



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월23일

(11) 등록번호 10-1941557

(24) 등록일자 2019년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-7032794

(22) 출원일자(국제) 2012년05월11일

심사청구일자 2017년05월10일

(85) 번역문제출일자 2013년12월10일

(65) 공개번호 10-2014-0039225

(43) 공개일자 2014년04월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/037620

(87) 국제공개번호 WO 2012/155092

국제공개일자 2012년11월15일

(30) 우선권주장

61/485,500 2011년05월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007173210 A*

JP2007520038 A*

KR1020100041721 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드

미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애
브뉴 3050

(72) 발명자

양, 류

미국 95035 캘리포니아 밀피타스 사우스 아벨 스
트리트 700 #319

왕, 미아오준

미국 95131 캘리포니아 새너제이 아스펜 레이크
코트 1307

정, 동리

미국 94086 캘리포니아 써니베일 쉬트 비 폰데로
사 애비뉴 998

(74) 대리인

특허법인 남앤남

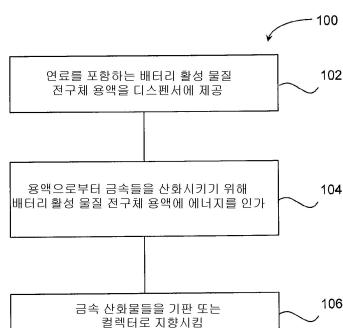
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 배터리 활성 물질들 합성을 위한 전구체 포플레이션

(57) 요 약

배터리 활성 물질들을 형성하는 조성물(composition)들 및 방법들이 제공된다. 배터리 활성 금속 양이온들 및 반응성 음이온들의 용액은 연료(fuel)와 혼합되어, 기판 상에 증착하기 위한 배터리 활성 물질을 합성하는 데에 이용가능한 전구체 혼합물을 산출할 수 있다. 배터리 활성 금속 양이온들은 리튬, 망간, 코발트, 니켈, 철, 바나듐 등을 포함한다. 반응성 음이온은 질산염(nitrate), 아세테이트(acetate), 구연산염(citrate), 주석산염(tartrate), 말레인산염(maleate), 아지드(azide), 아미드(amide), 및 다른 더 낮은(lower) 카르복실레이트(carboxylate)들을 포함한다. 수호화성(water miscible)일 수 있는 적합한 연료들은 아미노 화합물들을 포함할 수 있다. 알코올들 및 당(sugar)들이, 탄소 함유량 및 연료 연소 특성들을 조정하기 위해 첨가될 수 있다. 금속들을 배터리 활성 산화물들로 변환하기 위해, 발열 반응이 수행될 수 있다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

화학 조성물(chemical composition)로서,

배터리 활성 금속 양이온들(battery active metal cations) 및 반응성 음이온들(reactive anions)의 수흔화성(water miscible) 용액; 및

수흔화성 유기 물질을 포함하고,

상기 수흔화성 유기 물질은,

카보하이드라지드(carbohydrazide), 옥살산 디하이드라지드(oxalic acid dihydrazide), 말론산 디하이드라지드(malonic acid dihydrazide), 말레인산 하이드라지드(maleic hydrazide), 디포르밀 하이드라지드(diformyl hydrazide), 테트라포르밀 트라이사진(tetraformal trisazine), 및 이의 조합들 및 유도체들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화합물인,

화학 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 음이온들은, 질산염(nitrate), 아세테이트(acetate), 구연산염(citrate), 주석산염(tartrate), 아지드(azide), 아미드(amide), 및 이의 조합들 또는 유도체들로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 둘 이상의 음이온들을 포함하는,

화학 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

연료(fuel)를 더 포함하는,

화학 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 배터리 활성 금속 양이온들은 리튬, 니켈, 코발트 및 철로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속들의 하나 또는 둘 이상의 이온들을 포함하는,

화학 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

수흔화성 연료 및 알코올을 더 포함하는,

화학 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수흔화성 유기 물질은 상기 화학 조성물의 0.1 중량% 내지 10 중량%인,
화학 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수흔화성 용액은 둘 또는 셋 이상의 표준 몰 용액(standard molar solution)들의 혼합물(blend)인,
화학 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 수흔화성 유기 물질은 아미노 화합물(amino compound) 및 알코올을 포함하는,
화학 조성물.

청구항 10

전기화학적 물질을 형성하는 방법으로서,

복수의 표준 몰 용액들을 혼합함으로써 전기화학적 전구체들의 용액을 형성하는 단계 – 각각의 표준 몰 용액은 수흔화성 용제에 용해된 전기화학적 전구체 염(precursor salt)으로 구성됨 –;

전구체 혼합물(precursor blend)을 형성하기 위해, 아미노 화합물을 포함하는 수흔화성 물질과 상기 용액을 혼합하는 단계; 및

상기 전구체 혼합물에 에너지를 부가함으로써 상기 전구체 혼합물을 반응시켜서, 전기화학적 분말(powder)을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 수흔화성 물질은,

카보하이드라지드, 옥살산 디하이드라지드, 말론산 디하이드라지드, 말레인산 하이드라지드, 디포르밀 하이드라지드, 테트라포르말 트라이사진, 및 이의 조합들 및 유도체들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화합물인,

전기화학적 물질을 형성하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

각각의 전기화학적 전구체 염은 질산염, 아세테이트, 구연산염, 주석산염, 아지드, 또는 아미드인,

전기화학적 물질을 형성하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 10 항에 있어서,

각각의 전기화학적 전구체 염은 질산염인,

전기화학적 물질을 형성하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 전구체 혼합물에 에너지를 부가하는 것은, 상기 전구체 혼합물을 전기화학적 물질의 분말로 변환하는 플레

임 스프레이 프로세스(flame spray process)를 수행하는 것을 포함하는,
전기화학적 물질을 형성하는 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,
전도성 기판 상에 상기 전기화학적 분말을 중착하는 단계를 더 포함하는,
전기화학적 물질을 형성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예들은 일반적으로 리튬-이온 배터리들에 관한 것이며, 보다 구체적으로는, 이러한 배터리들을 제조하기 위한 방법들 및 조성물(composition)들에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 슈퍼 커퍼시터들 및 리튬(Li) 이온 배터리들과 같은 고속-충전, 고용량 에너지 스토리지 디바이스들은, 휴대용 전자기기(portable electronics), 의료 디바이스들, 수송(transportation), 계통 연계형(grid-connected) 대형 에너지 스토리지, 재생가능한(renewable) 에너지 스토리지, 및 무정전 전력 공급 장치(uninterruptible power supply, UPS)들을 포함하는 증가하는 수의 애플리케이션들에서 사용된다. 현대의 재충전가능한 에너지 저장 디바이스들에서, 전류 콜렉터는 전기 전도체로 만들어진다. 포지티브 전류 콜렉터(캐소드)를 위한 물질들의 예들은 알루미늄, 스테인리스 강, 및 니켈을 포함한다. 네거티브 전류 콜렉터(애노드)를 위한 물질들의 예들은 구리(Cu), 스테인리스 강, 및 니켈(Ni)을 포함한다. 이러한 콜렉터들은, 일반적으로 약 6 내지 50 μm 범위의 두께를 갖는, 포일(foil), 막(film), 또는 박판(thin plate)의 형태일 수 있다.

[0003] Li-이온 배터리의 포지티브 전극(positive electrode)의 활성 전극 물질(active electrode material)은 전형적으로 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 와 같은 리튬 전이 금속 산화물들, 또는 Ni, Li, Mn, 및 Co 산화물의 조합들로부터 선택되며, 그리고 탄소 또는 그래파이트와 같은 전기전도성(electroconductive) 입자들, 및 바인더 물질(binder material)을 포함한다. 이러한 포지티브 전극 물질은 리튬-인터칼레이션 화합물(lithium-intercalation compound)로 고려되는데, 여기서 전도성 물질의 양은 전형적으로 0.1 중량% 내지 15 중량%의 범위이다.

[0004] 그래파이트가 보통 네거티브 전극(negative electrode)의 활성 전극 물질로서 사용되며, 그리고 대략 10 μm 의 직경을 갖는 MCMB들로 만들어진 리튬-인터칼레이션 메소-탄소 마이크로 비드들(meso-carbon micro beads; MCMB) 분말(powder)의 형태일 수 있다. 리튬-인터칼레이션 MCMB 분말은 폴리머 바인더 매트릭스(polymeric binder matrix)에 확산된다(dispersed). 바인더 매트릭스를 위한 폴리머들은 고무 탄성을 갖는 폴리머들을 포함하는 열가소성 폴리머들로 만들어진다. 폴리머 바인더는 전류 콜렉터의 표면 상에서의 MCMB 분말의 크랙 형성(crack formation) 및 분열(disintegration)을 관리하기 위해 MCMB 물질 분말들을 함께 바인딩하는 기능을 한다. 폴리머 바인더의 양은 전형적으로 0.5 중량% 내지 30 중량%의 범위이다.

[0005] Li-이온 배터리들의 분리막(separator)은 전형적으로 폴리에틸렌 폼(polyethylene foam)과 같은 미소공성(microporous) 폴리올레핀 폴리머(polyolefin polymer)로부터 만들어지며, 그리고 개별적인 제조 단계에서 도포된다.

[0006] Li-이온 배터리들은 전력 애플리케이션들에 대하여 더욱 중요해짐에 따라, 비용-효율적인 다량의(high-volume) 제조 방법들이 요구된다. Li-이온 배터리들의 전극들은 일반적으로 콜겔 프로세스(sol gel process)를 이용하여 만들어지는데, 여기에서는, 배터리 활성 물질의 페이스트(paste)가 박막으로서 기판에 도포된 다음, 최종 컴포넌트(component)를 생성하기 위해 건조된다. CVD 및 PVD 프로세스들이 또한 박막 배터리들을 위한 배터리 활성 층(active layer)들을 형성하기 위해 통상적으로 사용된다. 그러나, 이러한 프로세스들은 제한된 처리량(throughput)을 가지며, 다량의 제조를 위해 비용-효율적이지 않다.

[0007] 따라서, 본 기술분야에서는 Li-이온 배터리들을 제조하기 위한 비용-효율적인 다량의(high-volume) 방법들 및 이러한 방법들에 대해 적합한 새로운 물질들이 요구된다.

발명의 내용

[0008]

기판 상에 배터리 활성 층들을 형성하는 조성물(composition)들 및 방법들이 제공된다. 배터리 활성 금속 양이온(cation)들과 반응성 음이온(anion)들의 용액은, 기판 상에 증착하기 위한 배터리 활성 물질을 합성하는 데에 이용 가능한 전구체 혼합물을 산출(yield)하기 위해, 첨가제(additive)들과 혼합될 수 있다. 상기 용액은 물과 같은 용제들 또는 메탄올 및 에탄올과 같은 유기 이온 용제들을 포함할 수 있다. 배터리 활성 금속 양이온들은 리튬, 망간, 코발트, 니켈, 철, 바나듐 등을 포함한다. 반응성 음이온들은 질산염(nitrate), 아세테이트(acetate), 구연산염(citrate), 주석산염(tartrate), 말레인산염(maleate), 아지드(azide), 아미드(amide), 및 다른 더 낮은(lower) 카르복실레이트(carboxylate)들을 포함한다. 수흔화성(water miscible)일 수 있는 적합한 첨가제들은 아미노 화합물(amino compound)들을 포함할 수 있다. 알코올들 및 당(sugar)들이, 탄소 함유량 및 용액 연소 특성을 조정하기 위해 첨가될 수 있다. 금속들을 배터리 활성 산화물들로 변환하기 위해, 별열 반응 또는 다른 가열 프로세스가 수행될 수 있다.

[0009]

본 발명의 상기 열거된 특징들이 상세히 이해될 수 있는 방식으로 앞서 간략히 요약된 본 발명의 보다 구체적인 설명이 실시예들을 참조로 하여 이루어질 수 있는데, 이러한 실시예들의 일부는 첨부된 도면들에 예시되어 있다. 그러나, 첨부된 도면들은 본 발명의 단지 전형적인 실시예들을 도시하는 것이므로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다는 것이 주목되어야 하는데, 이는 본 발명이 다른 균등하게 유효한 실시예들을 허용할 수 있기 때문이다.

도면의 간단한 설명

[0010]

도 1은 일 실시예에 따른 방법을 요약한 흐름도이다.

도 2는 2개의 실시예들의 충전/방전 성능을 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

이해를 용이하게 하기 위해, 도면들에서 공통되는 동일한 요소들을 표시하기 위해 가능한 한 동일한 참조번호들이 사용되었다. 일 실시예에 개시된 요소들이 구체적인 언급없이 다른 실시예들에 유리하게 이용될 수 있음이 고려된다.

[0012]

배터리 활성 물질들의 합성을 위한 전구체 포뮬레이션(formulation)들은, 첨가제들과 함께, 활성 물질들 합성을 위해 필요한 이온들을 포함한다. 도 1은, 일 실시예에 따른, 기판 상에 배터리 활성 층을 형성하기 위한 또는 배터리 활성 물질을 합성 및 수집하기 위한 방법(100)을 요약한 흐름도이다. 102에서, 첨가제들을 포함하는 배터리 전구체 용액이 디스펜서(dispenser)에 제공된다. 배터리 전구체 용액은 일반적으로 배터리 활성 물질로 변환될 금속 이온들의 금속 염(metal salt) 용액이다. 용제는 물 또는, 메탄올 또는 에탄올과 같은 유기 이온 용제, 또는 이온 용제들의 혼합물일 수 있다. 첨가제들 중 하나 또는 둘 이상은 수흔화성일 수 있으며, 그리고, 예를 들어, 연소에 의해, 용해된(dissolved) 금속 이온들로부터 배터리 활성 물질들의 합성을 촉진하는 탄소 함유 종(species) 또는 유기 물질일 수 있다. 하나 또는 둘 이상의 첨가제들은 또한 이온들과 함께 복합체(complex)들을 형성함으로써 고품질의 활성 물질들의 형성을 용이하게 할 수 있다.

[0013]

일 양상에서, 금속 염 용액은, 적절하게 활성화될(energized) 때 반응성이 될 수 있는 음이온들로부터 형성된다. 이러한 음이온들의 예들로는, 아세테이트, 구연산염, 주석산염, 질산염, 아지드, 아미드, 및 이의 조합들 또는 유도체들과 같은 더 낮은(lower) 카르복실레이트들이 있다. 배터리 활성 금속들의 질산염 용액은 열 합성 반응(thermal synthesis reaction)에서 편리하게 사용될 수 있다. 하나 또는 둘 이상의 금속 질산염 염들(metal nitrate salts)의 수용액 또는 알코올 용액은 별열 반응에 의해 방출되는(released) 에너지에 노출될 수 있거나, 또는 저항성 전기 가열 또는 플라즈마 방전과 같은 임의의 가열 소스로부터의 열에 노출될 수 있다. 적절하게 활성화될 때, 용제는 증발하고, 분해(decompose) 또는 연소할 수 있고, 염들은 분해되고, 발생된 좋은 산소와 반응한다. 금속 이온들은 산소와 반응하여, 배터리 활성 결정(active crystal)들을 형성한다. 다른 산소 반응들은 금속 이온들의 금속-산소 결정들로의 변환을 구동하기 위해 에너지를 방출한다. 탄소 함유 종이 반응에 참여한다면, 예를 들어, 에너지가 산소-결핍(oxygen-deficient) 연소 반응에 의해 제공된다면, 금속-산소 결정들은 비정질 탄소 입자들의 코팅에 의해 덮여질 수 있다.

[0014]

금속-산소 결정들은 산소 원자들과의 상이한 금속 이온들의 복합체 매트릭스(complex matrix)이다. 금속 이온들의 비율은 일반적으로 배터리 활성 물질 전구체 용액 내의 다양한 금속 이온들의 비율을 따른다. 결정들에서

산소의 비율은 일반적으로 다양한 이온들의 원자가 각(valence shell)들을 만족하는 것이며, 그리고 매트릭스에서의 가변(varying) 원자가의 이온들의 정확한 비율에 의존한다. 니켈 이온들이 배터리 활성 물질을 위해 사용되는 경우, 니켈 이온들은 전형적으로 +2의 원자가로 배터리 활성 결정 매트릭스에 참여한다. 코발트 이온들은 전형적으로 +3의 원자가를 가지며, 망간은 +4의 원자가를 갖는다. 리튬 이온들은 일반적으로 +1의 원자가를 갖는다. 그러나, 배터리 활성 물질 내의 이온들 및 원자들의 원자가 상태는 달라질 수 있다. 예를 들어, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 와 같은 물질에서, 니켈 원자들 또는 이온들의 일부는 원자가 상태 +3을 가질 수 있다. 충전하는 동안, 리튬 이온들은 분리막 물질에 배치된 전해질을 통하여 캐소드 물질로부터 애노드 내로 이동하며, 임의의 니켈 또는 코발트 이온들의 원자가가 증가하여, 전기화학적인 균형을 회복한다.

[0015] 일 실시예에서, 금속 질산염들의 표준 몰 용액(molar solution)이 리튬, 망간, 코발트, 니켈, 철, 바나듐 등과 같은 임의의 요구되는 배터리 활성 금속으로부터 준비될 수 있다. 그런 다음, 상이한 금속들의 표준 몰 용액들은 임의의 요구되는 레시피에 따라 수성의 전구체 내로 혼합될 수 있다. 다양한 금속 용액들의 혼합 비율들이, 합성되는 배터리 활성 물질의 금속 조성 및 그에 따라 그 특성들을 정의할 것이다. 질산리튬(lithium nitrate)의 1M 용액은, 금속들의 특정 조성을 갖는 전구체 혼합물을 형성하기 위해 요구되는 비율들로, 질산망간(manganese nitrate)의 1M 용액, 질산니켈(nickel nitrate)의 1M 용액, 질산코발트(cobalt nitrate)의 1M 용액 등과 혼합될 수 있다. 배터리 활성 물질로 변환될 때, 이러한 배터리 활성 물질은 실질적으로 동일한 비율들의 금속 이온들을 가질 것이다. 따라서, 합성되는 배터리 활성 물질의 조성은 다양한 표준 몰 용액들의 혼합 비율들을 제어함으로써 제어될 수 있다. 리튬, 니켈, 망간, 코발트 시스템(system)에서, 리튬은 전형적으로 니켈, 망간, 및 코발트의 합(sum)에 초과로(in excess), 예를 들어, 약 10%까지 화학량론적으로 초과하여 제공된다. 일부 실시예들에서, 위에 언급된 질산리튬의 표준 몰 용액은 3M 용액일 수 있다.

[0016] 일반적으로, 캐소드 물질의 조성을 조정하는 것은, 충전/방전 용량, 전압, 및 안정성의 특성들을 밸런싱(balancing)하는 것을 수반하는데, 이러한 특성들은, 결국(in turn), 조성, 밀도 및 다공성에 의해 영향을 받는다. 망간과 같은 이온들은 매트릭스의 안정성에는 기여하지만 용량에는 기여하지 않는 한편, 니켈과 같은 이온들은 용량 및 전압에 기여하지만, 고 농도들로 존재한다면 안정성을 손상시킬 수 있다. 코발트는 양쪽의 특성들에 부분적으로 기여하지만, 비싸고 유독성일 수 있다.

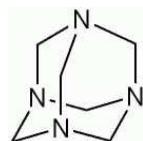
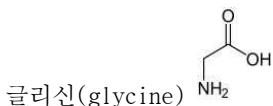
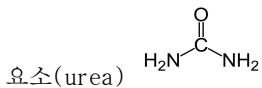
[0017] 표준 몰 용액은, 용액과 혼화성의 탄소 함유 물질과 혼합될 수 있다. 연료(fuel)일 수 있는 탄소 함유 물질은 또한 질소 함유 물질일 수 있다. 이것과 관련하여 유용한 화합물들의 부류들은 아미노 화합물들, 하이드라지드(hydrazide)들, 히드라존(hydrazone)들, 아지드들, 아진(azine)들, 아졸(azole)들, 및 이들의 조합들을 포함한다. 알코올들, 케톤(ketone)들, 카르복실산(carboxylic acid)들, 및 알데히드(aldehyde)들과 같은 혼화성 유기 화합물들이 또한 전구체 혼합물에 포함될 수 있다. 당들 또는 폴리머들이, 추가의 탄소 함유량을 위해, 그리고 반응성 스프레이 증착 프로세스를 위한 유체 특성들을 제어하기 위하여, 요구되는 경우, 혼합물의 밀도 및 점도(viscosity)를 조정하기 위해, 혼합물에 첨가될 수 있다.

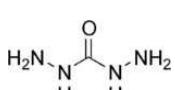
[0018] 104에서, 배터리 활성 물질 용액에 에너지가 인가되어, 용제를 증발 또는 분해하고, 염들을 분해하고, 그리고 용액 내의 금속 이온들을 산소와 반응시킴으로써, 배터리 활성 물질의 입자들을 형성한다. 일반적으로, 전구체 혼합물 내의 탄소 종 및 혼화성 연료들을 연소시키기에 충분한 레이트(rate)로 에너지가 인가되는데, 이는 결국 반응을 위한 에너지를 제공한다. 반응을 위한 에너지를 발생시키기 위해 연소 반응이 사용될 수 있지만, 전자기 방사(예를 들어, 마이크로파들)와 같은 다른 에너지 소스들이 또한 사용될 수 있다. 반응들은, 106에서 기관 상에 증착되거나 수집되는 배터리 활성 물질의 분말을 산출한다. 혼화성 유기물(organic)들이 또한, 결과적인 결정 구조 및 형태(morphology)를 수정하기 위해 용액 내의 이온들과 복합체들을 형성하는 반응 제어 작용제(reaction control agent) 및/또는 연료로서 기능할 수 있다. 연소시, 유기물들은 탄소 입자를 배터리 활성 물질에 첨가할 수 있다. 연소 반응들에서의 과도한 탄소로부터 부분적으로 초래되는 비정질 탄소 입자들은 증착된/합성된 배터리 활성 물질들의 전도도(conductivity)를 개선할 수 있다.

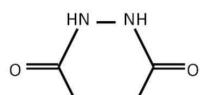
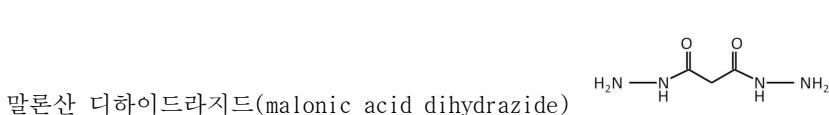
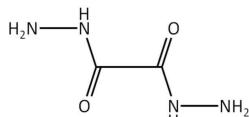
[0019] 연료들의 혼합물들은 에너지 입력량 및 연소 반응의 레이트를 조정하기 위해 사용될 수 있다. 알코올들과 같은 더 낮은 분자량의 유기 화합물들은 일반적으로 아미노 또는 질소 함유 연료들 보다 더 느리게 그리고 더 낮은 온도에서 연소한다. 연소의 세기의 조정하는 것은, 예를 들어, 전구체 용액의 잠열(latent heat)을 조정할 때, 또는 애터마이제이션(atomization) 프로세스가 수행되어야 하는 경우, 애터마이제이션 성능을 조정할 때에 유용할 수 있다. 물은 비교적 높은 잠열을 가지며, 그리고 증발하기 위해서는 상당한 에너지를 필요로 한다. 혼합물 내의 물의 양을 감소시키기 위해 혼화성 유기 화합물들을 사용하게 되면, 용액의 잠열을 낮춰서(reduce), 배터리 활성 물질을 건조하기 위해 필요한 에너지를 감소시킬 수 있다.

[0020] 반응 내로의 에너지 입력은, 결정 구조, 형태 및 밀도에 영향을 줌으로써 활성 물질들의 특성들에 영향을 미칠 수 있다. 특정 온도 범위들 내에서, 고온, 고에너지 반응은, 밀도가 더 높고 다공성이 더 적은 물질을 초래할 것이다. 낮은(low) 다공성은 더 많은 에너지를 저장하기 위해 대량의 활성 물질을 제공하지만, 더 낮은 전력 성능을 이끌 수 있다. 높은(high) 다공성은 에너지 저장을 위해 더 적은 활성 물질을 초래하지만, 더 높은 전력 성능을 초래한다. 대부분의 실시예들에서, 증착되는 층은 약 2.5-4.0g/cc의 벌크 밀도를 가질 것이다.

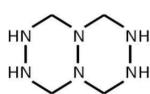
[0021] 수흔화성 연료들로서 사용될 수 있는 일부 예시적인 질소 함유 물질들은 다음과 같다:



[0025] 카보하이드라지드(carbohydrazide) 



[0029] 디포르밀 하이드라지드(di formyl hydrazide; DFH) HO-CN-NCOH



및 이의 조합들 및 유도체들.

[0031] 사용될 수 있는 예시적인 수흔화성 유기물들은, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 및 폴리아크릴산과 같은 더 낮은(lower) 글리콜들을 포함한다.

[0032] 전구체 혼합물의 물 함유량은, 금속 염들의 상이한 표준 물 용액들을 사용함으로써, 물에서의 염들의 용해도 한계(solubility limit)까지 조정될 수 있다. 물에서의 다양한 금속 염들의 용해도 한계들은 일반적으로, 염 및 용액 온도에 따라, 약 0.1M 내지 약 14M의 몰 농도(molarity) 범위에 이른다. 따라서, 약 0.1M 내지 약 10M, 이를 테면 약 1M 내지 약 6M의 몰 농도를 갖는 표준 물 용액들을 사용하여, 정확히 특정된 조성들을 갖는 전구체 혼합물(blend)를 형성할 수 있다. 더 높은 농도의 염 용액들은 일부 경우들에서 더 높은 밀도 및/또는 점도를 가질 수 있는데, 이는 연소 합성 프로세스에서 이러한 염 용액들의 성능에 영향을 줄 수 있으며, 이러한 영향은 더 낮은 밀도 또는 점도를 갖는 수흔화성 유기물들을 이용함으로써 완화될 수 있다. 더 높은 밀도 및 점도의 유기물들은, 결국, 혼합물의 밀도 또는 점도를 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 조정들은, 연소 합성 프로세스와 함께 사용될 수 있는 애터마이제이션 프로세스를 조정하는 데에 유용할 수 있다. 요구되는 반

응 체류 시간(residence time)을 달성하기 위해, 혼합물 성분들의 농도를 조정함으로써 혼합물의 용적(volume)이 또한 조정될 수 있다.

[0033] 수크로오스(sucrose)와 같은 당들이 또한 전구체 혼합물에 첨가되어, 밀도, 점도, 및/또는 열화학적인 특성들을 조정할 수 있다. 당 분자들 내의 탄소가 또한, 배터리 활성 물질과 동시에 증착되는(co-deposit) 전도성 탄소의 형성에 기여할 수 있다.

[0034] 혼합물의 연료 함량은 일반적으로, 사용되는 연료 혼합물에 따라, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 예를 들어 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 5 중량%이다. 예시적인 실시예에서, 질산리튬, 질산망간, 질산니켈 및 질산코발트의 각각의 3M 용액이 약 3:1:1:1의 체적 유량으로 스프레이 반응기에 제공된다. 일부 실시예들에서, 약간 초과의 질산리튬이, 예를 들어, 3.3:1:1:1의 비율로 사용되어, 리튬 풍부(rich) 캐소드 활성 물질들을 형성할 수 있다. 그런 다음, 약 2M 내지 약 4M, 예를 들어 약 3M의 요소(urea) 농도를 달성하기 위해, 요소(urea)가 첨가된다. 혼합물은 28 ml/min의 레이트로 스프레이 반응기에 제공되며, 반응기는 산소-풍부 플레임(oxygen-rich flame)에서 프로판, 아세틸렌, 천연 가스(natural gas), 또는 이들의 혼합물과 같은 – 아세틸렌이 바람직함 – 약 12 sLm의 연료를 연소시킨다. 전구체 혼합물 내의 가연물(combustible)들이 반응하여, 혼합된 금속 산화물 분말을 약 1 g/min 내지 약 1000 g/min의 레이트로 생성하도록 금속들의 산화 반응을 활성화한다. 대안적인(alternate) 실시예들에서, 혼합물을 목표 온도로 가열하고, 용제를 제거하고(drive away), 배터리 활성 물질들을 생성하기 위한 반응들을 수행하기 위해, 가열된 벽들 또는 방사 소스와 같은 에너지 입력 메커니즘을 갖는 챔버에 혼합물을 제공함으로써, 혼합물에 에너지가 인가될 수 있다.

[0035] 연료들로서 본 명세서에서 설명된 성분들은 연소 이외의 효과들을 가질 수 있다. 일부 이러한 화합물들은, 전구체 용액 내의 양이온들과 코디네이팅(coordinating)함으로써 결정 형성의 메커니즘에 영향을 줄 수 있다. 이러한 메커니즘들은, 다른 것들 보다 더, 일부 양이온들의 반응 레이트들에 차별적으로 영향을 줄 수 있는데, 이는 배터리 활성 물질의 특성들에 영향을 미칠 수 있다. 다른 화합물들은 핵형성 위치(nucleation site)를 제공함으로써 구형(spherical) 입자들의 형성을 용이하게 할 수 있다. 일부 화합물들은 촉매들로서의 추가의 효과를 가질 수 있다. 따라서, 주어진 화합물은 이러한 방식들 중 임의의 것 또는 모두에서 증착 촉진제(facilitator)일 수 있다.

[0036] 대안적인(alternate) 실시예에서, 약 600mL 내지 약 10L, 예를 들어 2.45GHz의 주파수, 및 약 500W 내지 약 100,000W의 전력 레벨을 갖는 마이크로파들에 혼합물을 노출시킴으로써, 전구체 혼합물 내에 에너지가 결합될 수 있다. 예를 들어, 상술한 약 5mL의 혼합물을 약 2분 동안 약 500W에서의 2.45GHz 마이크로파 에너지에 노출시키게 되면, 배터리 활성 건조 분말을 산출한다. 마이크로파 방사에 대한 짧은 노출은 또한, 이후의 결정화 프로세스를 위해 결정 성장의 핵을 이루기(nucleate) 위해 사용될 수 있다.

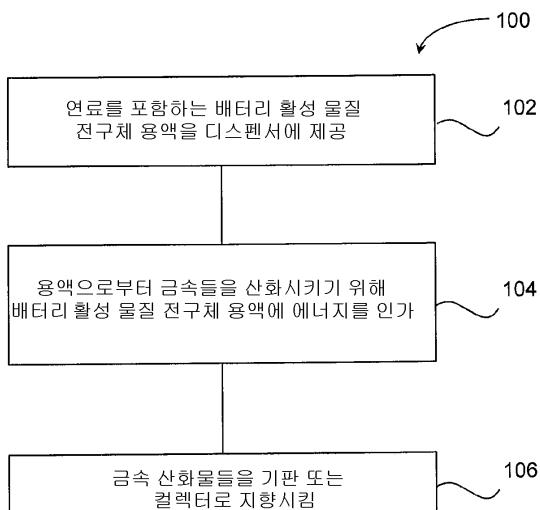
[0037] 다음의 예시적인 프로세스는 리튬 이온 캐소드 전극을 위한 적합한 배터리 활성 물질을 산출할 것으로 기대된다. 용적당(by volume), 산소 내의 37% 아세틸렌의 가연성 혼합물이 32.5sLm의 유량으로 플레임 스프레이어(flame sprayer)에 제공되고, 플레임 제트(flame jet)를 형성하기 위해 점화된다(ignited). 그런 다음, 액체 전구체 혼합물이 28 ml/min의 총 유량으로 플레임 스프레이어에 제공된다. 액체 전구체는 질산리튬, 질산망간, 질산니켈 및 질산코발트의 3M 용액들의 혼합물이다. 질산망간, 질산니켈 및 질산코발트 각각의 66mL와 218mL의 3M 질산리튬을 혼합함으로써, 416mL의 용액이 준비된다. 그런 다음, 1 몰의 요소(urea)가 용액에 첨가된다.

[0038] 액체 전구체는 수백 나노미터 내지 수십 마이크로미터 범위의 크기들을 갖는 액滴(droplet)들을 형성하기 위해 애터마이제이션 노즐(atomization nozzle)을 통해 전구체를 유동시킴으로써 플레임 스프레이어에서 애터마이즈(atomize)된다. 액체 전구체의 액滴들은 균일하게 확산된다. 아세틸렌 플레임으로부터의 또는 저항성 히터와 같은 다른 가열 소스들로부터의 에너지는 용제를 제거(drive away) 또는 분해하고, 배터리 활성 입자들을 형성하기 위해 금속들을 산화시킨다. 일 범주에서, 입자들은 $Li_xNi_yMn_zCo_wM_vO_{2-u}F_u$ 의 조성을 가질 수 있는데, 여기서 u, v, w, x, y , 및 z 는 각각 약 0 내지 2이고, M 은 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄, 아연, 크롬, 티타늄, 및 철로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속이다. 다른 범주에서, 입자들은 $Li_xM1_yM2_{2-y}O_{4-u}F_u$ 의 조성을 가질 수 있는데, 여기서, x, y , 및 u 는 0 내지 2이고, $M1$ 및 $M2$ 는 각각 니켈, 망간, 마그네슘, 철, 코발트, 봉소, 알루미늄, 몰리브덴, 크롬, 아연, 계르마늄, 및 구리로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 원소들이다. 제 3 범주에서, 입자들은 $Li_xM1_yM2_vPO_4$ 의 조성을 가질 수 있는데, 여기서, x, y , 및 v 는 0 내지 1이고, $M1$ 및 $M2$ 는 각각 철, 니켈, 망간, 및 코발트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속들이다.

- [0039] 배터리 활성 입자들은 폴리머를 포함하는 바인더 물질과 함께 기판 상에 동시-증착된다. 폴리머는, 예를 들어, 물 내의 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber)의 용액, 혼탁액(suspension) 또는 에멀젼(emulsion)으로서 제공되고, 배터리 활성 물질의 핫 제트(hot jet)로 스프레이된다. 제트의 잔여 에너지는 물을 기화시켜서, 입자들 주위에 폴리머를 합친다(coalescing). 폴리머-코팅된 입자들이 기판 상에 증착되고, 폴리머가 냉각되고 교차 결합되어 배터리 활성 입자들을 기판 상에 고정시킨다(immobilize). 대안적으로(alternately), 배터리 활성 물질은 사이클론(cyclone)과 같은 고체 콜렉터(solids collector)를 이용하여 수집될 수 있으며, 그리고 이후의 사용을 위해, 예를 들어, 전도성의 또는 부분적으로 전도성의 기판 상으로의 증착 또는 도포를 위해, 저장되거나 이송될 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서 설명된 방법들 및 조성물(composition)들을 이용하여 만들어진 배터리 활성 물질들은 전형적으로, 2.7V 내지 4.3V를 충전하는 하나의 경우에 있어서, 약 170 내지 350 mAh/g, 예를 들어 약 174.4 mA h/g의 충전 용량을 갖는다. 상기 경우에 있어서, 방전 용량은 약 150 내지 300 mAh/g, 예를 들어 약 155.0 mA h/g이다. 전형적인 쿨롱 효율(coulombic efficiency)은 약 80% 초과, 예를 들어 약 85% 초과이다. 상기 예에서, 쿨롱 효율은 약 88.9% 이다. 충전 사이클당 비용량(specific capacity) 감소는 전형적으로 약 0.3% 보다 작다. 상기 예에서, 사이클당 비용량 감소는 약 0.17% 이다.
- [0041] 도 2는 본 명세서에서 설명된 방법들 및 조성물(composition)들에 따라 만들어진 하나의 예시적인 배터리 활성 물질에 대한 충전/방전 그래프(200)를 도시한다. 210에서, 충전 곡선은 300 mAh/g 초과의 비용량에서 4.8V로의 충전을 도시한다. 220에서, 방전 곡선은 약 259 mAh/g의 비용량에서 4.8V로부터의 방전을 도시한다.
- [0042] 상술한 것은 본 발명의 실시예들에 관한 것이지만, 본 발명의 다른 및 추가 실시예들이 본 발명의 기본 범위를 벗어나지 않으면서 안출될 수 있다.

도면

도면1



도면2

