



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월02일
(11) 등록번호 10-1466156
(24) 등록일자 2014년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-7024643(분할)
(22) 출원일자(국제) 2007년09월19일
심사청구일자 2012년10월17일
(85) 번역문제출일자 2012년09월20일
(65) 공개번호 10-2012-0109661
(43) 공개일자 2012년10월08일
(62) 원출원 특허 10-2009-7007888
원출원일자(국제) 2007년09월19일
심사청구일자 2012년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/078895
(87) 국제공개번호 WO 2008/036742
국제공개일자 2008년03월27일
(30) 우선권주장
11/532,945 2006년09월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005320595 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요타 모터 엔지니어링 앤드 매뉴팩처링 노스 아메리카, 인코포레이티드
미국 켄터키 41018 애를랜거 애틀랜틱 애비뉴 25
(72) 발명자
멀둔, 존
미국 미시건 48176 세일린 윌리스 로드1192
리차드, 모니크
미국 미시건 48103 앤 아버 노스 베이 드라이브 1326
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 9 항

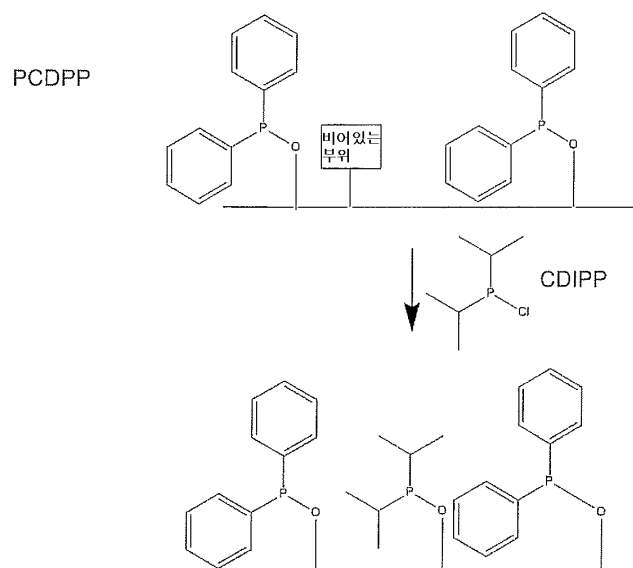
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 금속 표면의 화학적 보호 방법

(57) 요약

금속 표면 상의 보호층 형성 방법은 다음 단계들을 포함한다: 산소 함유층을 갖는 금속 물질을 제공하는 단계; 적어도 두 화합물들을 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계, 여기서 적용된 제 1 화합물은 분자적으로 대형인 화합물임; 및 적어도 제 2 화합물을 금속 물질의 산소 함유층에 적용하는 단계, 여기서 제 2 화합물은 분자적으로 소형임.

대표도 - 도4



(72) 발명자

스탬, 김버 엘.

미국 미시건 48103 앤 아버 8번 스트리트 321 #1

니콜라스, 에밀린

캐나다 온타리오 엠1엘 3더블유5 스카보로 덴포스
로드 53

특허청구의 범위

청구항 1

배터리의 금속 표면 처리 방법에 있어서,

산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 제공하는 단계; 및

적어도 두 화합물들을 상기 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계;

를 포함하며,

상기 적용된 제 1 화합물은 7 내지 20 개의 탄소를 갖는 분자적으로 대형인 화합물이고; 제 2 화합물은 1 내지 6 개의 탄소를 갖는 분자적으로 소형인 화합물이며,

상기 적어도 두 화합물들은 상기 산소 함유 층과 반응하여 보호 층을 형성하고,

상기 적어도 두 화합물들은 D 또는 P 블록 전구체들이며,

상기 D 또는 P 블록 전구체는 다음 식: $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ 의 화학적 화합물을 포함하고, 여기서 X는 할로젠 또는 할로젠 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 수소, X기와는 독립적인 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^2 는 수소, X기와는 독립적인 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^3 은 수소, X기와는 독립적인 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 X, R^1 , R^2 또는 R^3 의 할로젠은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 알킬, 알콕시 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화되는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 알킬기는 작용기화되는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헵틸, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 알킬 및 알콕시기는 사이클릭인 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 7

배터리의 금속 표면 처리 방법에 있어서,

산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 제공하는 단계; 및

적어도 두 화합물들을 상기 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계;

를 포함하며,

상기 적용된 제 1 화합물은 7 내지 20 개의 탄소를 갖는 분자적으로 대형인 화합물이고; 제 2 화합물은 1 내지 6 개의 탄소를 갖는 분자적으로 소형인 화합물이며,

상기 적어도 두 화합물들은 상기 산소 함유 층과 반응하여 보호 층을 형성하고,

상기 적어도 두 화합물들 중 제 2 화합물은 제 1 화합물보다 작은 입체 장애를 갖는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 8

배터리의 금속 표면 처리 방법으로서,

산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 제공하는 단계;

제 1 화합물을 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계 - 여기서 상기 제 1 화합물은 7 내지 20 개의 탄소를 갖는 분자적으로 대형인 화합물임 - ; 및

제 2 화합물을 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계 - 여기서 적용된 제 2 화합물은 분자적으로 소형인 화합물임 -

를 포함하며,

상기 제 1 및 제 2 화합물들은 상기 산소 함유 층과 반응하여 보호 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 배터리의 금속 표면 처리 방법.

청구항 9

배터리의 전극 형성 방법으로서,

산소 함유층을 갖는 금속 전극을 제공하는 단계;

제 1 화합물을 전극의 산소 함유층에 적용하는 단계 - 여기서 적용된 제 1 화합물은 7 내지 20 개의 탄소를 갖는 분자적으로 대형인 화합물임 - ; 및

제 2 화합물을 전극의 산소 함유층에 적용하는 단계 - 여기서 적용된 제 2 화합물은 1 내지 6 개의 탄소를 갖는 분자적으로 소형인 화합물임 -

를 포함하며,

상기 제 1 및 제 2 화합물들은 상기 산소 함유 층과 반응하여 보호 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 배터리의 전극 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2006년 9월 19일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/532,945 호의 우선권을 주장하며, 이의 내용은 본

명세서에 참조 병합되어 있다.

[0003] 본 발명의 분야

[0004] 본 발명은 금속 표면의 화학적 보호 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 본 발명의 배경기술

[0006] 금속 애노드, 캐소드 및 고체 또는 용매-함유 전해질을 포함하는 전기화학 전지(electrochemical cell)가 이 기술분야에 공지되어 있다. 이러한 배터리들은 반복된 충전 및 방전 사이클들에 대한 한계를 가지고 그리고 이들의 초기 충전 및 방전 용량과 비교할 때 반복된 사이클에서 이들의 충전 및 방전 용량이 저하될 수 있다. 따라서, 높은 초기 용량을 가지고 그리고 반복된 충전 및 방전 사이클들 상에서 이러한 용량을 유지하는 배터리의 개선된 제조 방법에 대한 이 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

[0007] 전기화학 전지들과 관련된 다른 문제는 반복된 충전 및 방전 사이클에 걸쳐 덴드라이트(dendrite)가 발생하는 것이다. 덴드라이트는 전기화학 전지가 충전될 때 애노드 상에서 형성될 수 있다. 덴드라이트는 반복된 사이클들에 걸쳐 성장될 수 있고 그리고 배터리의 충전 및 방전을 허용하지 않는 단락(short circuit) 또는 배터리 성능 감소에 이르게 한다. 따라서, 개선된 사이클 수명을 갖는 배터리 및 전극의 제조 방법에 대한 이 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 금속 표면의 화학적 보호 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 간단한 설명

[0010] 금속 표면 상의 보호층 형성 방법은 다음 단계들을 포함한다: 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 제공하는 단계; 적어도 두 화합물들을 금속 물질의 산소 함유층에 적용하는 단계, 여기서 적용된 제 1 화합물이 분자적으로 대형인 화합물임; 그리고 적어도 제 2 화합물을 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계, 여기서 제 2 화합물은 분자적으로 소형임.

발명의 효과

[0011] 제 1 및 제 2 화합물들은 액체 또는 증기로서 산소 함유 층을 갖는 금속에 적용될 수 있다. 액체로서 적용될 때, 제 1 화합물은, 액체를 금속의 표면에 디핑(dipping), 스프레이, 코팅 또는 다른 방법으로 적용하고 그리고 제 1 화합물을 산소 함유층과 반응시킴으로써 적용될 수 있다. 이어서, 제 1 화합물은, 제 2 화합물을 적용하고 그리고 이를 산소 함유층과 반응시키기 전에 건조될 수 있다. 부가적으로, 어떤 적당한 증기 증착(vapor deposition) 기술이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 금속은 증기화된 제 1 화합물을 함유하는 용기 내에 위치될 수 있다. 증기는 산소 함유층과 반응하면서 금속을 둘러싼다. 제 2 화합물은 또한 유사하게 적용될 수 있다. 다양한 압력 및 온도가 제 1 및 제 2 화합물의 성질에 기초하여 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도면의 간단한 설명

도 1은 임피던스 시험(impedance testing)을 위한 실험 장치의 도식도(graphical depiction of an experimental setup)이고;

도 2는 금속 표면에 적용된 다양한 규소 함유 전구체들에 대한 저항의 플롯이고;

도 3은 금속 표면에 적용된 다양한 인 함유 전구체들에 대한 저항의 플롯이고;

도 4는 제 1의 분자적으로 대형인 화합물을 적용하고 그리고 이어서 제 2의 분자적으로 소형인 화합물을 적용하는 2 단계 방법의 도식도이고;

도 5는 금속 표면에 적용된 다양한 붕소 함유 전구체들에 대한 저항의 플롯이고;

도 6은 제 1의 분자적으로 대형인 화합물을 적용하고 그리고 이어서 제 2의 분자적으로 소형인 화합물을 적용하는 방법을 사용하는 다양한 샘플들에 대한 저항의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 바람직한 실시형태의 상세한 설명
- [0014] 본 명세서에 사용된 바와 같은 전기화학 전지라는 용어는 애노드, 캐소드 및 둘 사이에 개재되어 있는 (interposed) 이온-전도성 전해질을 갖는 디바이스(device)를 나타낸다. 전기화학 전지는 배터리, 커패시터(capacitor) 또는 다른 이러한 디바이스일 수 있다. 배터리는 일차 또는 이차 케미스트리(chemistry)로 될 수 있다. 배터리는 고체 전해질 또는 액체 전해질을 가질 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 애노드라는 용어는 전극을 나타내며, 이는 방전 사이클동안 산화된다(oxidize).
- [0015] 산소 함유 층을 갖는 금속 물질을 포함하는 애노드를 갖는 전기화학 전지가 개시되어 있다. 애노드 금속 물질은 주기율표에 지시된 바와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 될 수 있다. 금속 물질의 비-제한적 예에는 다음이 포함된다: 리튬, 알루미늄, 나트륨 및 마그네슘. 본 발명의 바람직한 측면에서 금속 물질은 리튬이다.
- [0016] 산소 함유 층은 금속 물질을 대기에 노출시킴으로써 형성될 수 있거나 또는 이와 달리 금속 물질 상에 형성될 수 있다. 전기화학 전지는 또한 캐소드를 포함하며, 이는 어떤 적합한 물질로 형성될 수 있다. 전해질은 애노드 및 캐소드 사이에 개재되고 그리고 고체 전해질, 액체 전해질 및 겔 중합체 전해질을 포함하는 어떤 적합한 형태가 될 수 있으며, 이는 용매 및 염으로 팽창된(swollen) 중합체 매트릭스이다. 고체 전해질은 중합체-타입, 무기층 또는 이 둘의 혼합물일 수 있다. 중합체 전해질의 예에는 PEO-계, 및 PEG 계 중합체가 포함된다. 무기 전해질은 술파이드 유리, 포스파이드 유리, 옥사이드 유리 및 이의 혼합물로 이루어질 수 있다. 액체 전해질의 예에는 용해된 금속-이온 염을 갖는 카보네이트 용매, 예를 들어 에틸렌 카본/디에틸 카보네이트(EC/DEC) 중의 1 M LiPF₆가 포함된다.
- [0017] 전기화학 전지의 애노드는 D 또는 P 블럭 전구체를 산소 함유 층과 반응시킴으로써 상부에 형성된 화학적으로 결합된 보호층을 포함한다. D 또는 P 블럭 전구체라는 용어는 주기율표의 D 또는 P 블럭의 원소들을 갖는 화합물을 포함한다. D 또는 P 블럭 원소들의 예에는 몇개만 예로 들자면 인, 붕소, 규소, 티탄, 몰리브덴, 탄탈, 바나듐이 포함된다. D 또는 P 블럭 전구체는 유기-금속 화합물이 될 수 있다. 유기-금속 화합물에 예에는 다음이 포함된다: 상부에 결합된 유기 치환체를 갖는 금속-간 화합물, 합금 및 금속. 본 발명의 바람직한 측면에서, D 또는 P 블럭 전구체는 규소, 붕소 또는 인을 포함할 수 있다. D 또는 P 블럭 전구체는 금속 물질의 산소 함유 층과 반응하여 보호층을 형성한다.
- [0018] 일 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 할로젠 작용기(functionality)를 포함할 수 있다. 전구체는 다음 식: AR^1R^2X 의 화학적 화합물이 될 수 있으며, 여기서 A는 인 또는 붕소로부터 선택되고, X는 할로젠 또는 할로젠 함유 화합물이고, 그리고 R¹은 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R²는 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택된다.
- [0019] 할로젠은 염소, 브롬, 플루오르, 및 요오드일 수 있다. 알킬, 알콕시 및 방향족기는 플루오르화되거나 또는 부분적으로 플루오르화될 수 있다.
- [0020] 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 3차-펜틸, 이소-옥틸, 3차-옥틸, 2-에틸헥실(2-ethylhexyl), 노닐, 데실, 운데실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-메틸사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 및 1-메틸-4-이소프로필사이클로헥실이며, 기재되지 않은 다른 알킬기가 본 발명에 사용될 수 있다. 알킬기는 또한 작용기화될 수 있다. 적합한 작용기에는 다음이 포함된다: 에테르, 술파이드, 술파옥사이드.
- [0021] 방향족기는 페닐기, 파라, 메타 또는 오르도 위치에 알킬 치환체를 갖는 페닐기, 및 폴리방향족(polyaromatic) 화합물일 수 있다. 적합한 폴리방향족 화합물의 비-제한적 예에는 나프탈렌 유도체가 포함된다.
- [0022] 본 발명의 또다른 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식: $AR^1R^2R^3R^4X$ 의 화학적 화합물이 될 수 있다,

여기서 A는 인이고, X는 할로젠 또는 할로젠 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^2 는 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^3 은 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택되고, R^4 는 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기, 또는 산소로부터 선택된다.

[0023] 화합물이 이중 결합된 산소 또는 다른 이중 결합된 치환체를 포함하는 경우, R 기의 수는 총 4 미만일 수 있다.

[0024] 앞서 기재된 실시형태에서와 같이, 할로젠, 알킬, 알콕시 및 방향족 기들의 설명은 동일하고 그리고 반복되지 않는다.

[0025] 본 발명의 또다른 실시형태에서, D 또는 P 블럭 전구체는 다음 식: $SiR^1R^2R^3X$ 의 화학적 화합물이 될 수 있으며, 여기서 X는 할로젠 또는 할로젠 함유 화합물이고, 그리고 R^1 은 수소, 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^2 는 수소, 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택되고, R^3 은 수소, 할로젠, 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 알킬기, 1 내지 20 개의 탄소를 함유하는 알콕시기, 또는 1 내지 20 개의 탄소를 갖는 방향족기로부터 선택된다.

[0026] 앞서 기재된 실시형태에서와 같이, 할로젠, 알킬, 알콕시 및 방향족 기들의 설명은 동일하고 그리고 반복되지 않는다.

[0027] 산소 함유 층을 갖는 금속 표면의 보호 방법은 적어도 두 화합물들을 금속 물질의 산소 함유 층에 적용하는 단계를 포함한다. 이 방법은 금속 표면의 산소 함유 층에 적용되는 복수의 화합물들을 포함할 수 있거나 또는 두 화합물들을 포함할 수 있으며, 이하에서 보다 상세히 설명되는 바와 같다. 복수의 화합물들이 금속 물질의 산소 함유층에 적용될 때, 복수의 화합물들 중 제 1의 화합물은 분자적으로 대형이고 그리고 이어서 적용되는 화합물들은 분자적으로 소형이다. 다른 측면에서, 복수의 화합물들 각각은 앞서 적용된 화합물보다 분자적으로 소형이 될 수 있다.


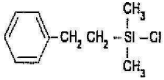
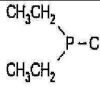
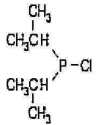
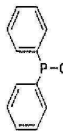
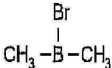
[0028] 두 화합물이 금속 물질의 산소 함유 층에 적용될 때, 적용된 제 1 화합물은 분자적으로 대형인 화합물이고; 그리고 제 2 화합물은 분자적으로 소형이다. 한 측면에서, 제 2 화합물은 제 1 화합물보다 작은 입체 장애(steric hindrance)를 갖는다.

[0029] 적어도 두 화합물들은 상기 약술된 바와 같은 D 또는 P 블럭 전구체들일 수 있다. 한 측면에서, 제 1 화합물은 분자적으로 대형인 화합물이 될 수 있다. 분자적으로 대형인 화합물은 7 내지 20개의 탄소를 가질 수 있다. 제 2 화합물은 1 내지 10개의 탄소 및 한 측면에서 1 내지 6개의 탄소를 갖는 분자적으로 소형인 화합물이 될 수 있다. 보다 대형인 화합물의 적용에 이어 보다 소형인 화합물의 적용을 조합하면, 보호될 금속 물질의 표면 영역(surface area)의 조밀한 보호범위(dense coverage)가 준비될 수 있어, 보다 균일한 고체 전해질 계면이 제공된다. 제 1 및 제 2 화합물들은 동일한 D 또는 P 블럭 원소들을 가질 수 있거나 또는 상이한 D 또는 P 블럭 원소들을 가질 수 있다. 한 측면에서, 화합물들 중 적어도 하나가, 얻어지는 고체 전해질 계면의 소수성을 증가시킬 수 있다.

[0030] 제 1 및 제 2 화합물들은 액체 또는 증기로서 산소 함유 층을 갖는 금속에 적용될 수 있다. 액체로서 적용될 때, 제 1 화합물은, 액체를 금속의 표면에 디핑(dipping), 스프레이, 코팅 또는 다른 방법으로 적용하고 그리고 제 1 화합물을 산소 함유층과 반응시킴으로써 적용될 수 있다. 이어서, 제 1 화합물은, 제 2 화합물을 적용하고 그리고 이를 산소 함유층과 반응시키기 전에 건조될 수 있다. 부가적으로, 어떤 적당한 증기 증착(vapor deposition) 기술이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 금속은 증기화된 제 1 화합물을 함유하는 용기 내에 위치될 수 있다. 증기는 산소 함유층과 반응하면서 금속을 둘러싼다. 제 2 화합물은 또한 유사하게 적용될 수 있다. 다양한 압력 및 온도가 제 1 및 제 2 화합물의 성질에 기초하여 사용될 수 있다.

[0031] 실시예

[0032] 실시예 섹션에 상세히 기재된 실험에서, 리튬 금속 스트립이 표 1에 기재된 것과 같은 다양한 제 1 및 제 2 화합물들에 노출되었다. 제 1 및 제 2 화합물들의 다양한 조합이, 이하의 실시예에 상세히 기재된 바와 같이, 그리고 이하의 참조 도면에 도시된 바와 같이 사용되었다. 리튬 스트립은 제 1 또는 제 2 화합물들을 포함하는 불활성 대기 중에 실온에서 밀봉된 플라스크 내에 위치되었다. 스트립들은, 제 1 및 제 2 화합물이 리튬 상의 금속 산소 함유층과 반응하여 보호층을 형성하기에 적합한 기간동안 제 1 화합물에, 그 후 제 2 화합물에 노출되었다. 다양한 샘플들의 저항을 결정하기 위한 임피던스 시험들을 포함하여 다양한 분석 절차들이 실시되었다.

화학명	분자 타입 소형 = 1-6 탄소 대형 = 7-20 탄소	구조
클로로트리메틸실란 (CTMS)	소형	
클로로디메틸펜에틸실란 (CDMPS)	대형	
클로로디에틸포스핀 (CDEP)	소형	
클로로디이소프로필포스핀 (CDIPP)	소형	
P-클로로디페닐포스핀 (PCDPP)	대형	
브로모디메틸보란 (BDMB)	소형	

[0033]

[0034] 표 1

[0035] 실시예 1

[0036] 상기 절차에 따라, 리튬 금속의 미처리된 샘플 및 클로로트리메틸 실란, 클로로디메틸펜에틸 실란으로 처리된 샘플들 및 클로로디메틸펜에틸실란의 제 1 화합물에 이어서 클로로트리메틸 실란의 제 2 화합물로 처리된 샘플을 임피던스 시험을 사용하여 분석하여 저항을 제공하였다. 임피던스 시험을 리튬의 다양한 처리된 샘플들 및 기준물질로서 미처리된 리튬 상에서 실시하였다. 사용된 실험 장치(setup)를 도 1에 도시한다. 다양한 샘플들을 상기된 절차를 사용하여 형성하였다. 리튬 샘플들을 실험 장치에서 시험하였고, 샘플은 양극(positive electrode) 위치에 위치되었다. 임피던스 값들은 다양한 샘플들의 저항을 계산하기 위해 사용되었고, 이는 다양한 샘플들에 대해 도 2에 나타낸다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 처리된 샘플들에 대한 저항은 미처리된 기준물질보다 낮다. 그러나, 제 1의 분자적으로 대형인 화합물 이어서 제 2의 분자적으로 소형인 화합물을 적용하는 2 단계 방법을 사용하여 형성된 샘플에서 가장 낮은 저항이 얻어진다. 보다 낮은 저항 금속 물질이 전기화학 전지에서 전극으로 사용하기에 바람직하다.

[0037] 실시예 2

[0038] 다음을 포함하는 인계 전구체를 갖는 제 1 및 제 2 화합물을 사용하여 실시예 1과 유사한 실험을 실시하였다:

클로로디에틸포스핀(CDEP), 클로로다이소프로필포스핀(CDIPP), P-클로로디페닐포스핀(PCDPP), 및 디메틸포스피닉 클로라이드(dimethylphosphinic chloride)(DMPC). 앞서 기재된 실시예에서와 같이, 샘플을 상기된 절차를 사용하여 형성하였고, 그리고 임피던스 시험을 실시하여 도 3에 도시된 저항 값들을 얻었다. 앞선 실시예들에서와 같이, 처리된 샘플들은 모두 기준물질보다 낮은 저항을 가졌다. PCDPP의 제 1 화합물에 이어 CDIPP의 제 2 화합물을 적용하는 2 단계 방법으로 제조된 샘플에서 가장 낮은 저항이 얻어졌다. 2 단계 방법을 사용하여 제조된 샘플의 도식도를 도 4에 나타낸다. 두 화합물의 표면 적용범위는 분자적으로 대형인 화합물 단독보다 크다는 것을 알 수 있다. 분자적으로 대형인 PCDPP는 표면의 일부분을 채우고, 반면에 분자적으로 소형인 화합물은 대형 분자 화합물 단독에 의해 커버될 수 없는 표면의 다른 부분을 채운다. 이런 방식으로, 보다 큰 표면 영역을 커버할 수 있다.

[0039] 실시예 3

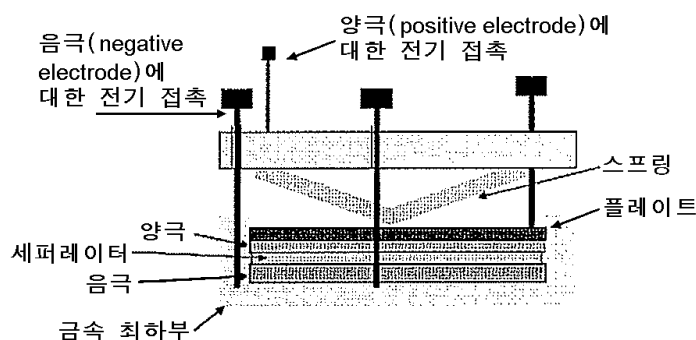
[0040] 브로모디메틸보란(BDMB)을 포함하는, 붕소계 전구체를 갖는 제 1 화합물, 및 P-클로로디페닐포스핀(PCDPP)을 포함하는 D 또는 P 블록계 전구체를 갖는 제 2 화합물을 사용하여 앞선 실시예에서와 유사한 실험을 실시하였다. 앞서 기재된 실시예에서와 같이, 샘플들은 상기된 절차들을 사용하여 형성하였고, 그리고 임피던스 시험을 실시하여 도 5에 도시된 저항 값들을 얻었다. 앞선 실시예들에서와 같이, 처리된 샘플들은 모두 기준물질보다 낮은 저항을 가졌다. PCDPP의 제 1 화합물에 이어 BDMB의 제 2 화합물을 적용하는 2 단계 방법으로 제조된 샘플에서 가장 낮은 저항이 얻어졌다.

[0041] 다양한 조합의 샘플들을 표 1에 기재된 물질들에 대해 상기된 절차 및 시험 계획에 따라 제조하였다. 물질의 다양한 저항을 도 6에 도시한다. 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 모든 처리된 샘플들은 기준물질보다 낮은 저항을 가졌다. 제 1의 분자적으로 대형인 화합물 및 이어서 제 2의 분자적으로 소형인 화합물을 적용하는 2 단계 방법으로 처리된 샘플들은 가장 낮은 저항값들을 생산하였다. 부가적으로, 2 단계 방법을 사용하여 형성된 샘플들 중에서, 동일한 D 또는 P 블록 원소를 갖는 샘플들은 가장 낮은 저항 값들을 보였다.

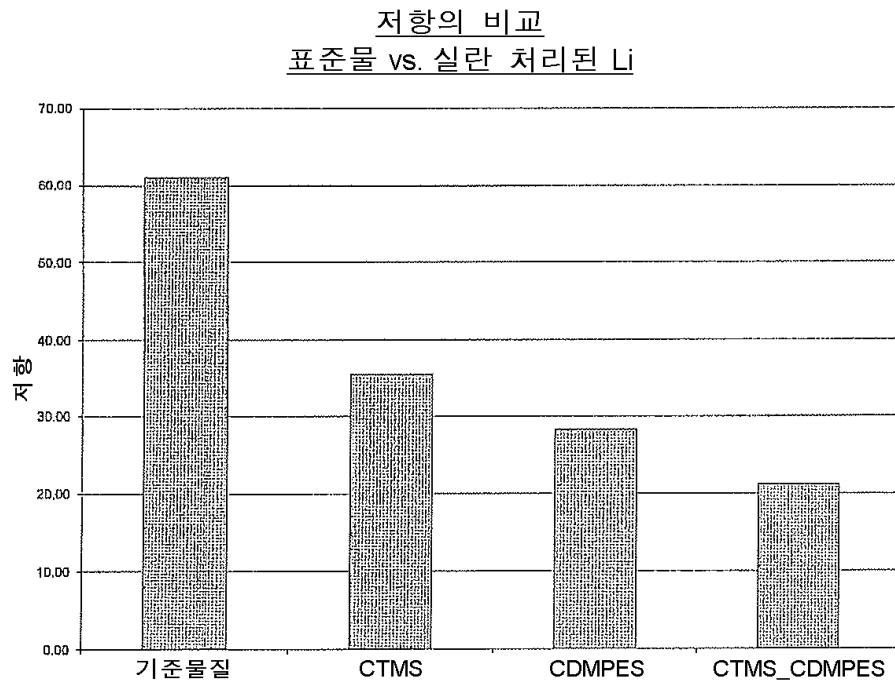
[0042] 본 발명은 예시적인 방식으로 기재되었다. 사용된 용어는, 단어의 본질에 있어서 제한하기보다는 서술하도록 의도되는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 많은 변형 및 변화가 상기 교시내용의 견지에서 가능하다. 따라서, 이하의 특허청구범위 내에서, 본 발명은 구체적으로 기재된 것 이외에도 실시될 수 있다.

도면

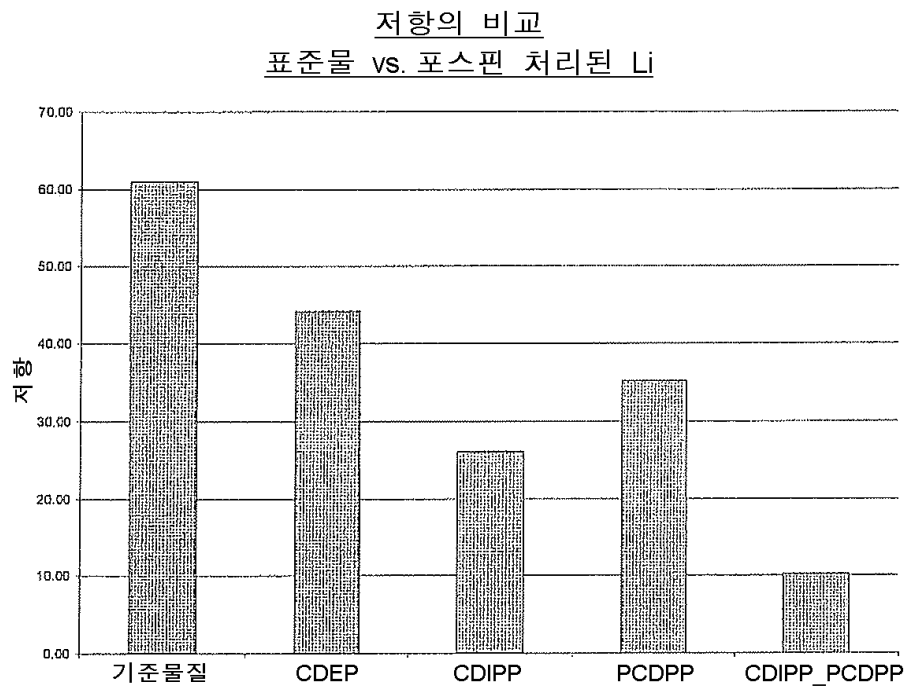
도면1



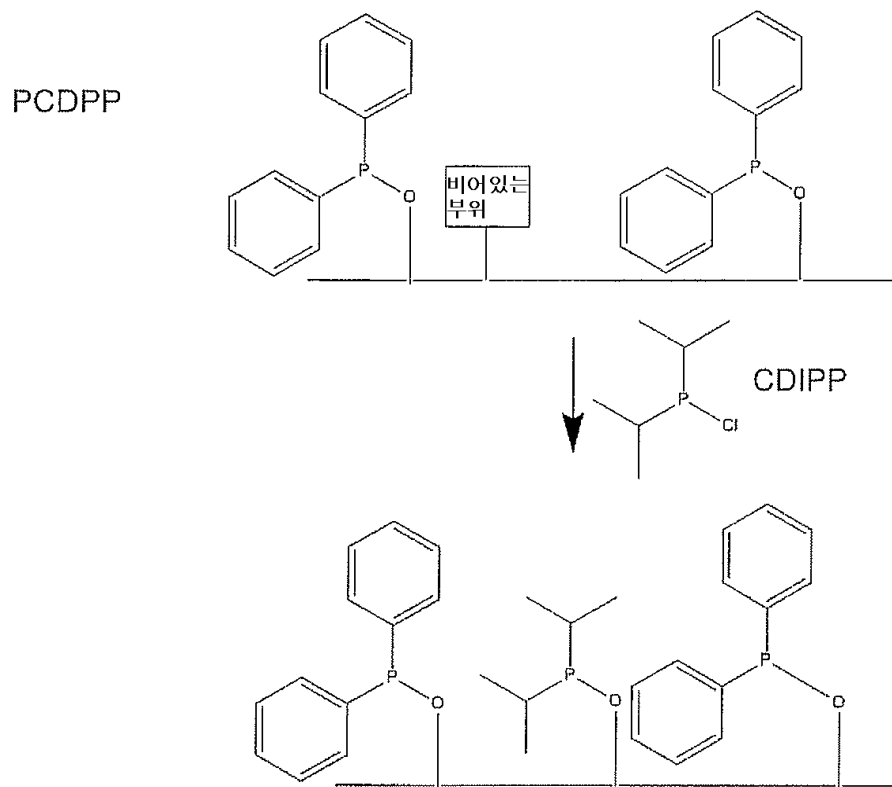
도면2



도면3

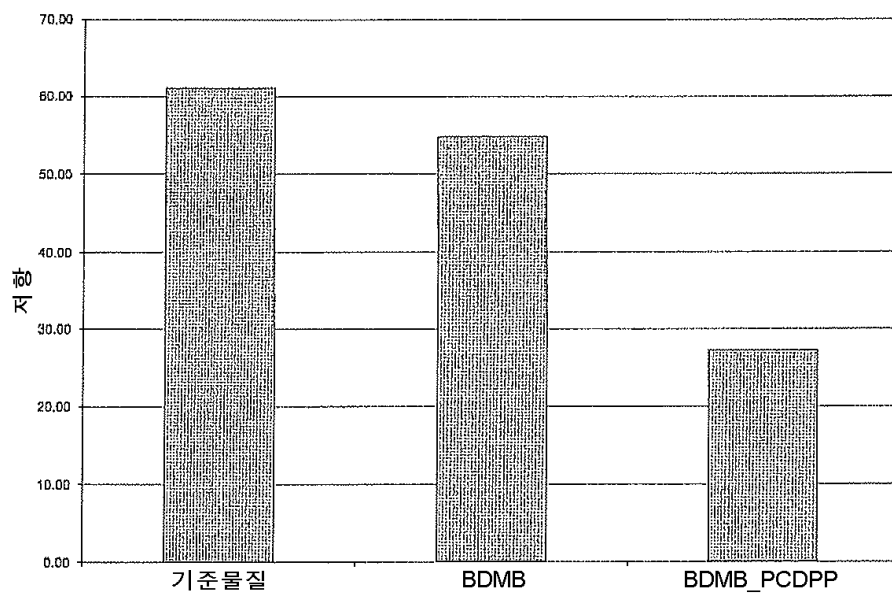


도면4



도면5

저항의 비교
표준물 vs. 보란 처리된 Li



도면6

