 상기 애노드를 1 mV/s 스위프 속도(sweep rate)로 동적 전위로 분석시켰다. 도 27은 ZnSO_4 전해질에서 본 발명의 애노드(곡선 A)와 대조 Al 호일(곡선 B)을 1 mV/s 로 동적 전위로 스캔한 것을 도시한다. 본 발명의 애노드는 Al 호일에 비해 0.5 V만큼 개선된 부식 안정성을 입증하였다.
- [0195] 비교예 9
- [0196] 250 mA 방전에서 듀라셀 쿠퍼톱 AA 셀의 방전 프로파일을 데이터시트(datasheet)로부터 취하였다. 이 셀에서 MnO_2 의 양을 공개된 사양과 MSDS와 비교하여 계산하여, 8.4 내지 9.6 g를 산출하였다. 간단한 변환에 의해 26 내지 30 mA/g의 전류 밀도를 산출하였다. (데이터시트에 따라) 서비스 시간과 방전 전류를 곱하여 총 용량을 산출하고, 이것은 MnO_2 의 중량으로 나누는 것에 의해 비용량으로 변환될 수 있다. 이러한 방식으로 계산된 MnO_2 비용량의 함수로서 쿠퍼톱 AA 셀의 전압 프로파일은 도 28에 도시된다. 곡선 A는 듀라셀 쿠퍼톱 AA 셀의 비용량이 26 mA/g 방전율에서 일정한 전류 방전 하에 있는 최대 양 MnO_2 (9.6 g)에 대응한다. 곡선 B는 일정한 전류 방전 하에서 듀라셀 쿠퍼톱 AA 셀의 비용량이 30 mA/g 방전율에서 MnO_2 (8.4 g)의 최소 양에 대응한다. 곡선 C는 2.2 mA/g의 일정한 전류 방전율 하에서 듀라셀 쿠퍼톱 AA 셀의 비용량을 도시한다. 0.9 V 차단까지 계산된 MnO_2 비용량은 235 내지 270 mAh/g인 것을 용이하게 알 수 있다. 0.8 V 차단까지 외삽하면 245 내지 275 mAh/g의 약간 더 우수한 비용량을 산출할 수 있다. 방전 곡선은 Zn/ MnO_2 셀에 특정된 일반적인 경사 형상을 가진다. 5% 내지 95% 방전 깊이에서 전압 차이는 0.5 V에 근접하거나 또는 초기(5% DOD)[2.1 내지 2.4 V/Ah/g]의 30%에 근접한다. (셀에서 MnO_2 의 평균 값을 취하면) 2.2 mA/g의 극히 낮은 방전율에서 방전 쿠퍼톱 셀은 추가적인 고원(plateau)(곡선 C)이 나타났다. 총 비용량은 1.13-전자 방전에 대응하는 347 mA/g이었다. 방전 곡선은 5 내지 95% 방전 깊이에서 0.5 V의 전압 차이에 근접하는 일반적인 경사 형상을 여전히 가진다.
- [0197] 비교예 10
- [0198] AA 셀을 소매점에서 구매하고, Maccor 4300 시스템을 사용하여 중간 속도(mid-rate) 테스트에 대응하는 250 mA 방전을 수행하였다. 표 10.1은 250 mA 연속 방전 하에서 상업적인 AA 셀의 성능을 도시한다. 0.9 V 차단까지 전달된 총 용량은 표 10.1에 도시된다. 셀에서 MnO_2 의 양이 비교예 9와 동일한 것으로 가정하면, 셀의 총 용량은

MnO₂의 비용량으로 변환될 수 있다. 볼 수 있는 바와 같이, 이 방전 조건 하에서 상업적인 AA 셀은 200 내지 280 mAh/g를 전달한다. 간헐적으로 방전하고 전압 차단을 0.8V까지 연장하는 경우의 긍정적인 효과를 고려하더라도, 상업적인 알칼리 셀이 식 (1)에 설명된 MnO₂의 1-전자 환원으로 동작하고, 308 mAh/g로 제한되는 것으로 이해하는 것이 공정한 설명이다.

[0199] [표 10.1]

셀	총 용량 Ah	비용량 (mAh/g)	
		Min	Max
Rayovac	2.15	224	256
Rayovac	2.11	220	251
Energizer Max	1.84	191	219
Energizer Max	1.82	190	217
Duracell Coppertop	2.15	224	256
Duracell Coppertop	2.13	222	254
Duracell Quantum	2.35	244	279
Duracell Quantum	2.33	243	277

[0200]

[0201] US 7,972,726에 따른 비교예 11

[0202] 도 29는 US 7,972,726으로부터 생산된, AgBiO₃ 캐소드(곡선 (a)), EMD(MnO₂) 캐소드(곡선 (b)) 및 1:9 AgBiO₃:EMD 혼합물에 기초한 캐소드를 갖는 알칼리 버튼 셀에 대한 10 mA/g 방전율(곡선 (c))에서 방전 곡선을 도시한다. 이 조건 하에서, EMD(b)에 대한 방전 프로파일은 5 내지 95% DOD에서 0.5 V의 전압 차이를 갖는 비교예 9에서 설명된 상업적인 알칼리 셀과 유사하다. 약 290 mAh/g의 MnO₂ 용량은 1-전자 방전과 일치한다. AgBiO₃:EMD 혼합물로 만들어진 캐소드는 약 0.9 V에서 추가적인 고원을 보여주어, MnO₂ 용량을 상승시켰다. 최고의 성능은, 0.8 V 차단 전에 351 mAh/g를 전달한 1:9 AgBiO₃:EMD 혼합물에서 보고되었다. 이것은 MnO₂의 1.13-전자 방전에 대응한다.

[0203] 실시예 12

[0204] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Alfa Aesar사로부터 50%의 β-MnO₂, 5%의 Bi₂O₃ 및 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.

[0205] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위로 압축 물딩하여, 1" 직경과 1.6-1.8 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.

[0206] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여, 상업적인 알칼리 셀로부터 추출된 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 애노드 슬러리를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 물에 6M KOH을 용해한 용액을 전해질로 사용하였다.

[0207] 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. 도 30은 MnO₂의 비용량의 함수로서 35 mA/g 일정한 전류 방전에서 실시예 12에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다. 도 30에 도시된 방전 프로파일은 종래의 Zn/MnO₂ 셀에 비해 상당히 보다 편평한 것으로 보인다. 5 내지 95% DOD의 전압 차이는 약 0.1 V이거나 또는 초기의 10% 미만이다. MnO₂의 비용량은 600 mAh/g에 근접하였거나 또는 이론적인 2-전자 방전 (616 mAh/g)의 97%에 근접하였다.

[0208] 실시예 13

[0209] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물을 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Tronox사로부터 50%의 EMD(γ- 및 ε-MnO₂의 혼합물), 5%의 Bi₂O₃ 및 15%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.

- [0210] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 1 인치 직경과 1.6-1.8 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0211] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여, 상업적인 알칼리 셀로부터 추출된 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 애노드 슬러리를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 물에 6M KOH을 용해한 용액을 전해질로 사용하였다.
- [0212] 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. 도 31은 29 mA/g(곡선 A)와 59 mA/g(곡선 B)에서 MnO₂의 비용량의 함수로서 실시예 13에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다. MnO₂의 비용량은 29 mA/g 방전율에서 600 mAh/g에 근접하였고, 59 mA/g 방전율에서 560 mAh/g에 근접하였다.
- [0213] 실시예 14
- [0214] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물은 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Tronox사로부터 80%의 EMD(γ - 및 ϵ -MnO₂의 혼합물), 5%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS 당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.
- [0215] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 1" 직경과 1.6-1.8 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0216] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여, 상업적인 알칼리 셀로부터 추출된 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 애노드 슬러리를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 물에 7M KOH을 용해한 용액을 전해질로 사용하였다.
- [0217] 상기 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 9 mA/g의 방전율로 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. MnO₂의 비용량은 590 mAh/g이었다. 도 32는 9 mA/g 방전율(곡선 A)에서 MnO₂의 비용량과 2.2 mA/g(곡선 B)에서 듀라셀 쿠퍼톱 셀의 비용량의 함수로서 실시예 14에 따른 셀의 전압 프로파일을 도시한다. 5 내지 95% DOD의 전압 차이는 0.163V 또는 13.6%(곡선 A)이었다. 2.2 mA/g에서 듀라셀 쿠퍼톱 셀에 대한 방전 프로파일(곡선 B)이 비교를 위해 도시된다.
- [0218] 실시예 15
- [0219] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물은 67% 대 33%(중량비)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 캐소드를 Erachem사로부터 80%의 EMD(γ - 및 ϵ -MnO₂의 혼합물), 5%의 C45 카본 블랙을 추가적으로 혼합하는 것에 의해 준비하였다. 그 결과로 형성된 혼합물에 DDQ 도펀트를 4.2 몰의 PPS당 1 몰의 DDQ의 양으로 추가하였다.
- [0220] 상기 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 1" 직경과 1.6-1.8 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0221] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여, 상업적인 알칼리 셀로부터 추출된 상업적인 부직포 세퍼레이터(NKK)와 Zn 애노드 슬러리를 포함하는 테스트 셀을 조립하였다. 물에 7M KOH을 용해한 용액을 전해질로 사용하였다.
- [0222] 상기 셀을 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 9.5 mA/g의 방전율로 일정한 전류 조건 하에서 방전시켰다. MnO₂의 비용량은 541 mAh/g이었다. 도 33은 5 내지 95% DOD의 전압 차이가 0.180V 또는 14.1%(곡선 A)인 것을 도시한다. 2.2 mA/g에서 듀라셀 쿠퍼톱 셀에 대한 방전 프로파일(곡선 B)이 비교를 위해 도시된다.
- [0223] 실시예 16
- [0224] PPS 베이스 폴리머와 이온 소스 화합물 LiOH 일수화물은 67% 대 33%(중량/중량)의 비율로 함께 각각 추가하였고, 제트 밀링을 사용하여 혼합하였다. 혼합물을 낮은 압력 하에서 30분 동안 325°C/250°C에서 압축 몰딩하였다. 25% 내지 50%의 황 분말, 5% 내지 15%의 C45 카본 블랙, 및 0% 내지 10%의 LiNO₃을 이온 전도성 고체 폴리머 물질과 추가적으로 혼합하는 것에 의해 폴리머-황 복합 캐소드를 준비하였다. 상기 물질을 30 분 동안 120°C에서 스테인리스 스틸 메쉬(Dexmet) 위에 압축 몰딩하여, 15 mm 직경과 0.3 내지 0.4 mm 두께의 캐소드 디스크를 생산하였다.
- [0225] 그 결과로 형성된 캐소드를 사용하여 2035 코인 셀 하드웨어에서 테스트 셀을 조립하였다. 25 마이크론 두께와 19 mm 직경의 폴리프로필렌 세퍼레이터(셀가드)를 15 mm 직경의 리튬 호일 애노드 물질과 함께 사용하였다.

DOL/DME의 50/50 (볼륨/볼륨) 혼합물에 1M LiTFSI 염이 용해된 액체 전해질을 0.5M LiNO₃ 첨가제와 함께 사용하였다. 상기 셀을 낮은 산소 및 물 레벨에서 아르곤 가스로 충전된 글러브박스에서 조립하였다. 셀을 Maccor 4600 배터리 테스트 시스템을 사용하여 일정한 전류 조건(1 mA) 하에서 방전시켰다. 방전은 1.75 V의 전압에서 종료하였다.

[0226] 도 34는 본 발명의 셀에서 Li/복합 폴리머-황 캐소드에 대한 제1 방전 전압 곡선을 도시한다. 제1 사이클 동안 방전 전압 프로파일은 도 34에 도시된다. 복합 폴리머-황 캐소드는 캐소드에서 황의 양에 기초하여 > 1300 mAh/g의 높은 초기 용량을 제공하는 것을 볼 수 있다. 도 34에서 셀은 또한 ~ 2.3V와 ~ 2.1 V에서 2개의 고원을 갖는 방전 전압 곡선을 도시한다. 이것은 복합 폴리머-황 시스템이 안정된 전기화학 쌍(electrochemical couple)에 일치하는 리튬/황 시스템에 예상되는 전압 곡선을 생성하면서 높은 용량을 가능하게 한다는 것을 보여준다.

[0227] 실시예 17

[0228] 복합 폴리머-황 캐소드를 실시예 16에 설명된 바와 같이 제조하였다. 이 캐소드를 리튬 금속 애노드, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 및 0.5M LiNO₃ 첨가제와 함께 DOL/DME에 용해된 1M LiTFSI 전해질을 사용하여 코인 셀로 조립하였다. 셀을 Maccor 4600 배터리 테스트 시스템을 사용하여 일정한 전류 조건(1 mA) 하에서 방전시켰다. 방전은 1.75 V의 전압에서 종료하였다. 충전은 2개의 단계, 즉 2.3 V의 최대 전압까지 0.2 mA 전류의 더 낮은 충전율에서 제1 단계, 및 2.45 V의 최대 전압까지 1 mA 전류의 더 높은 충전율에서 제2 충전 단계로 수행되었다. 이 테스트 셀에 대한 전체 충전 용량은 제한되었다. 이 셀은 실온에서 수 회 사이클링이 허용되었다.

[0229] 도 35는 본 발명의 Li/복합 폴리머-황 셀에 대한 사이클 수의 함수로서 방전 용량 곡선을 도시하는 그래프이다. 이 그래프는 복합 폴리머-황 캐소드가 캐소드 내 황의 양에 기초하여 적어도 1000 mAh/g의 높은 가역적인 용량을 가지고 가역적인 충전/방전을 지원할 수 있다는 것을 보여준다.

[0230] 비교예 18

[0231] 매우 정렬된 섞어짜 복합 전극의 가치 있는 실시예는 문헌[Ji, X.; Lee, K.T.; Nazar, L.F. Nature Materials 2009, 8, 500-506]에 제시되어 있다. 이 복합 캐소드는 155°C에서 열 처리를 통해 기공에 황이 형성된 CMK-3 메조다공성 탄소(mesoporous carbon)를 사용하였다. 도 36은 문헌 실시예 Li/황-CMK-3에 대한 제1 방전을 본 발명의 Li/복합 폴리머-황과 비교한다.

[0232] 이 실시예에서 복합 캐소드를 시클로펜타논(cyclopentanone)으로부터 탄소 코팅된 알루미늄 전류 콜렉터 위에 슬러리 주조하였다. 캐소드는 84 중량%의 CMK-3/S 복합, 8 중량%의 수퍼-S 탄소, 및 8 중량%의 PVDF 바인더를 사용하였다. 전해질은 에틸 메틸 술폰(ethyl methyl sulphone)에 1.2 M LiPF₆이 용해된 것으로 구성되었고, Li 금속은 애노드로 사용되었다. 비교하여, 실시예 16에 설명된 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드에 대한 결과를 동일한 그래프 위에 도시하였다. 본 발명의 복합 폴리머-황 캐소드는 복합 황 캐소드의 문헌 실시예보다 더 나은 결과를 제공하거나 우수한 것으로 제공되는 것이 명백하다.

[0233] 비교예 19

[0234] 리튬 배터리를 위한 캐소드로서 황-전도성 폴리머 복합물을 사용하는 것이 입증되었다. 하나의 경우에, 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 황화되어, 전도성 있고 화학적으로 활성인 캐소드 물질을 형성한다. 폴리머를 황화하는 것은 ~ 300°C의 상대적으로 높은 온도에서 일어난다. 이 물질에 대한 방전 곡선의 일 실시예는 미국 특허 출원 2014/0045059 [He, X.-M., 등]에 제시된 도 37에 도시되어 있다. 도 37은 Li/황-폴리아크릴로니트릴(S/PAN) 셀에 대해 보이는 일반적인 전압 특징(voltage signature)을 도시한다. 이 셀은, 2.0 V 미만의 평균 전압으로 단일 경사 전압 고원으로 나타난다. 본 발명의 셀에서 Li/복합 폴리머-황 캐소드에 대해 도 4에서 관찰된 전압 곡선과 비교하면, S/PAN 셀은 방전에 걸쳐 상당히 더 낮은 전압을 보여주어, 와트시(Watt-hour)에 기초하여 더 낮은 에너지 밀도를 생성하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 본 발명의 복합 폴리머 폴리머-황 캐소드에 의해 제시된 전압 거동은 황화된 PAN-기반 캐소드의 전압 거동보다 우수하다.

[0235] 실시예 20

[0236] SRT802(액정 폴리머) 폴리머를, 이온 소스를 포함하는 화합물로서 리튬 수산화물 일수화물과, 2:1(중량비)의 비율로 각각 혼합하는 것에 의해 고체 폴리머 전해질 샘플을 만들었다. DDQ를 도펀트로 사용하였다. 도펀트에 대한 폴리머의 중량 비율은 2:1이었다. 혼합물을 적당한 압력(500-1000 PSI) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 열

처리하였다. 샘플의 표면 이온 전도율을 표준 AC-EIS를 사용하여 측정하였다. 샘플을 스테인리스 스틸 블록 전극들 사이에 샌드위치하여 테스트 장비에 놓았다. 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 800 KHz 내지 100 Hz의 범위에서 AC-임피던스를 레코딩하여 전해질 전도율을 결정하였다. 6개의 샘플을 준비하고 테스트하였다. 평균 전도율은 약 19% 표준 편차로 3.7×10^{-4} S/cm이었다. 상기 결과는 다음 표 20.1에서 제시된다.

[표 20.1]

샘플	전도율 (S/cm)
1	3.42E-04
2	4.78E-04
3	4.09E-04
4	2.69E-04
5	3.46E-04
6	4.04E-04
평균	3.75E-04
표준 편차	7.18E-05
표준 편차 %	19.2%

실시예 21

SRT900(액정 폴리머) 폴리머를, 이온 소스를 포함하는 화합물로서 리튬 수산화물 일수화물과, 2:1(중량비)의 비율로 각각 혼합하는 것에 의해 고체 폴리머 전해질 샘플을 만들었다. DDQ를 도펀트로 사용하였다. 도펀트에 대한 폴리머의 중량 비율은 2:1이었다. 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 열 처리하였다. 샘플을 스테인리스 스틸 전극들 사이에 샌드위치하고 테스트 장비에 놓았다. 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 800 KHz 내지 100 Hz의 범위에서 AC-임피던스를 레코딩하여 전해질 전도율을 결정하였다. 6개의 샘플을 준비하고 테스트하였다. 평균 전도율은 약 25% 표준 편차로 1.5×10^{-3} S/cm이었다. 상기 결과는 다음 표 21.1에 제시된다.

[표 21.1]

샘플	전도율 (S/cm)
1	1.14E-03
2	1.39E-03
3	1.59E-03
4	1.31E-03
5	1.20E-03
6	2.13E-03
평균	1.46E-03
표준 편차	3.63E-04
표준 편차 %	24.9%

실시예 22

이온 소스를 포함하는 화합물과 폴리머를 여러 비율로 혼합하는 것에 의해 폴리머 전해질 샘플을 만들었다. DDQ를 도펀트로 사용하였다. 도펀트에 대한 폴리머는 몰비는 4.2이었다. 혼합물을 적당한 압력(500-1000 psi) 하에서 30분 동안 325/250 °C에서 열 처리하였다. 샘플을 스테인리스 스틸 전극들 사이에 샌드위치하고 테스트 장비에 놓았다. 생물학적 VSP 테스트 시스템을 사용하여 800 KHz 내지 100 Hz의 범위에서 AC-임피던스를 레코딩하여 전해질 전도율을 결정하였다.

결과는 아래 표에 제시된다. 높은 관찰된 전도율은 폴리머 전해질이 Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , OH^- , 및 Cl^- 를 포함하는 다수의 이온을 전도할 수 있다는 것을 암시한다.

이온 소스	이온 소스 중량 %	전도율 (S/cm)
Li ₂ O	33%	1.9E-04
Na ₂ O	33%	4.2E-05
MgO	33%	6.3E-07
CaCl ₂	33%	6.2E-03
MgCl ₂	20%	8.0E-03
AlCl ₃	15%	2.4E-03
NaOH	50%	1.3E-04
KOH	50%	2.2E-04

[0246]

[0247] Li⁺ 이온이 아닌 이온을 전도하는 능력은 폴리머 전해질에 새로운 응용을 열어 준다. 나트륨- 및 칼륨-기반 에너지 저장 시스템이 기본적으로 원료 물질이 저비용이고 상대적으로 풍부해서 Li-이온에 대한 대안으로 검토된다.

[0248] 칼슘, 마그네슘 및 알루미늄 전도율은 Li-이온 배터리의 능력을 넘어 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 다원자가 (multivalent) 인터칼레이션 시스템을 개발하는데 중요하다. 또한 이러한 물질을 사용하여 리튬보다 더 안정적이고 더 저렴한 비용으로 금속 애노드를 갖는 전력 소스를 생산하는 가능성이 있다.

[0249] 히드록실 전도율은 Zn/MnO₂, Ni/Zn, Ni-Cd, Ni-MH, Zn-공기, Al-공기를 포함하는 다수의 알칼리 화합물 질에 결정적이다. 히드록실 이온을 전도하는 폴리머 전해질은 알칼리 연료 전지와 슈퍼 커패시터에도 사용될 수 있다.

[0250] 실시예 23

[0251] 이온 전도성 고체 폴리머 물질:

[0252] 폴리페닐렌 설파이드 "PPS"(베이스 폴리머) 및 테트라클로로-1,4-벤조퀴논 "클로라닐"을 혼합하고 가열하여 고체 중간 폴리머 물질(solid intermediate polymer material)을 형성하고, 이온 소스를 포함하는 화합물과 혼합할 때 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 형성한다. 화합물은 10-50 중량%의 베이스 폴리머를 포함한다. 가열 단계는 반응물의 온도를 250-350℃로 올리고 약 10분에서 8시간으로 밤새 걸린다. 일 양상에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질 또는 그의 중간체 또는 그의 반응물은 첨가제(예를 들어 전기 전도성 탄소)와 혼합되어 모두 이온 전도성이 있으며 첨가제의 기능적 속성(전기 전도성)을 제공하는 복합체를 형성할 수 있다.

[0253] Zn 애노드:

[0254] 아연 파우더(순수한 파우더 또는 비스무스, 인듐, 칼슘, 알루미늄 및 공지된 다른 합금제와 합금화된 아연 파우더)는 고체 중간 폴리머 물질, 수산화 리튬, 전도성 탄소 첨가제(예를 들어, Timcal의 C45 또는 KS6L 그래파이트, EC600- AkzoNobel의 고 표면적 탄소), 첨가제 산화 아연 및/또는 다른 부식 저항성 첨가제와 혼합된다. PVDF 또는 Kynar PVDF는 바인더로서 용매로서의 NMP와 함께 사용된다. 혼합기(예를 들어, Thinky)가 사용될 수 있고 혼합하는데 사용되는 경우 혼합물은 균질한 슬러리를 얻을 때까지 혼합된다(예를 들어, 2000 rpm에서 10-30분). 슬러리는 그 다음 닥터 블레이드 기술에 의해 그래파이트 프라이머(graphite primer)가 미리 코팅된 얇은 층을 갖는 전류 컬렉터(스테인레스 스틸, 티타늄 또는 니켈 포일) 상에 주조된다. 그 다음 전극이 80-120℃에서 2-12시간 동안 건조되고, 코인 셀 또는 파우치 셀에 대해 원하는 치수로 캘린더링되고(calendared) 슬라이싱되었다(sliced).

[0255] MnO₂ 캐소드:

[0256] EMD MnO₂ 파우더가 전도성 첨가제(예를 들어, C45, KS6L 그래파이트, EC600 고표면적 탄소 등), 고체 중간 폴리머 물질 및 이온 화합물 수산화 리튬과 혼합된다. PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드) 또는 Kynar PVDF가 바인더로서 용매로서의 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)와 함께 사용된다. Thinky 브랜드 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리가 얻어질 때까지 2000rpm에서 10-30분 동안 혼합물을 혼합한다. 슬러리는 그 다음 닥터 블레이드 기술에 의해 그래파이트 프라이머가 미리 코팅된 얇은 층을 갖는 전류 컬렉터(스테인레스 스틸, 티타늄 또는 니켈 포일) 상에 주조된다. 그 다음 전극이 80-120℃에서 2-12시간 동안 건조되고, 코인 셀 또는 파우치 셀에 대해 원하는 치수로 캘린더링되고 슬라이싱되었다. 전체적으로, 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 총 캐소드 중량의 약 2-30 중량

%이고, 활성(이 경우에는 EMD)은 약 20-80 중량%이고, 탄소는 약 3-30 중량%이고, 액체 전해질을 포함한다.

[0257] 전해질:

[0258] 다양한 전해질이 사용될 수 있다. 일 양상에서, 전해질 제제는 첨가제로 산화 아연을 갖는 36 중량%의 수산화 칼륨을 함유하는 수용액이다. 일 양상에서, 0.5-4 중량%의 황산 망간(또는 다른 Mn(ii) 염)의 첨가제를 첨가하여 1-3몰 농도의 황산 아연 염이 사용된다. 이들 수성 전해질은 0.5-2 중량%의 겔화제(gelling agent), 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) 이산(di-acid)(또는 공지된 다른 겔화제)이 첨가될 수 있다. 일 양상에서, 이온 전도성 고체 폴리머 물질은 전해질로서 사용되고, 분리기는 필요하지 않으며, 소량의 KOH 용액 또는 다른 액체 전해질 용액이 선택적으로 애노드 또는 캐소드에 첨가될 수 있다.

[0259] 셀 구성:

[0260] CR2032 코인 셀, 보빈(bobbin) 원통형 셀, 단층 및 다층 파우치 셀 모두 동일한 캐소드 및 애노드 조합을 사용하여 제작되었다. 셀 조립 단계는 전극 슬러리, 밀폐, 크림핑(crimping)을 포함하여 업계에서 일반적으로 사용되는 것과 동일하다. 코인 셀을 예로 들면, 상술한 바와 같이 상기 설명된 황산 아연 액체 전해질로 적서진 부직포 분리막 층(non-woven separator layer) 사이에 캐소드 및 애노드가 끼워넣어진다. 도 41은 CR2032 코인 셀 포맷에서 충전식 Zn-MnO₂ 배터리의 전형적인 충전-방전 프로파일을 도시한다.

[0261] 이 구성은 2차 전지로 설명되었지만 1차 전지로도 유용하다는 것이 발견되었다.

[0262] 표 23.1을 참조하면, 이온 전도성 고체 폴리머 물질을 사용하는 다수의 구성이 도시되어 있다. 아연 공기 구성, 3 개의(1-3) 2차 알칼리 구성이 주요 구성이다.

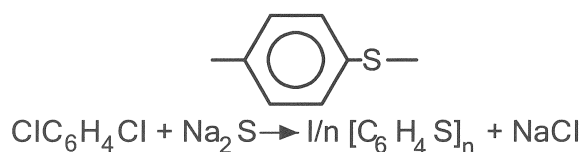
[0263] 2차 제제(1)는 도 41 및 관련된 논의에 대응한다.

[0264] 2차 제제(2)는 도 38-40 및 관련된 논의에 대응한다. 액체 수산화 칼륨 전해질이 첨가되었다. 캐소드 및 애노드 제조를 위한 절차는 기계적 혼합기 또는 슬러리 캐스팅의 사용을 포함하지 않는다. 애노드 및 캐소드는 바인더(PVDF 없음)를 함유하지 않았고 NMP 용매를 필요로 하지 않았다.

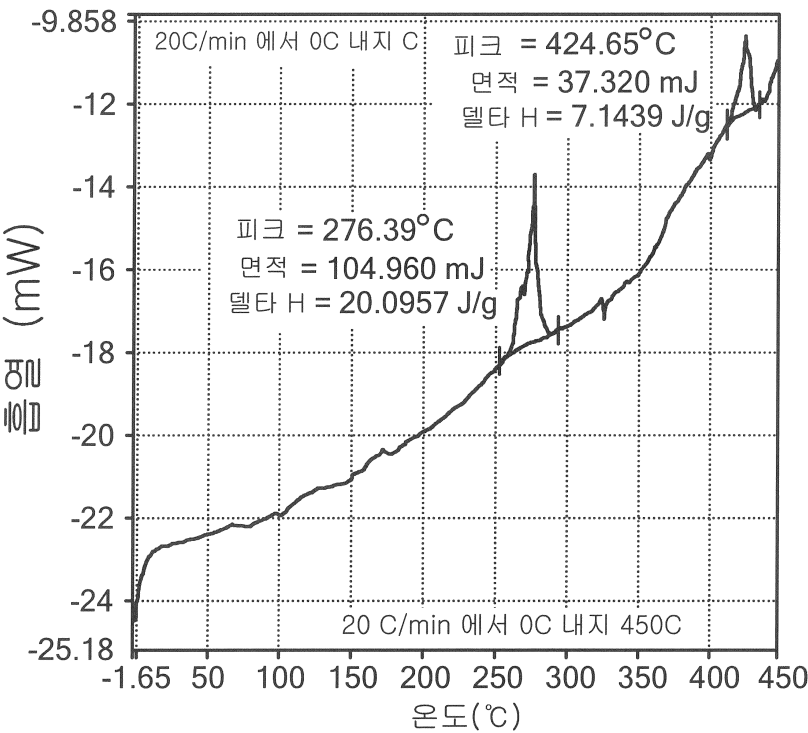
[0265] 본 발명은 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었으나, 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 설명을 관독한 후, 여러 변경, 균등물로의 대체, 및 본 명세서에서 제시된 것에 다른 변형을 수행할 수 있을 것이다. 그러므로 본 명세서에서 특허로 보호받고자 하는 범위는 첨부된 청구범위에 한정된 사항과 그 균등범위에 의해 제한되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2



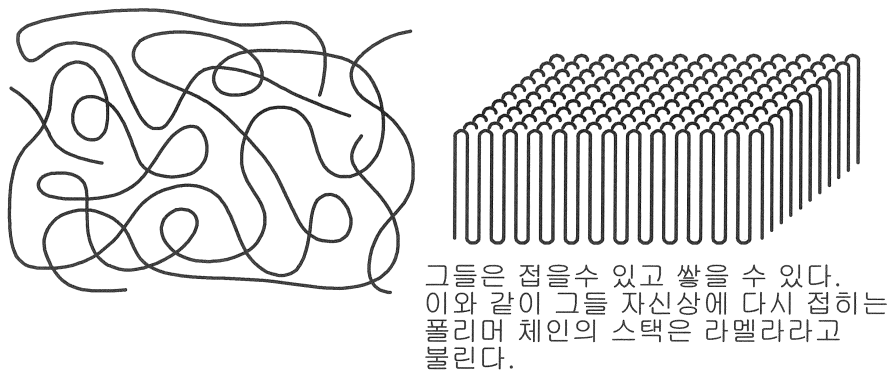
반-결정질 베이스 폴리머의 동적 스캔 열량계 곡선

도면3

화합물	A	B	C	D
베이스 레진				
Phillips-Chevron Ryton QC160N PPS	80 중량%	50 중량%	67 중량%	50 중량%
이온 소스 필터				
산화 아연, 20nm 구체	20 중량%	50 중량%		
산화 리튬, 2 마이크로 미만으로 분쇄됨			33 중량%	50 중량%

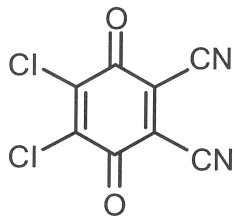
표 1
조사된 예시적 제제

도면4



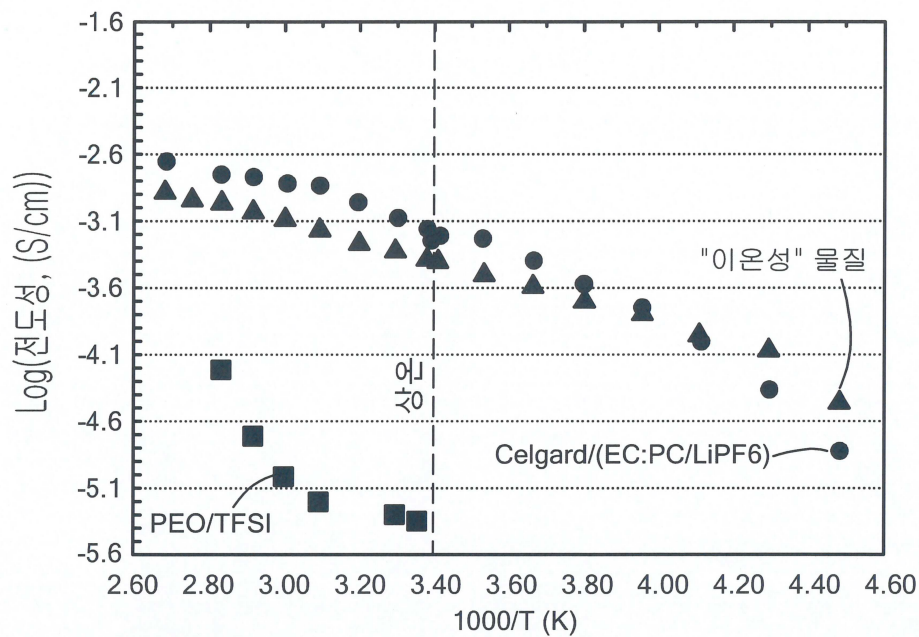
비정질 및 결정질 폴리머

도면5

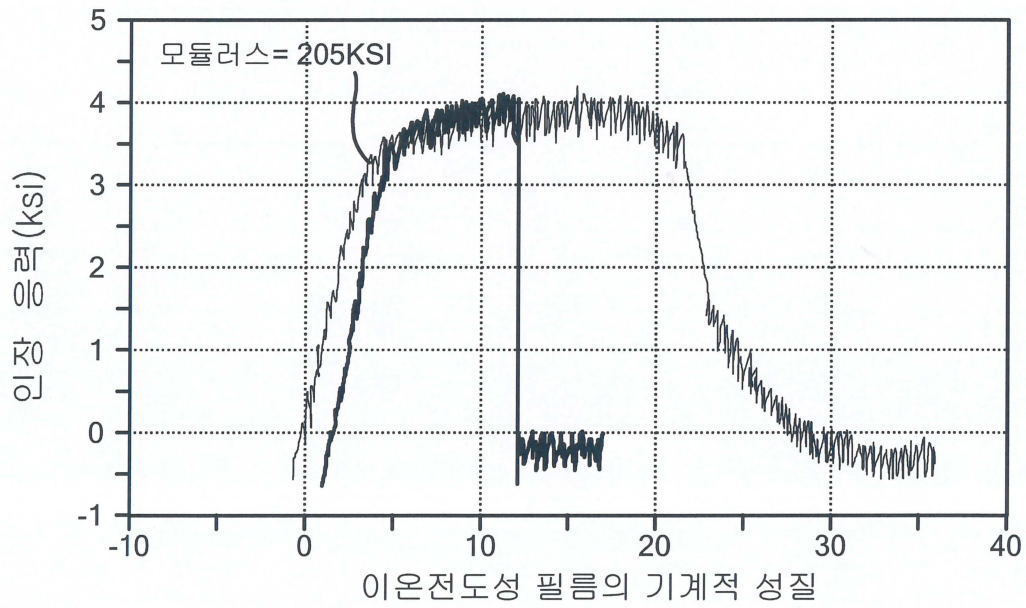


2,3-디시아노-5, 6-디클로로디시아노퀴논

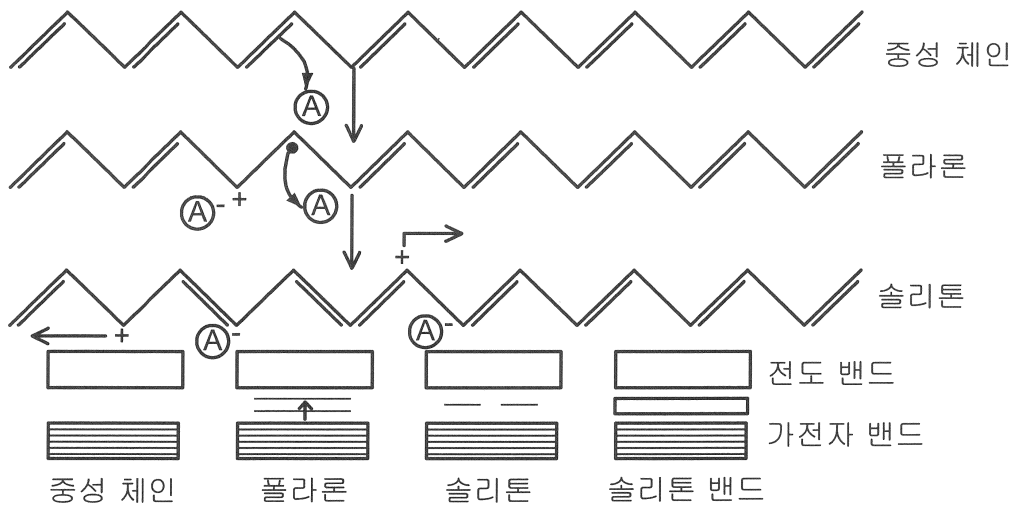
도면6



도면7

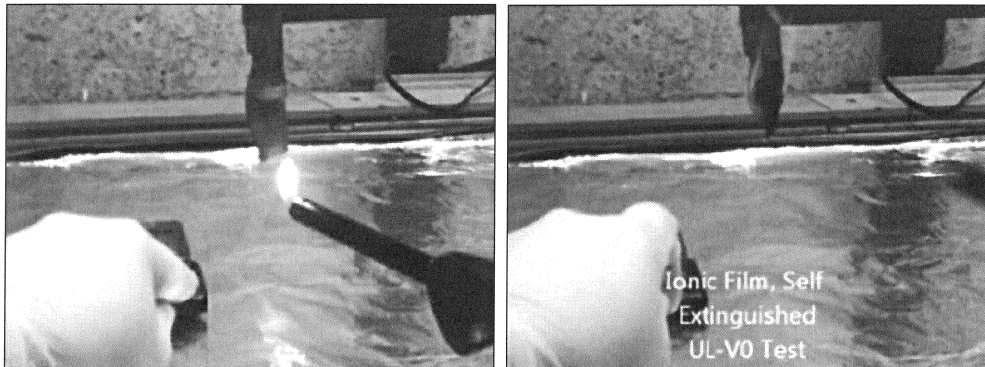


도면8



도면9

UL-VO 가연성 테스트를 통과하는 이온성 필름

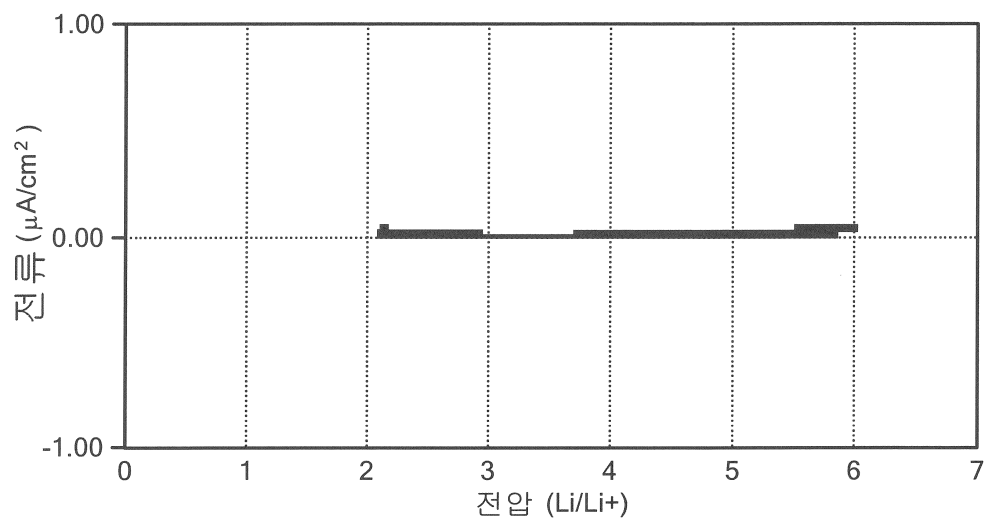


이온성 필름에 적용되는 불꽃

2초에 자기 소화된 불꽃

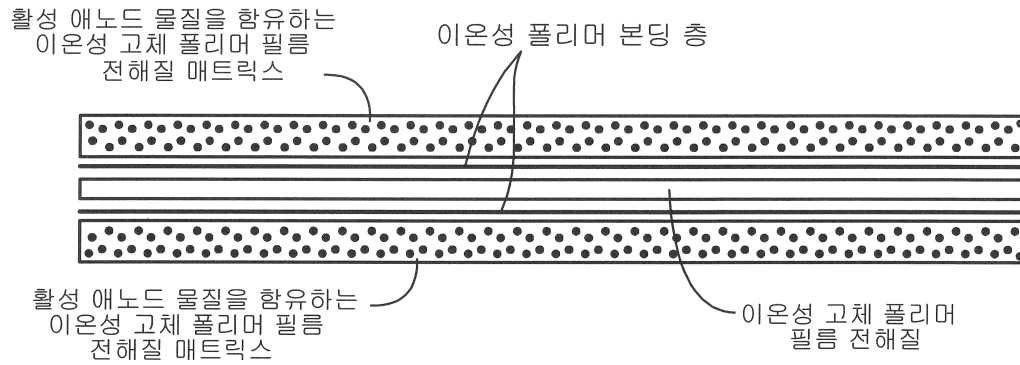
UL94 가연성 테스트

도면10



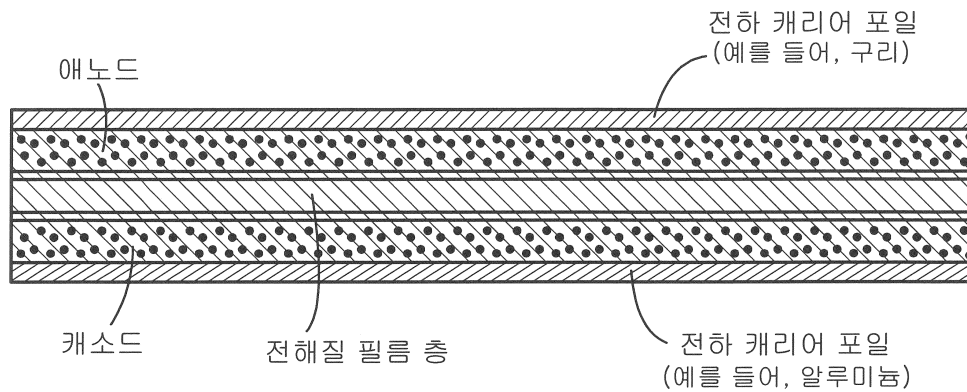
이온 전도성 폴리머 대 리튬 금속의 순환 전압 전류법

도면11



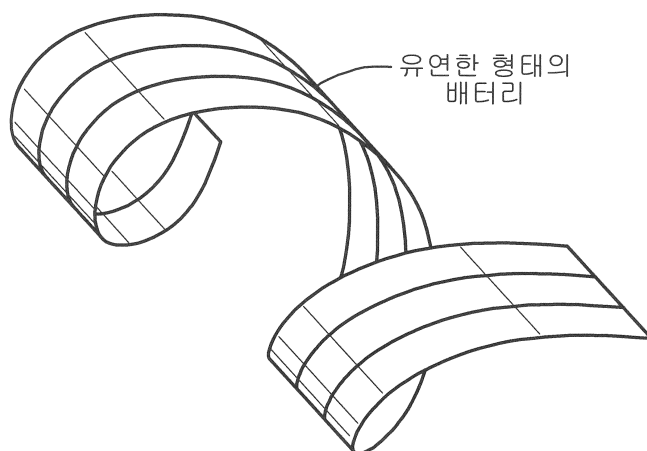
이온 전도성 전해질 및 전극 구성요소

도면12



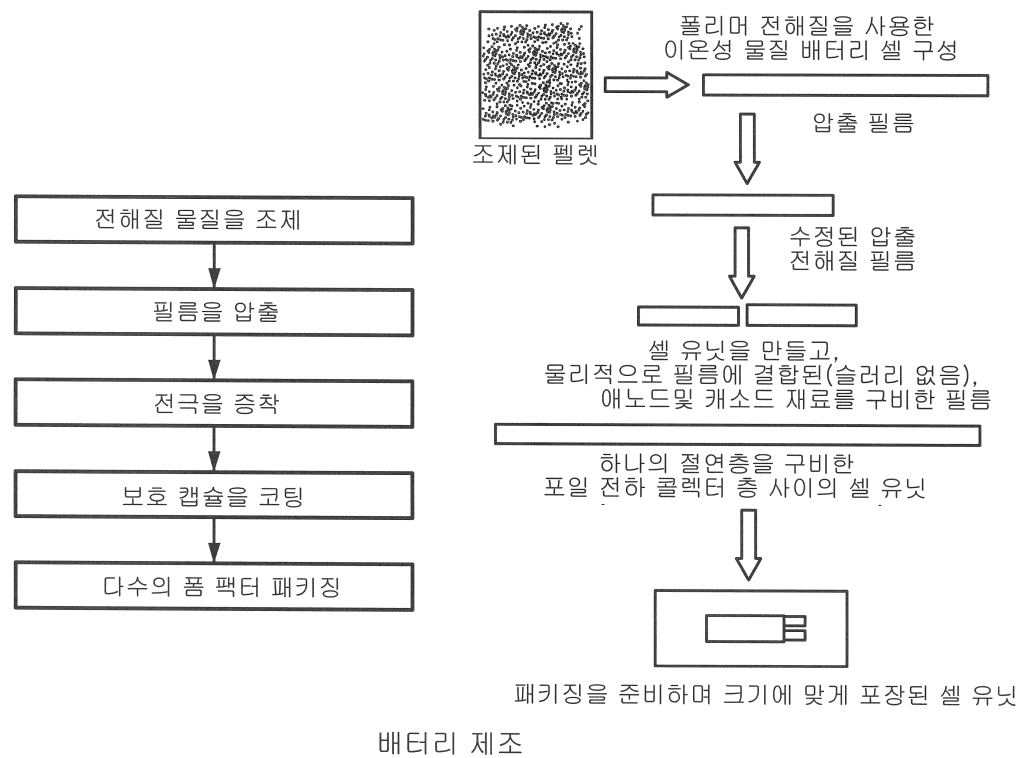
고체 상태 배터리-전극 및 전해질이 같이 본딩 됨

도면13

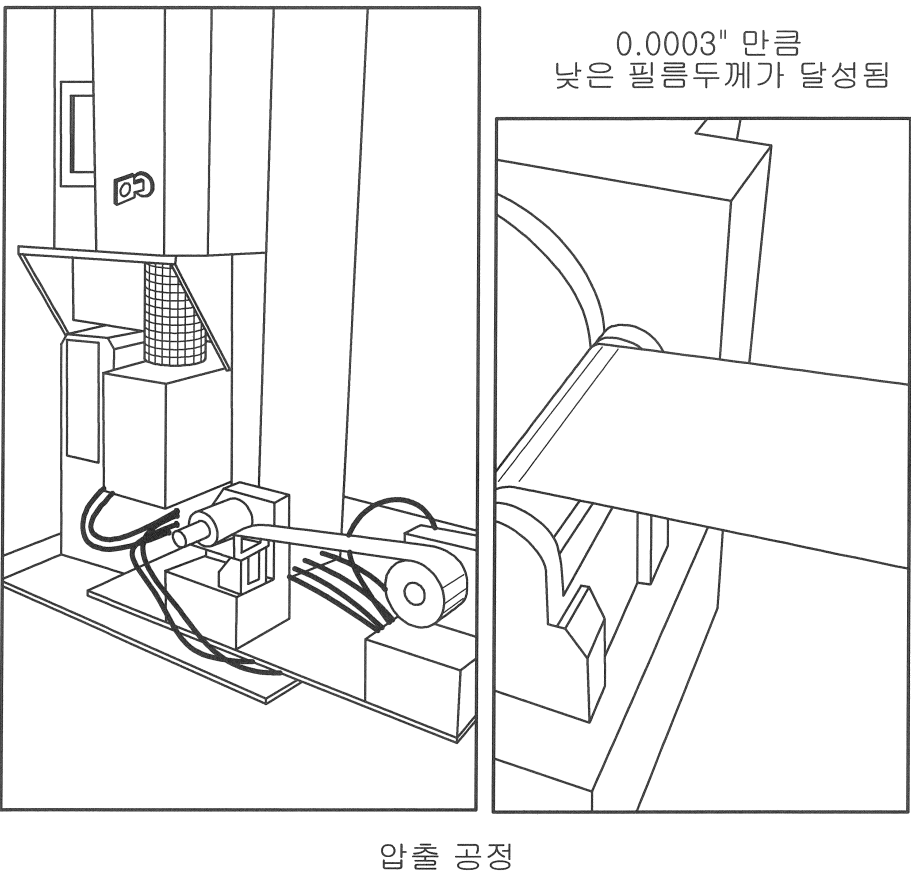


유연한 형태의 배터리

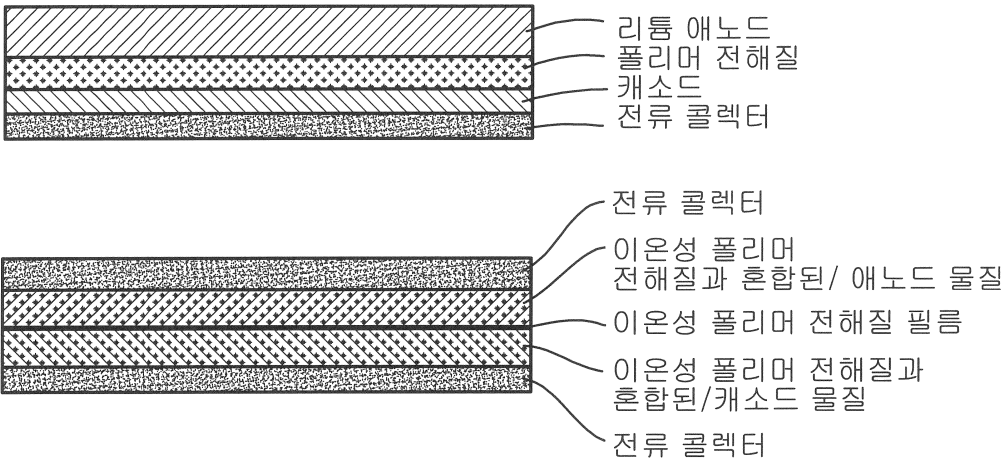
도면14



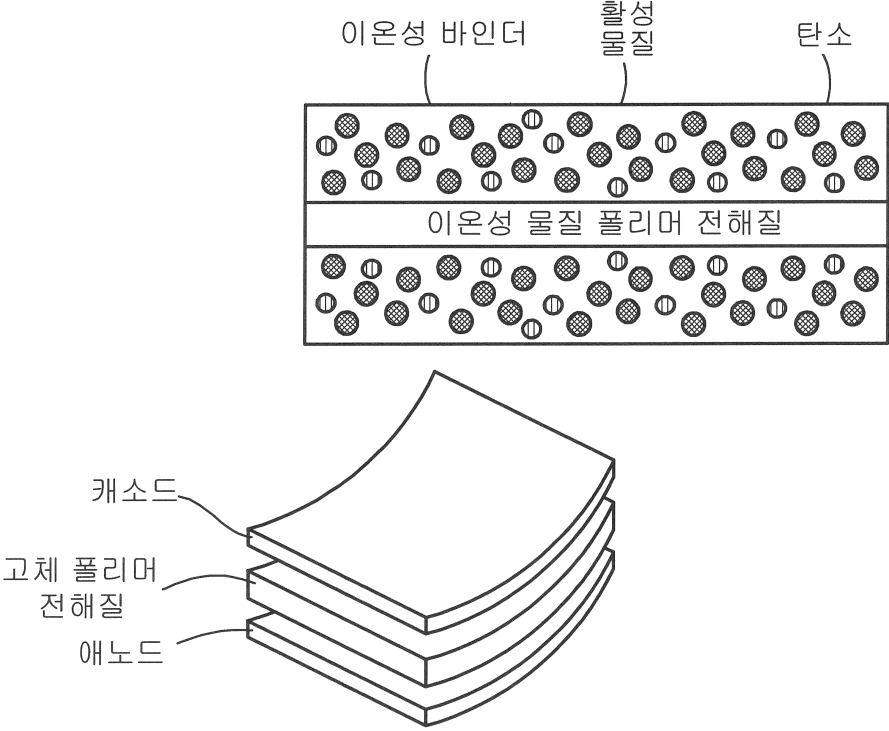
도면15



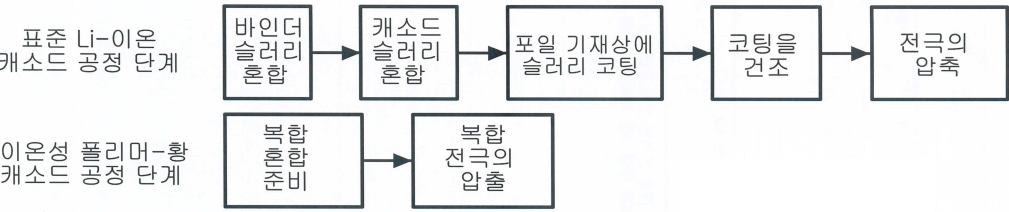
도면16



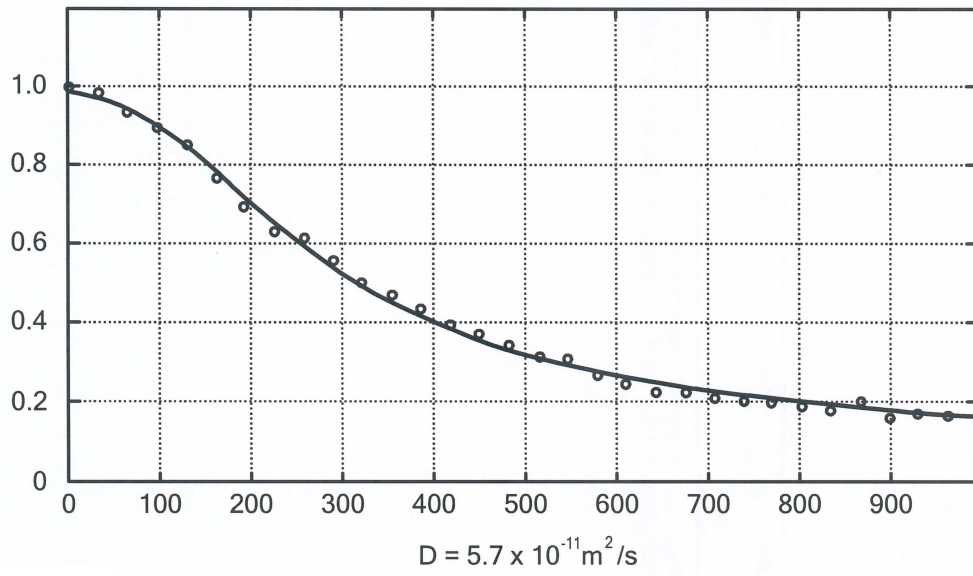
도면17



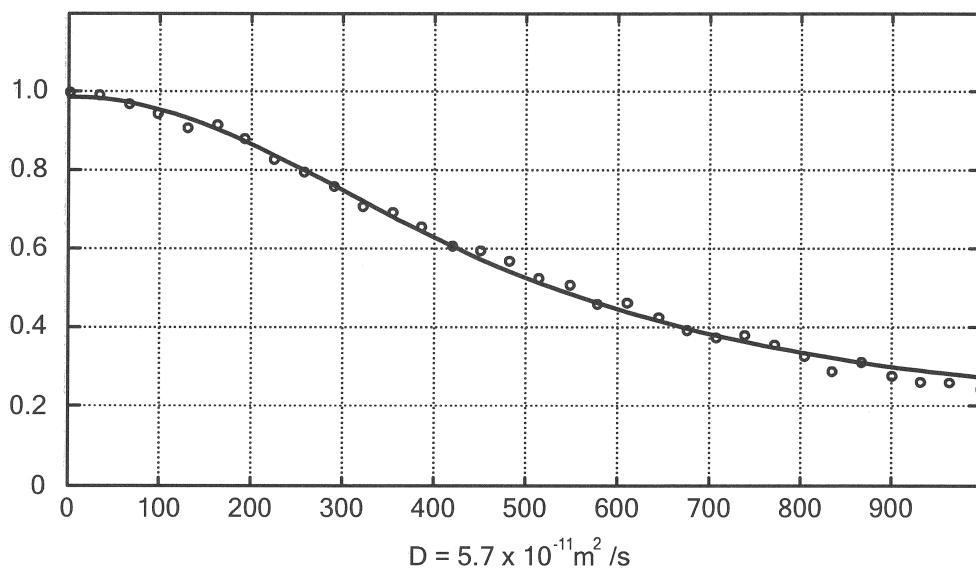
도면18



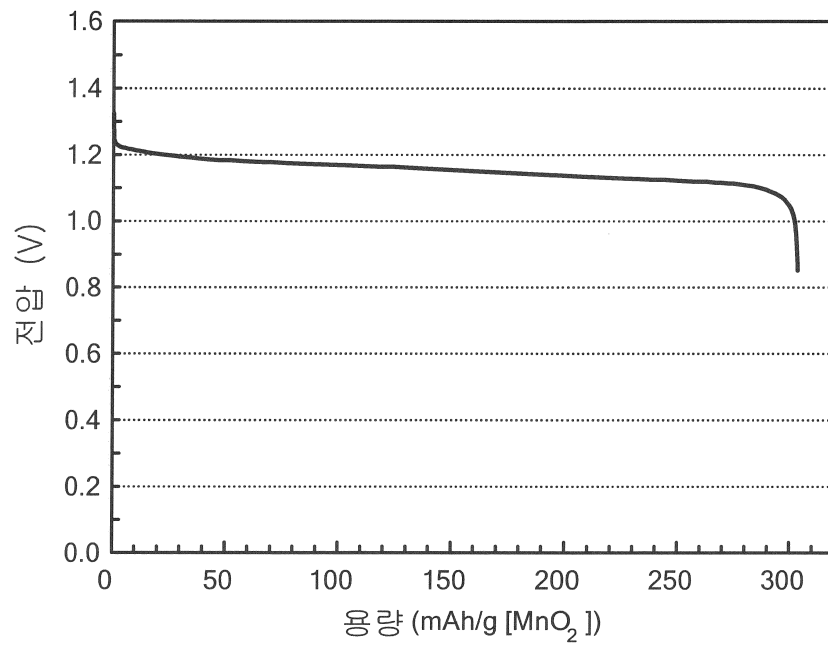
도면19



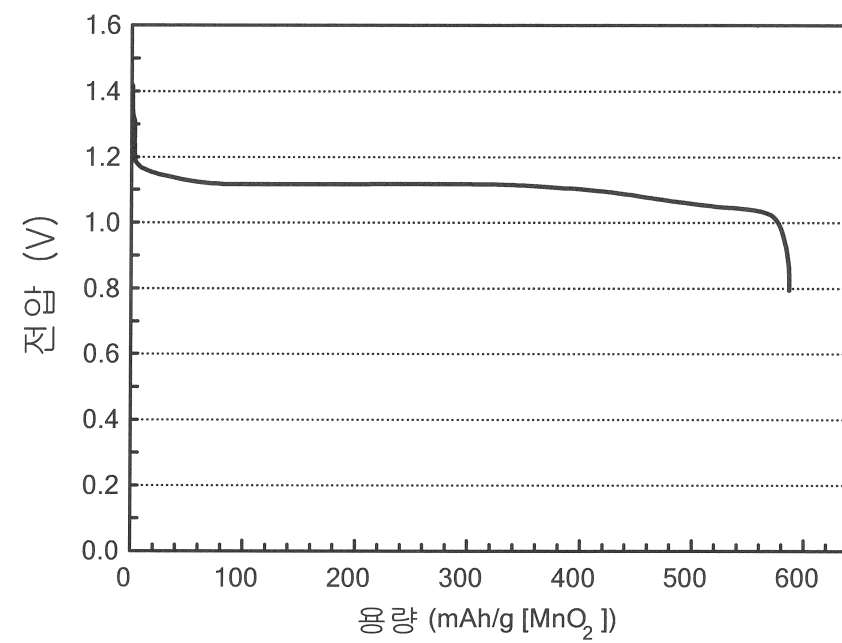
도면20



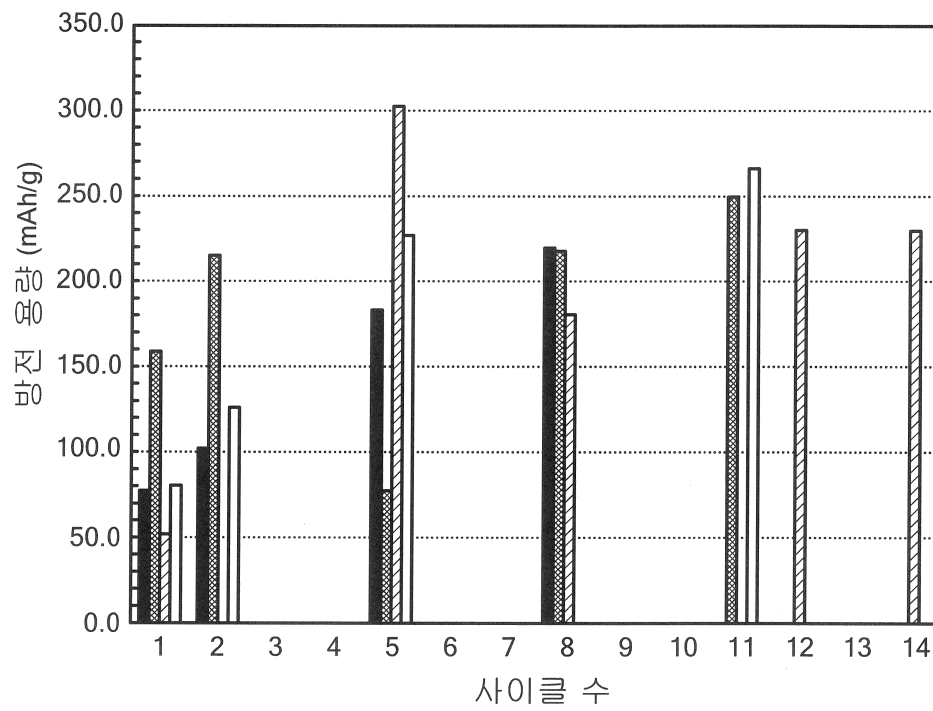
도면21



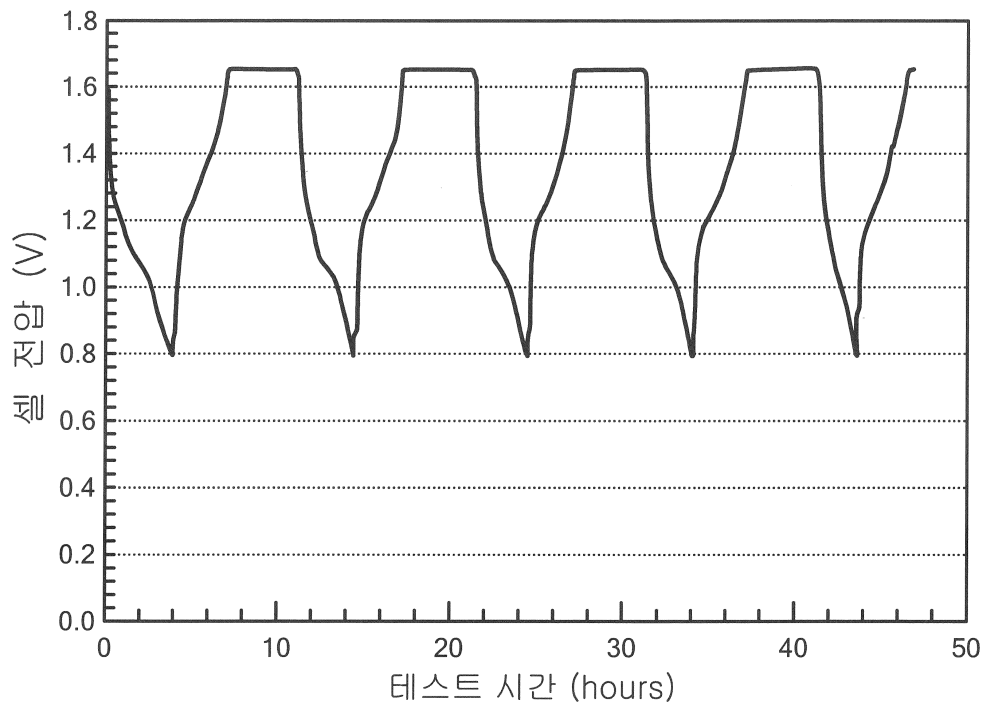
도면22



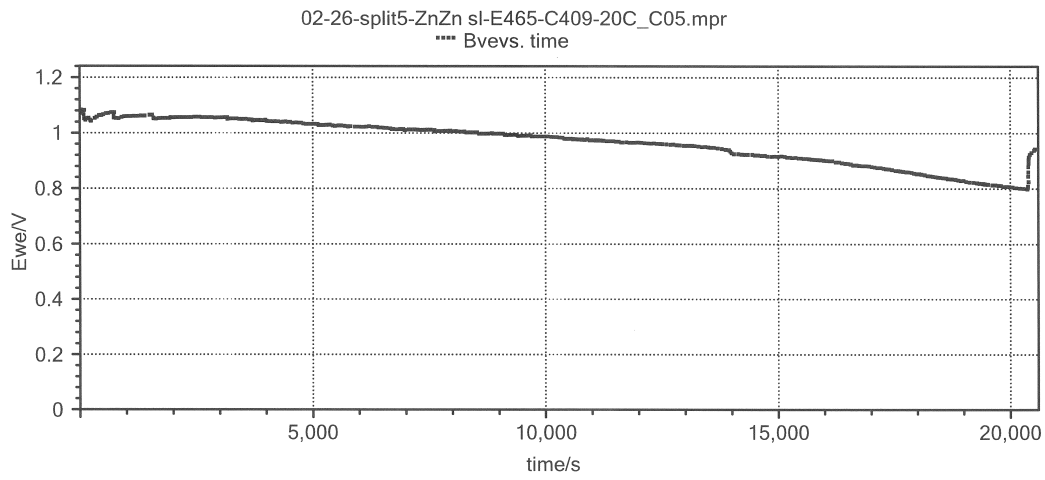
도면23



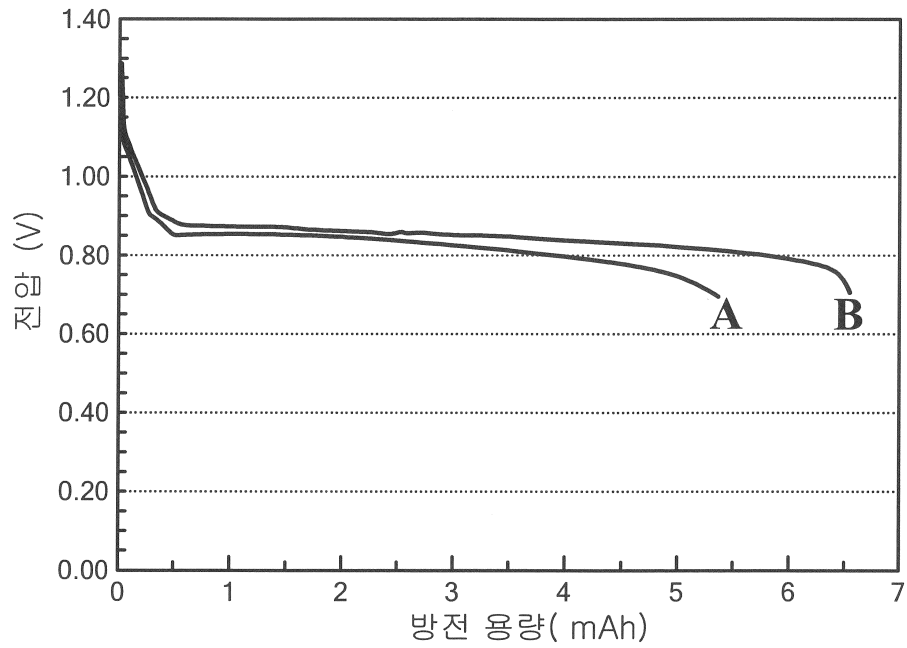
도면24



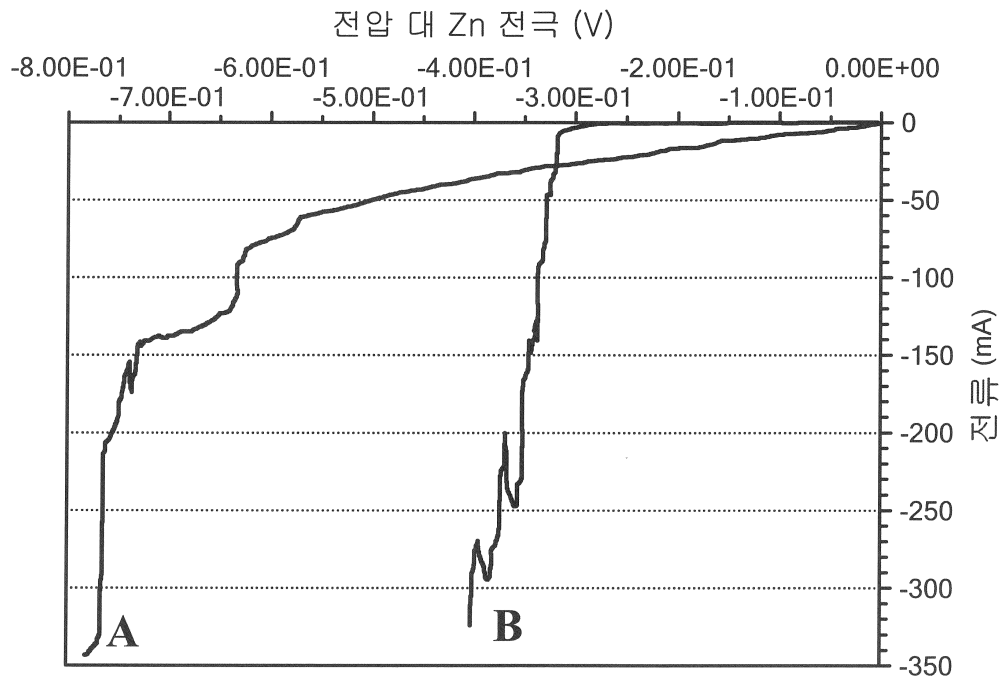
도면25



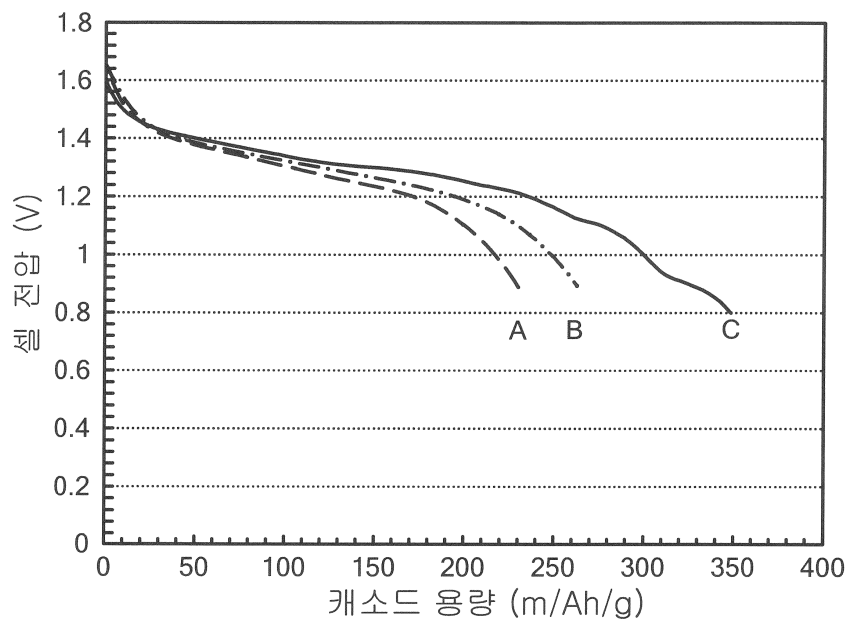
도면26



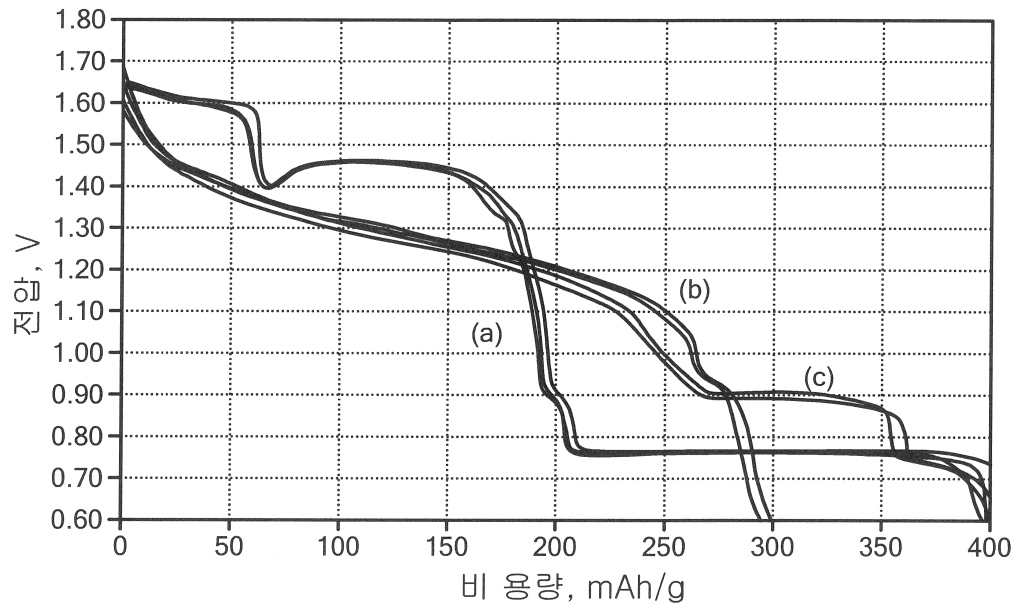
도면27



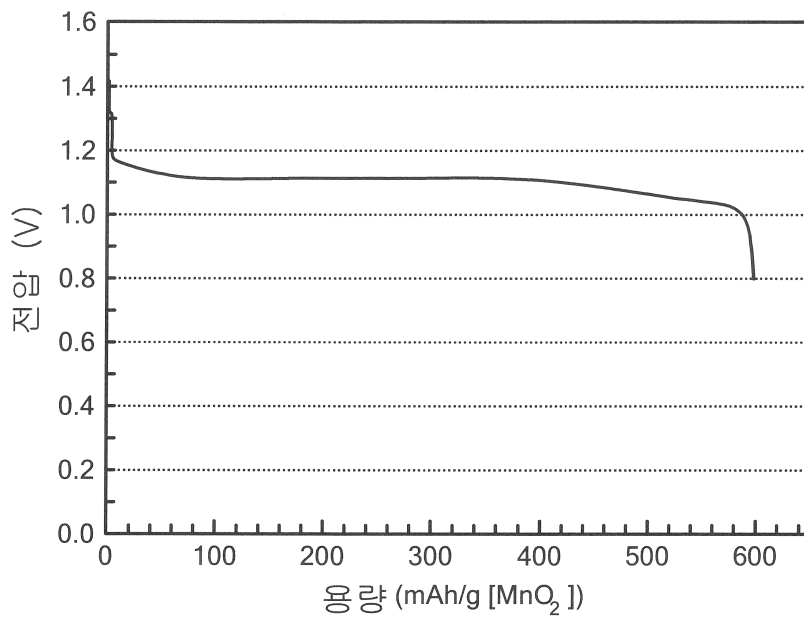
도면28



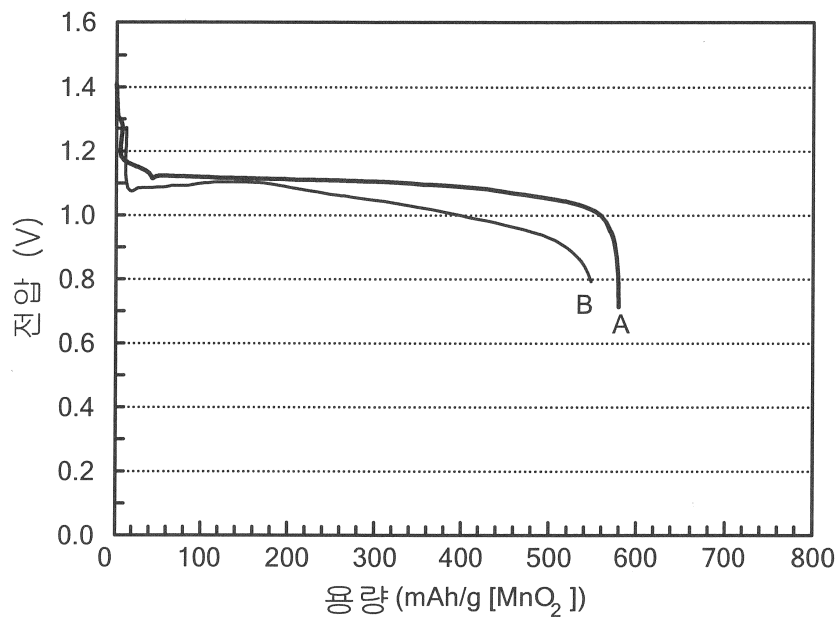
도면29



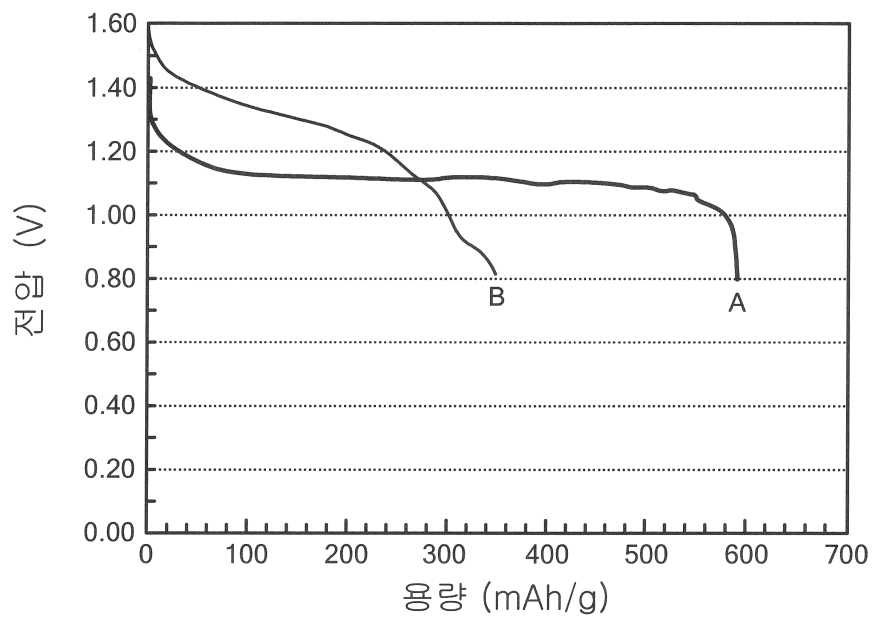
도면30



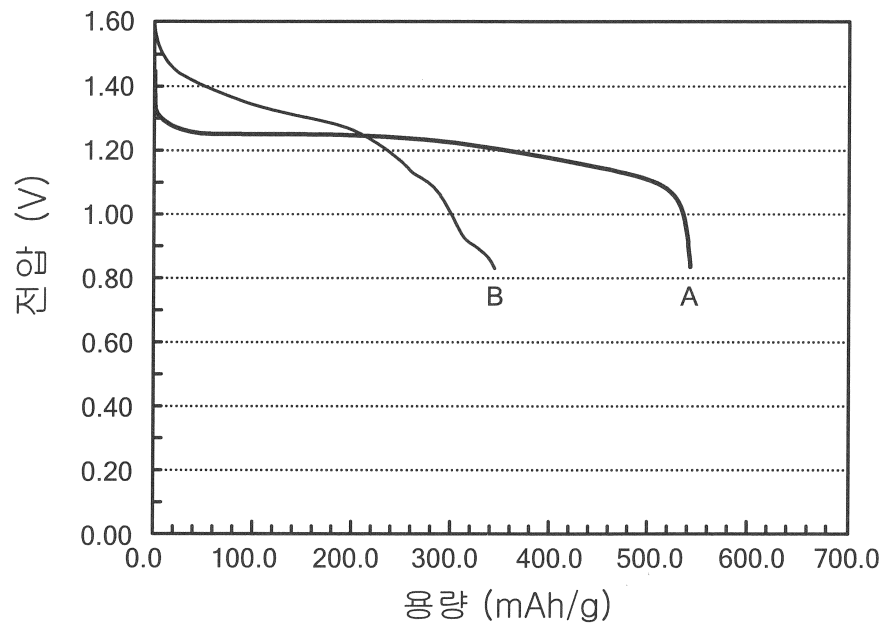
도면31



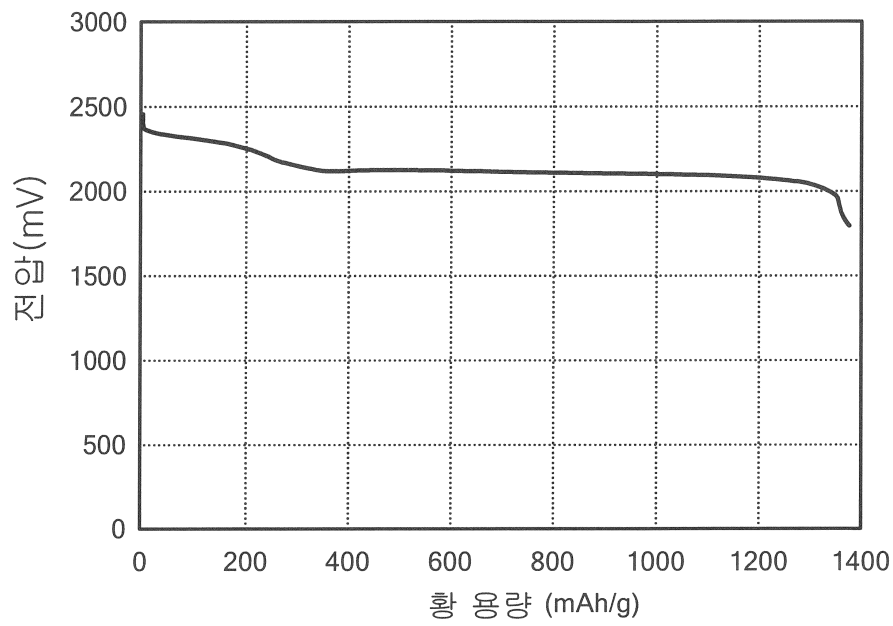
도면32



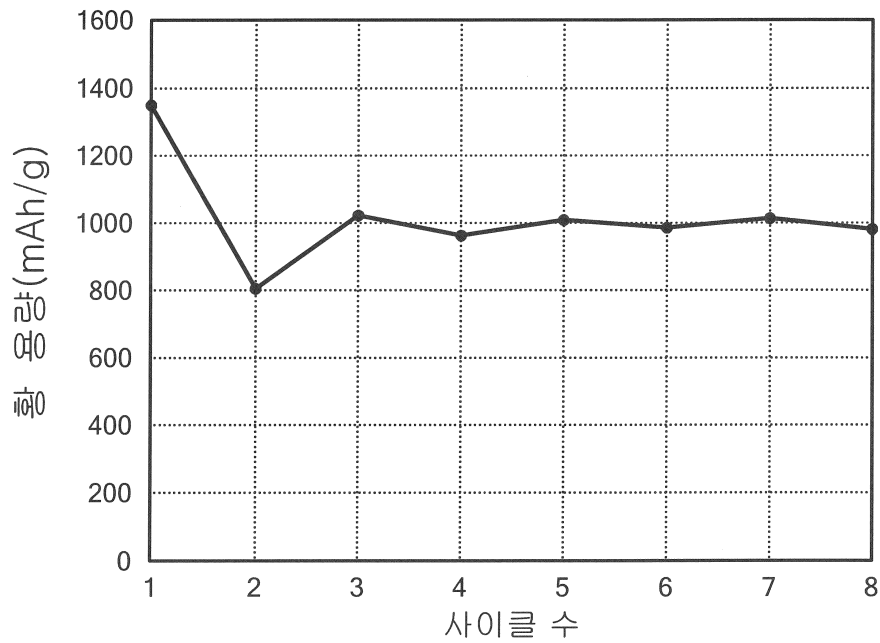
도면33



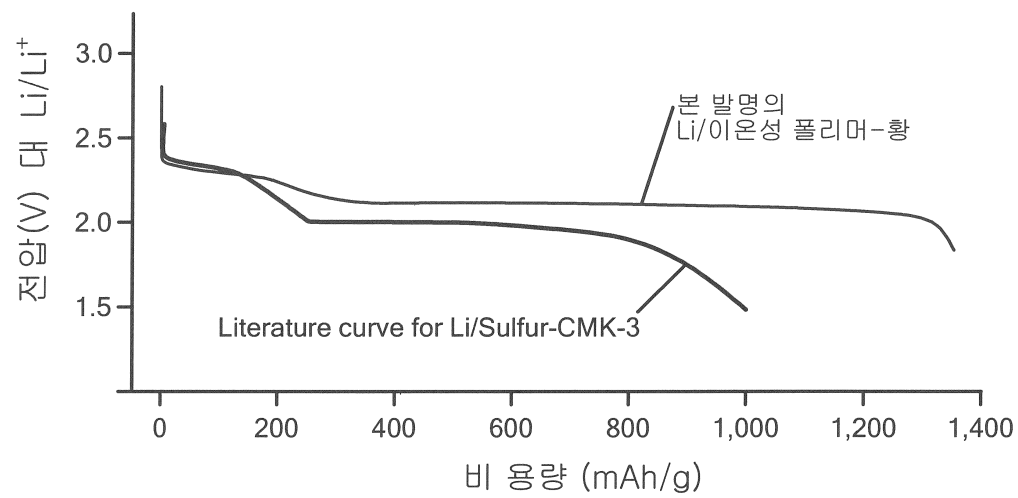
도면34



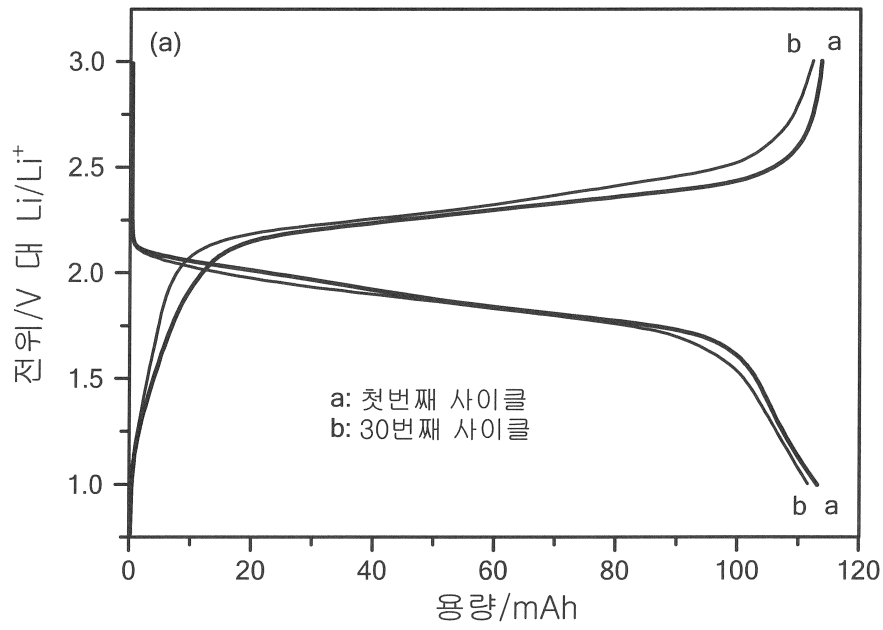
도면35



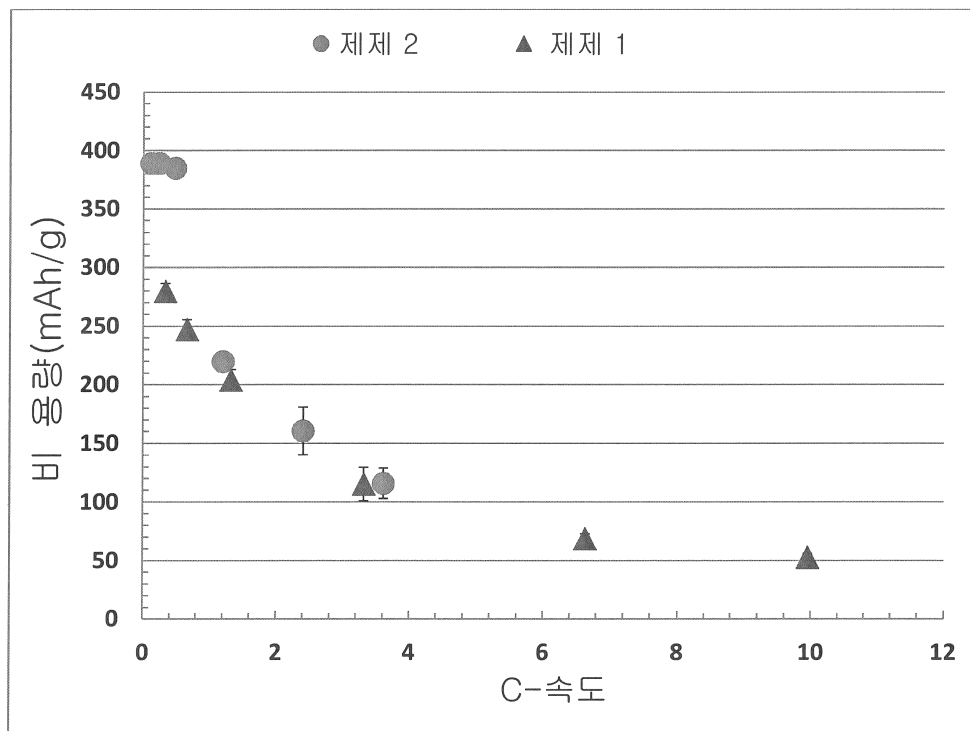
도면36



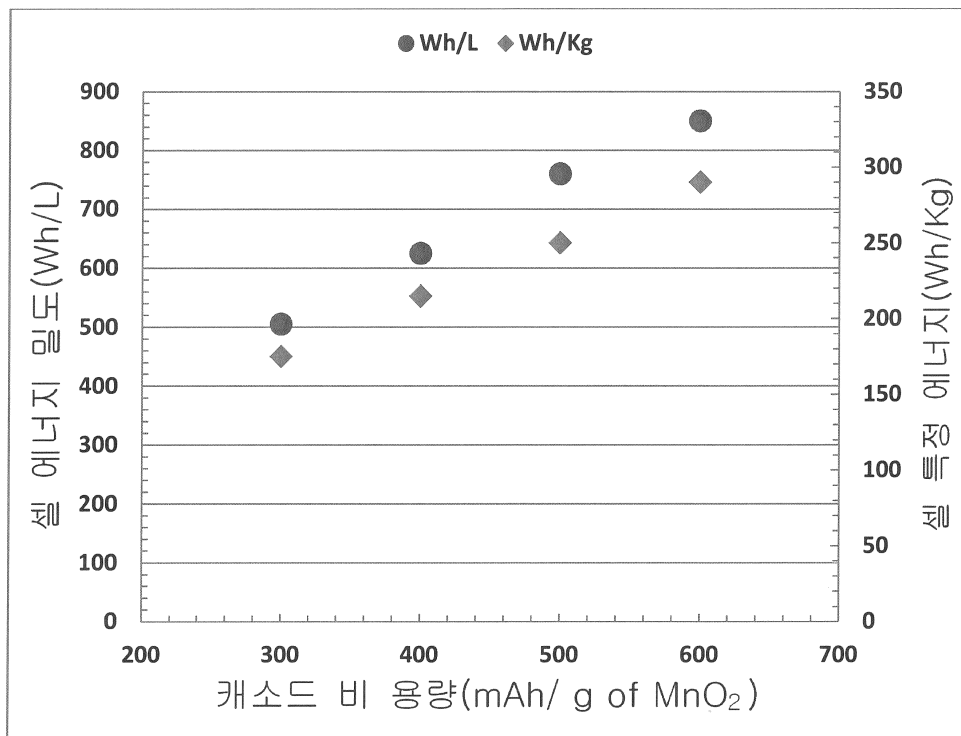
도면37



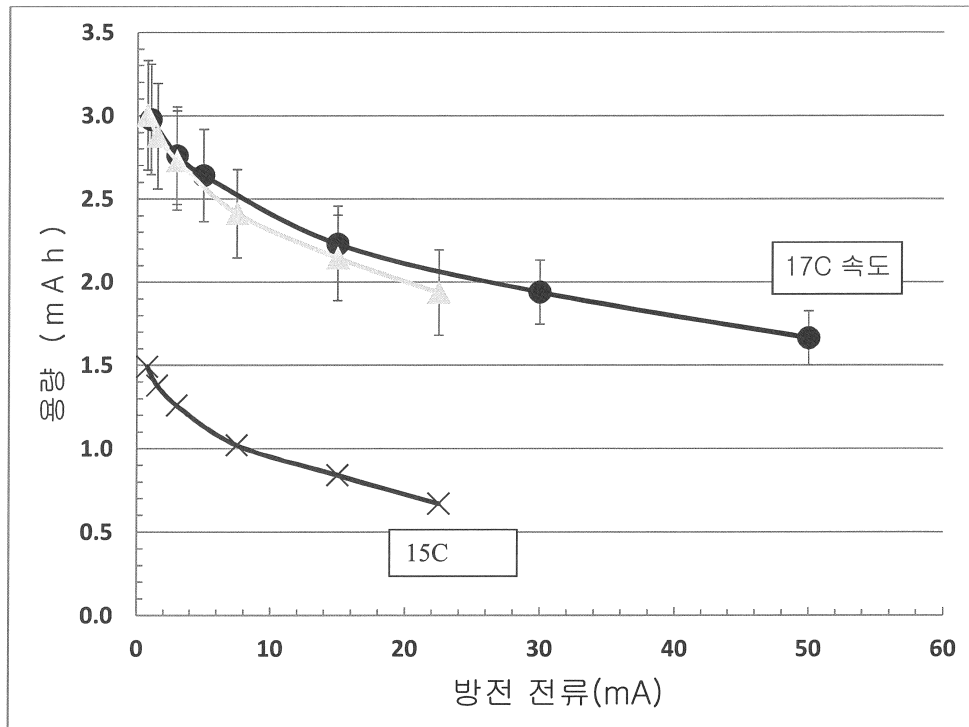
도면38



도면39



도면40



도면41

