



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월03일  
(11) 등록번호 10-2654722  
(24) 등록일자 2024년04월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 12/06 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 12/06 (2013.01)  
H01M 4/8663 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7034885
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월31일  
심사청구일자 2021년05월11일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월01일
- (65) 공개번호 10-2018-0033125
- (43) 공개일자 2018년04월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/035040
- (87) 국제공개번호 WO 2016/196477  
국제공개일자 2016년12월08일
- (30) 우선권주장  
62/169,812 2015년06월02일 미국(US)  
15/148,085 2016년05월06일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020140102567 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
아이오닉 머터리얼스, 인코퍼레이션  
미국 01801 매사추세츠 워번 커머스 웨이 10-엠
- (72) 발명자  
짐머만 마이클 에이.  
미국 매사추세츠 01845, 앤도버, 로즈몬트 드라이브 넘버 55  
가브릴로브 알렉세이, 비.  
미국 매사추세츠 01801 인우드 드라이브 워번 4133  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
이재민, 장재호

전체 청구항 수 : 총 18 항

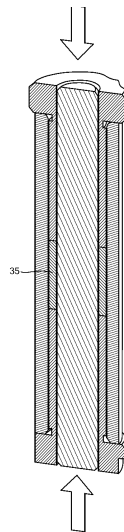
심사관 : 조현경

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속-공기 배터리의 캐소드

(57) 요약

금속-공기 배터리 및 구성요소인 공기 캐소드는 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함한다.

대표도 - 도2b



(52) CPC특허분류

*H01M 4/8673* (2013.01)

*H01M 4/8875* (2013.01)

*H01M 4/9008* (2013.01)

*H01M 4/9016* (2013.01)

*H01M 2300/0011* (2013.01)

(72) 발명자

**켈시 쥐 스티븐**

미국 뉴햄프셔 03063, 나슈어, 베이메도우 드라이브 13

**스미스 키이스**

미국 매사추세츠 01844, 메듀엔, 버터넛 레인 79

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속-공기 배터리에 있어서,

전기 전도성 물질 및 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 공기 전극;

제 1 전기화학적 활성 물질을 포함하는 음 전극; 및

상기 공기 전극과 상기 음 전극 사이에 개재되어 상기 공기 전극과 접촉하는 이온 전도성의 유전성 비-전기화학 적 활성 물질을 포함하고,

상기 공기 전극은 상기 공기 전극이 산소 기체 소스에 노출될 때 및 상기 배터리가 부하하에 있을 때, 산소를 환원시키도록 작용하며,

상기 공기 전극은 산소를 환원시킬 때 수산화 이온을 생성하고, 상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 수산화 이온을 이온 전도시키며,

상기 제1 전기화학적 활성 물질은 아연, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 또는 리튬을 포함하는 그룹으 로부터 선택되는,

금속-공기 배터리.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은:

30% 초과와 결정도; 용융 온도; 및 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온 모두를 포함하며,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 실온에서  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm보다 크며,

적어도 하나의 확산 이온은 실온에서 이동 가능한,

금속-공기 배터리.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 전자 전도도는 실온에서  $1 \times 10^{-8}$  S/cm보다 작은,

금속-공기 배터리.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,

적어도 하나의 상기 양이온성 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 전이후 금속을 포함하 는,

금속-공기 배터리.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 리터 당 상기 양이온성 확산 이온의 적어도 하나의 몰이 있는,

금속-공기 배터리.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 중합체, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응에 의해 형성되는,

금속-공기 배터리.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 열가소성인,

금속-공기 배터리.

**청구항 8**

제2항에 있어서,

상기 음이온성 확산 이온은 수산화 이온인,

금속-공기 배터리.

**청구항 9**

제2항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 등방성인,

금속-공기 배터리.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 실온에서  $1 \times 10^{-4}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,

금속-공기 배터리.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 80°C에서  $1 \times 10^{-3}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,

금속-공기 배터리.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 고체 이온 전도성 중합체 물질은 -40°C에서  $1 \times 10^{-5}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는,

금속-공기 배터리.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 공기 전극은 제2 전기화학적 활성 물질을 더 포함하며, 상기 제2 전기화학적 활성 물질은 금속 산화물을 포함하는,

금속-공기 배터리.

**청구항 14**

제13항에 있어서,  
상기 금속 산화물은 이산화 망간인,  
금속-공기 배터리.

**청구항 15**

제1항에 있어서,  
상기 배터리는 비-수성이고, 상기 이온 전도성의 유전성 비-전기화학적 활성 물질은 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는,  
금속-공기 배터리.

**청구항 16**

제1항에 있어서,  
상기 전기 전도성 물질은 탄소를 포함하는,  
금속-공기 배터리.

**청구항 17**

제1항에 있어서,  
상기 이온 전도성의 유전성 비-전기화학적 활성 물질은 상기 공기 전극에 인접하여 배치된 부직포 분리막 및 수성 전해질 모두를 포함하는,  
금속-공기 배터리.

**청구항 18**

제1항에 있어서,  
상기 공기 전극은 산소 환원 촉매를 더 포함하는,  
금속-공기 배터리.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

- 청구항 25
- 삭제
- 청구항 26
- 삭제
- 청구항 27
- 삭제
- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제
- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제

- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제
- 청구항 50
- 삭제
- 청구항 51
- 삭제
- 청구항 52
- 삭제
- 청구항 53
- 삭제
- 청구항 54
- 삭제
- 청구항 55
- 삭제
- 청구항 56
- 삭제

- 청구항 57
- 삭제
- 청구항 58
- 삭제
- 청구항 59
- 삭제
- 청구항 60
- 삭제
- 청구항 61
- 삭제
- 청구항 62
- 삭제
- 청구항 63
- 삭제
- 청구항 64
- 삭제
- 청구항 65
- 삭제
- 청구항 66
- 삭제
- 청구항 67
- 삭제
- 청구항 68
- 삭제
- 청구항 69
- 삭제
- 청구항 70
- 삭제
- 청구항 71
- 삭제
- 청구항 72
- 삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

- 청구항 105  
삭제
- 청구항 106  
삭제
- 청구항 107  
삭제
- 청구항 108  
삭제
- 청구항 109  
삭제
- 청구항 110  
삭제
- 청구항 111  
삭제
- 청구항 112  
삭제
- 청구항 113  
삭제
- 청구항 114  
삭제
- 청구항 115  
삭제
- 청구항 116  
삭제
- 청구항 117  
삭제
- 청구항 118  
삭제
- 청구항 119  
삭제
- 청구항 120  
삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 전기화학 배터리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속-공기 배터리 및 그 구성요소인 캐소드에 관한 것이다.

**배경 기술**

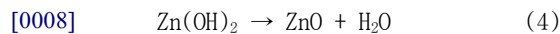
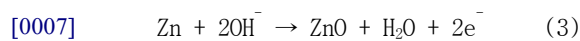
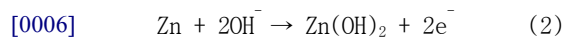
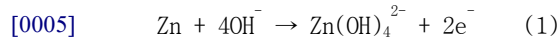
[0002] 금속-공기 전지는 금속 애노드로 이루어진 애노드와 공기로부터의 산소를 캐소드 감극제(연료)로 사용하는 전기화학 전지이다. 산소가 전지에 저장되지 않기 때문에, 금속-공기 전지들의 용량과 에너지 밀도는 매우 높아질 수 있다. 아연-공기 시스템 및 다른 금속 공기 배터리 시스템들에 대한 비 에너지는 표 1에 도시된다. 아연-공기 전지들의 비 에너지는 큰 차이로 리튬 이온을 능가한다.

**표 1**

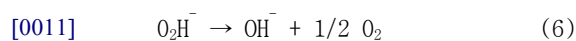
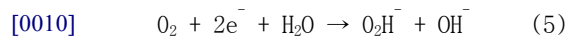
[0003]

배터리 형태	이론적인 비 에너지 Wh/kg(산소 포함)	이론적인 비 에너지 Wh/kg(산소 배제)	개방-회로 전압, V
알루미늄-공기	4300	8140	1.2
칼슘-공기	2990	4180	3.12
마그네슘-공기	2789	6462	2.93
칼륨-공기	935	1700	2.48
나트륨-공기	1677	2260	2.3
리튬-공기	5210	11140	2.91
아연-공기	1090	1350	1.65
리튬-이온 배터리	해당없음	265	3.8

[0004] 방전 동안, 금속-공기 전지의 애노드는 특정 금속에 대해 전형적인 산화 반응들을 겪는다. 반응 메커니즘은 일반적으로 다단계이고, 중간물들은 전해질에 의존한다. 알칼리 아연-공기 전지에 대한 전형적인 애노드 방전 반응들은 식들(1-4)로 표현된다.



[0009] 모든 금속-공기 전지들의 핵심 구성 요소는 공기 전극이다. 전통적인 배터리 캐소드들과는 달리, 산소가 주로 대기의 공기인 배터리 외부의 공기로부터 공급되는 동안, 공기 전극은 주로 산소 환원을 위한 촉매 행렬로서 기능할 수 있고, 또한 캐소드 전류 컬렉터로서 작용한다. 알칼리 수성 전해질들에 대한 캐소드 반응 시퀀스는 다음 식들로 설명된다:



[0012] 산소가 외부 공기로부터 공급되기 때문에, 양 전극 자체는 오로지 전자를 전도시키고 산소를 히드록실 반응에 촉매 작용시키는데 필요하기 때문에 매우 얇을 수 있다. 다양한 탄소들, 과망간산 칼륨, 이산화 망간, 코발트 테트라피라지노포르피라진 유도체, 페로브스카이트(perovskites), 티타늄 도핑된 이산화 망간, 코발트 산화물, 그라핀, 케첸(Ketjen) 블랙, 도핑된 케첸 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 코발트 망간 산화물, 전도성 중합체들 및 본질적으로 전도성 중합체들, 이들의 조합 및 다른 화합물들은 반응(6)을 통해 과산화물의 화학적 분해를 촉진시키는 것으로 보고되었다.

- [0013] 일반적인 공기 전극 캐소드 구조들은 일반적으로 공기 확산층, 소수성 PTFE 층, 탄소가 과산화물 분해를 개선하기 위해 활성인 촉매와 혼합된 촉매 층을 포함하는 다중 층들을 포함한다. 캐소드는 분리막 및 배리어 층에 의해 애노드로부터 분리되고, 전해질에 대해 습윤성이고, 금속 애노드가 캐소드와 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다.
- [0014] 캐소드를 향한 공기 구멍들은 적절한 공기 공급을 제공하기 위해 사용된다. 금속-공기 전지가 사용을 위해 필요로 하기 전에, 외부 환경으로부터 보호되어야 한다. 배출 구멍들을 덮는 접촉제 및 기체 구별 탭이 대부분의 산소가 자유롭게 전지에 들어가는 것을 방지한다. 탭은 사용하기 전에 제거되어, 캐소드가 자유롭게 공기를 공급받을 수 있게 한다.
- [0015] 아연-공기 전지들은 가장 일반적으로 사용되는 금속-공기 시스템들 중 하나이다. 전지는 알칼리 전지들에 비해 높은 에너지 밀도를 나타낸다. 이 시스템의 단점들은 상대적으로 낮은 속도의 성능과 환경 조건들에 대한 취약성을 포함한다. 아연-공기 전지들은 일반적으로 낮은 연속 전류 배출들에 대해 양호하게 수행하지 만, 간헐적이고 고속의 테스트들에 대해 불충분한 서비스를 제공할 수 있다.
- [0016] 아연-공기 전지 구성은 전형적으로 코인 전지 설계이고, 이러한 설계는 공기 구멍들을 갖는 바닥 캔, 소수성 및 장벽 층들 및 그 위에 분리막을 포함하는 캐소드 구조를 포함한다. 공기 전극이 얇기 때문에, 대부분의 전지 체계는 아연 애노드에 의해 점유된다. 일반적으로 프리즘 형식인 더 큰 전지들은 적절한 성능을 유지하기 위해 복잡한 공기 전달 시스템을 필요로 한다. 원통형(예: AA 또는 LR6 크기)의 아연-공기 설계들은 일반적으로 알칼리 카테고리에 대해 너무 높은 전지 비용을 초래하고, 복잡한 캐소드 설계들 및 제조 공정들, 공기 전달 경로들, 및 양의 단자 조립체에 캐소드 전류 컬렉터의 용접을 필요로 한다.
- [0017] 일반적인 1 차 아연, 이산화 망간("Zn/MnO<sub>2</sub>") 또는 알칼리 배터리들은 낮은 물질 및 제조 비용으로 간헐적인 테스트를 포함한 다양한 테스트들에 대해 양호한 성능을 제공한다. 그러나 배터리 용량 및 그에 따른 수명은 전지에 채워질 수 있는 MnO<sub>2</sub> 및 아연과 같은 전기화학적 활성 성분들의 양에 의해 제한된다.
- [0018] 아연-공기 및 공기-보조 아연-MnO<sub>2</sub> 전지들에서 애노드 물질 및 관련 전기화학 반응들은 Zn/MnO<sub>2</sub>에 대해서와 본질적으로 동일하다. 그러나 공기 회복 또는 공기 복구 배터리들로도 알려진 공기-보조 배터리들에서, 캐소드는 공기에 의해 재충전되거나 복구될 수 있다. 전지가 사용중이 아닐 때, 또는 방전 속도가 충분히 낮을 때, 대기의 산소는 공기 구멍들을 통해 전지에 들어가고, 공기 캐소드와 반응하여, 망간 옥시하이드레이트를 다시 이산화물로 재충전할 수 있다:
- [0019]  $1/2 O_2 + MnOOH \rightarrow MnO_2 + OH^-$  (7)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0020] 높은 방전 속도들에서, 공기-보조 배터리는 기존의 알칼리 전지처럼 작동하여 새로운 이산화망간을 환원시킬 수 있다. 캐소드는, MnO<sub>2</sub> 환원이 발생하도록 전해질로 적셔질 수 있다. 동시에 전형적인 캐소드는 산소가 KOH 용액들에서 낮은 용해도를 갖기 때문에 산소가 진입할 수 있게 해야 한다.
- [0021] 공기-보조 배터리들은 간헐적인 사용 애플리케이션들에 특히 유용하며 전통적인 알칼리 배터리들에 비해 상당한 성능 향상을 제공할 수 있다. 그러나 공기-보조 배터리들의 설계는 아연-공기 전지들의 설계만큼 복잡하여, 제조하기 어렵게 하고 비용이 많이 들게 한다. 이러한 한계들로 인해, 어떠한 실질적인 원통형 공기-보조 배터리도 지금까지 대량 생산되지 못했다. 따라서, 소비자 애플리케이션들에서 저 비용 및 개선된 실행 시간을 갖는 배터리의 제작의 용이성에 대한 필요성이 여전히 충족되지 않았고, 간헐적이고 고속 사용 애플리케이션들에서 작동할 수 있는 금속-공기 배터리에 대한 필요성이 존재한다.

**과제의 해결 수단**

- [0022] 일 양상에 따르면, 전기화학 금속-공기 배터리는 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 공기 전극 구성요소를 갖고, 고체 이온 전도성 중합체 물질은 공기 전극에서 사용되고, 본 출원에서 고체 이온 전도성 중합체 물질로 지칭된다.

- [0023] 일 양상에서, 금속-공기 배터리는: 전기 전도성 물질 및 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 공기 전극; 제 1 전기화학적 활성 금속을 포함하는 음의 전극; 및 공기 전극과 음의 전극 사이에 개재되고, 공기 전극과 접하는 이온 전도성의 유전성 비-전기화학적 활성 물질을 포함하고, 공기 전극은 공기 전극이 산소 기체 소스에 노출될 때 및 배터리가 부하하에 있을 때, 산소를 환원시키도록 작용한다.
- [0024] 금속-공기 배터리의 다른 양상들은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0025] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 30% 초과 of 결정도를 가지며;
- [0026] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 용융 온도를 가지며;
- [0027] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 유리 상태를 가지며;
- [0028] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온을 가지며, 적어도 하나의 확산 이온은 유리 상태 내에서 이동 가능하며;
- [0029] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 전하 전달 착물들을 가지며;
- [0030] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 단량체들을 포함하고, 각각의 전하 전달 착물은 단량체 상에 위치하며;
- [0031] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 전자 전도도는 실온에서  $1 \times 10^{-8}$  S/cm 미만이고;
- [0032] 유리 상태는 고체 이온 전도성 중합체 물질의 용융 온도 미만의 온도에서 존재하며; 적어도 하나의 양이온성 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 전이후 금속을 포함하며;
- [0033] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 단량체들을 포함하고, 단량체 당 적어도 하나의 음이온성 확산 이온이 존재한다.
- [0034] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 단량체들을 포함하고, 단량체 당 적어도 하나의 양이온성 확산 이온이 존재하며;
- [0035] 고체 이온 전도성 중합체 물질 1리터당 적어도 1몰의 양이온성 확산 이온이 존재하며;
- [0036] 전하 전달 착물은 중합체, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응에 의해 형성되고, 각 양이온성 및 음이온성 확산 이온은 이온성 화합물의 반응 생성물이며;
- [0037] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 적어도 하나의 이온성 화합물로부터 형성되고, 이온성 화합물은 각각의 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온을 포함하며;
- [0038] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 열가소성이다.
- [0039] 전하 전달 착물은 중합체와 전자 수용체의 반응에 의해 형성되며;
- [0040] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 용융 온도는 250°C보다 높고;
- [0041] 각각의 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온은 확산율을 갖고, 양이온성 확산율은 음이온성 확산율보다 크며;
- [0042] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 양이온 전달 상수는 0.5보다 크고;
- [0043] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 리튬을 포함하고, 리튬의 농도는 고체 이온 전도성 중합체 물질 1리터당 리튬 3몰보다 크며;
- [0044] 양이온성 확산 이온은 리튬을 포함하고;
- [0045] 확산 양이온은 1가이고;
- [0046] 확산 양이온의 원자가는 1보다 크다;
- [0047] 공기 캐소드는 산소를 환원시킬 때 수산화 이온을 생성하고, 고체 이온 전도성 고분자 물질은 수산화 이온을 이온 전도시키고;
- [0048] 확산 음이온은 수산화 이온이고;
- [0049] 확산 음이온은 1가이고;

- [0050] 확산 음이온과 확산 양이온은 모두 1가이고;
- [0051] 적어도 하나의 양이온성 및 음이온성 확산 이온은 확산율을 가지며, 음이온성 확산율은 양이온성 확산율보다 크며;
- [0052] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 양이온 전달 상수는 0.5 이하이고, 0보다 크며;
- [0053] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 단량체들을 포함하며, 여기서 각 단량체는 단량체의 주쇄에 위치한 방향족 또는 이종고리의 고리 구조를 포함한다;
- [0054] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 고리 구조에 통합되거나, 고리 구조에 인접한 주쇄 상에 위치한 이종원자를 포함하고, 이종원자는 황, 산소 또는 질소로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;
- [0055] 이종원자는 고체 이온 전도성 중합체 물질의 고리 구조에 인접한 단량체의 주쇄 상에 위치하고;
- [0056] 이종원자는 고체 이온 전도성 중합체 물질의 고리 구조에 인접한 단량체의 골격 상에 위치하며, 이종원자는 황이고;
- [0057] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 파이(pi)-공액결합되며;
- [0058] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 복수의 단량체들을 포함하고, 각 단량체의 분자량은 100 그램/몰보다 크며;
- [0059] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 친수성이며;
- [0060] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 등방성이고;
- [0061] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 불연성이고;
- [0062] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 영률은 3.0 MPa 이상이고;
- [0063] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 양이온 및 음이온 확산 이온 모두를 함유하거나 전자 수용체에 의한 산화를 통해 양이온 및 음이온 확산 이온으로 전환될 수 있는 이온성 화합물의 존재하에 전자 수용체에 의해 도핑된 후에 이온 전도성이 되고;
- [0064] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 베이스 중합체, 전자 수용체 및 이온성 화합물의 반응 생성물로부터 형성되고, 베이스 중합체는 공액 중합체, PPS 또는 액정 중합체일 수 있고;
- [0065] 공기 전극은 제 2 전기화학적 활성 물질을 추가로 포함하며, 이러한 활성 물질은 이산화망간 일 수 있는 금속 산화물을 포함할 수 있고;
- [0066] 제 1 전기화학적 활성 물질은 아연을 포함하고;
- [0067] 제 1 전기화학적 활성 물질은 아연, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 또는 리튬을 포함하고;
- [0068] 공기 전극은 제 2 전기화학적 활성 물질을 추가로 포함하고, 제 2 전기화학적 활성 물질은 전기 전도성 물질 및 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합되고;
- [0069] 이온 전도성의 유전성 비-전기화학적 활성 물질은 공기 전극에 인접하게 배치된 부직포 분리막 및 수성 전해질 모두를 포함하고;
- [0070] 전기 전도성 물질은 탄소를 포함하고;
- [0071] 배터리는 비-수성 및 이온 전도성이고, 유전성 비-전기화학적 활성 물질은 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하고;
- [0072] 이온 전도성의 유전성 비-전기화학적 활성 물질은 공기 전극에 인접하게 배치된 부직포 분리막 및 수성 전해질 모두를 포함하고;
- [0073] 전기 전도성 물질은 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합되고, 공기 전극은 열가소성이고;
- [0074] 산소 기체 소스는 공기 소스이고, 공기 소스는 제 1 농도의 산소, 이산화탄소 및 수증기 기체를 포함하고, 배터리는 공기 전극과 공기 소스 사이에 유동적으로 개재된 공기 구별 시스템을 더 포함하고, 공기 구별 시스템은 공기 전극에 제 2 농도의 산소, 이산화탄소 및 수증기 기체를 공급하고, 공기 구별 시스템은 배터리가 부하하에 있을 때 공기 전극에 도달하는 산소 농도에 영향을 미치고, 산소의 제 2 농도는 산소의 제 1 농도보다 높고, 공기 구별 시스템은 이산화탄소의 농도에 영향을 미치고, 이산화탄소의 제 2 농도는 이산화탄소의 제 1 농도보다

낮고, 공기 구별 시스템은 물의 농도에 영향을 미치고, 물의 제 2 농도는 물의 제 1 농도보다 낮고, 공기 구별 시스템은 고체 이온 전도성 고분자 물질을 포함하거나, 또는 공기 소스는 대기 공기이고, 배터리는 공기 공급 포트를 갖는 밀봉부 내에 배치되고, 공기 공급 포트는 대기 공기가 공기 전극으로 흐르게 한다.

- [0075] 배터리의 양상 및 목적은 고체 이온 전도성 중합체 물질에 의해 제공되는 이온 이동도이고, 구체적으로:
- [0076] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 이온 전도도는 실온에서  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm보다 크고;
- [0077] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 단일 양이온성 확산 이온을 포함하고, 양이온성 확산 이온의 확산율은 실온에서  $1.0 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s보다 크고;
- [0078] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 단일 음이온성 확산 이온을 포함하며, 음이온성 확산 이온의 확산율은 실온에서  $1.0 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s보다 크고;
- [0079] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 적어도 양이온성 확산 이온 중 하나는  $1.0 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s보다 큰 확산율을 갖고;
- [0080] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 적어도 음이온성 확산 이온 중 하나는  $1.0 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s보다 큰 확산율을 갖고;
- [0081] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 적어도 하나의 음이온성 확산 이온 및 적어도 하나의 양이온성 확산 이온 중 하나는  $1.0 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s보다 큰 확산율을 갖고;
- [0082] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 실온에서  $1 \times 10^{-4}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖고;
- [0083] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 80℃에서  $1 \times 10^{-3}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖고;
- [0084] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 -40℃에서  $1 \times 10^{-5}$  S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖고;
- [0085] 양이온성 확산 이온은 리튬을 포함하고, 리튬 이온 및 수산화 이온의 확산율은 모두 실온에서  $1.0 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s보다 크다.
- [0086] 일 양상에서, 배터리는 다음 특성들 중 하나 이상으로 이루어질 수 있다:
- [0087] 전기 전도성 물질은 공기 전극의 10 내지 30 중량%를 포함하며;
- [0088] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 공기 전극의 5 내지 50 중량%를 포함하며;
- [0089] 제 2 전기화학적 활성 물질은 공기 전극의 10 내지 70 중량%를 포함하며;
- [0090] 공기 캐소드는, 탄소, 과망간산 칼륨, 이산화망간, 코발트 테트라피라지노포르피라진 유도체, 페로브스카이트, 티타늄 도핑된 이산화망간, 코발트 산화물, 그래핀, 케첸 블랙, 도핑된 케첸 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유, 코발트 망간 산화물, 전기 전도성 중합체들 및 본질적으로 전도성 중합체들 및 이들의 조합들로부터 선택될 수 있는 산소 환원 촉매를 포함하고;
- [0091] 공기 전극은 이산화망간을 포함하고, 이산화 망간은  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>(파이롤루사이트), 램스델라이트,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>,  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, EMD, CMD 및 이들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택된다.
- [0092] 전기 전도성 물질은 탄소를 포함하고, 이산화 망간의 중량 대 탄소의 중량의 비는 2:1보다 크고;
- [0093] 제 1 전기화학적 활성 물질은 아연을 포함하고, 아연의 중량 대 이산화망간의 중량의 비는 1:1보다 크고;
- [0094] 공기 전극에서 이산화망간의 중량에 대한 이온 전도성 중합체 물질의 중량의 비는 1:1보다 크고;
- [0095] 금속-공기 배터리는 양의 전류 컬렉터로서 작용하는 금속 캔을 더 포함하며, 공기 전극은 캔과 전기적으로 연결되고;
- [0096] 캔은 원통형이고, 공기 캐소드는 환형 모양이고;
- [0097] 캔은 AA(LR6) 크기이고;
- [0098] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 산소 기체 투과도는 물 투과도보다 크며;

- [0099] 고체 이온 전도성 중합체 물질을 함유하는 공기 전극을 포함하는 AA 크기의 전지는 다음의 방전들 도중에 3 Ah 용량보다 큰 용량을 나타냈다: 0.8V 전압 차단으로 150mA와 300mA 사이의 전류에서 연속 정전류 방전; 1시간 동안 인가된 150mA 내지 300mA 차단 사이의 전류에서 간헐 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(0.8V 전압 차단); 50mA에서 1.0V 전압 차단까지의 연속 정전류 방전; 1시간 동안 인가된 50mA에서의 간헐 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(1.0 전압 차단); 3.9옴에서 0.8V 전압 차단까지의 연속 정저항 방전; 3.9옴 저항이 1시간 동안 인가될 때 간헐적인 정저항 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(0.8V 전압 차단); 42옴에서 1.0 전압 차단까지의 연속 정저항 방전; 및 42옴 저항이 15초 동안 인가될 때 간헐적인 정저항 방전, 이후 45초의 휴지 기간(1.0V 전압 차단).
- [0100] 일 양상에서, 공기 전극을 제조하는 방법은 다음 단계들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0101] 제 1 혼합물을 생성시키기 위하여 중합체를 이온성 화합물 및 전자 수용체와 혼합하는 단계;
- [0102] 제 1 혼합물을 고체 이온 전도성 중합체 물질로 형성하기 위하여, 제 1 혼합물을 가열하는 단계;
- [0103] 산소를 환원시키고 히드록실 이온을 이온 전도시키도록 반응하는 제 2 혼합물을 제조하기 위하여, 고체 이온 전도성 중합체 물질을 전기 전도성 물질과 혼합하는 단계.
- [0104] 일 양상에서, 공기 전극을 제조하는 방법은 이전 양상과 조합하여 다음 단계들 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다:
- [0105] 제 2 혼합물 혼합 단계에서, 공동-감극제가 제 2 혼합물에 첨가되고;
- [0106] 공동-감극제는 이산화 망간이다.
- [0107] 제 1 혼합 단계에서, 공동-감극제가 제 1 혼합물에 첨가된다.
- [0108] 전기 전도성 물질은 탄소를 포함한다.
- [0109] 제 2 혼합물이 공기 캐소드로 형성되는 형성 단계가 사용된다.
- [0110] 형성 단계에서, 제 2 혼합물을 공기 캐소드로 열성형하기 위하여 제 2 혼합물에 압력이 인가되고, 공기 캐소드는 필름으로 형성되거나, 또는 공기 캐소드는 환형으로 형성되고;
- [0111] 베이스 중합체는 PPS, PEEK, LCP, PPy 또는 이들의 조합이고;
- [0112] 도판트는 DDQ, TCNE, 클로라닐, SO3, 오존, 전이 금속 산화물, MnO2, 산소 및 공기로부터 선택되고;
- [0113] 이온성 화합물은 염, 수산화물, 산화물 또는 수산화물 이온들을 함유하거나 수산화물로 전환될 수 있는 다른 물질이고;
- [0114] 이온성 화합물은 LiOH, NaOH, KOH, Li2O 또는 LiNO3을 포함하고;
- [0115] 가열 단계에서, 제 1 혼합물은 250 내지 450 °C의 온도로 가열되고;
- [0116] 가열 단계에서, 제 1 혼합물이 가열되는 동안 제 1 혼합물에 압력이 인가되며, 압력은 300 내지 500 psi일 수 있고;
- [0117] 제 2 혼합물 단계에서, 이산화망간은 고체 이온 전도성 중합체 물질에 의해 밀봉되고;
- [0118] 형성 단계에서, 공기 전극은 압출되고;
- [0119] 제 2 혼합물 혼합 단계에서, 촉매가 혼합물에 첨가되고;
- [0120] 제 2 혼합물 혼합 단계에서 소수성 화합물이 혼합물에 첨가되고;
- [0121] 제 2 혼합물 혼합 단계에서, 이산화탄소 흡착 화합물이 혼합물에 첨가되고;
- [0122] 위치결정 단계는 캔 내에 그리고 캔의 내부 표면에 인접하여 공기 캐소드를 위치지정하기 위하여 사용되며, 공기 캐소드는 환형으로 성형될 수 있고, 제 2 환형 모양의 캐소드 부분은 캔의 내부 표면 및 공기 캐소드 모두에 인접하여 위치될 수 있고, 제 2 캐소드 부분은 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0123] 이들 및 다른 특징들, 이점들 및 목적들은 다음의 상세한 설명들, 청구 범위들 및 첨부 도면들을 참조하여 당업자에 의해 더 잘 이해되고 인식될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0124] 도 1은 4개의 상이한 전기 전도성 탄소들을 사용하여 전지 성능을 나타내는 방전 곡선.  
 도 2a는 캐소드 섹션들을 제조하기 위한 도구의 단면 설명도.  
 도 2b는 도구에 의해 형성되는 공기 캐소드 환형 섹션들의 단면 설명도.  
 도 3은 전기화학 배터리 전지의 단면도.  
 도 4는 연속 150mA 방전 하에서의 전지 및 비교 전지들의 방전 곡선.  
 도 5는 예 7에 기술된 방전 곡선으로, 예 7의 전지 및 비교 상용 전지들의 간헐적인 방전 전압을 테스트 시간의 함수로 도시하는, 방전 곡선.  
 도 6은 테스트 시간의 함수로서 간헐적인 방전을 도시하는 예 8에 기술된 방전 곡선.  
 도 7은, 다양한 기술들에 대한 체적 당 체적 용량 비율 프로파일들의 비교를 도시하는, 예 9에 기술된 체적 정규화 곡선.  
 도 8은 박막 배터리를 도시하는 본 발명의 양상의 단면 대표도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0125] 본 특허 출원은 2015년 6월 2일자로 출원된 미국 가출원 제62/169,812호를 우선권으로 주장하며; 2016년 5월 6일자로 출원된 미국 특허출원 제15/148,085호의 부분 연속출원이고, 상기 특허출원 제15/148,085호는(a) 2015년 5월 8일자로 출원된 미국 가출원 제 62/158,841호를 우선권으로 주장하고, (i) 2013년 12월 3일자로 출원된 미국 가출원 제 61/911,049호를 우선권으로 주장하고, 2014년 12월 3일자로 출원된 미국 특허출원 제14/559,430 호, 및(ii) 2012년 4월 11일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/622,705호를 우선권으로 주장하고, 2013년 4월 11일자로 출원된 미국 특허출원 제13/861,170호의 부분 연속출원이고, 이들 개시사항들은 그 전체가 본 명세서에 참조로 통합된다.
- [0126] 용어들의 다음의 설명은, 본 섹션에서 설명될 양상들, 실시예들 및 목적들의 설명을 더 양호하게 자세히 설명하기 위해 제공된다. 달리 설명되거나 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 본 개시사항이 속하는 기술 분야의 당업자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 개시의 다양한 실시예들의 검토를 용이하게 하기 위해, 특정 용어들의 다음의 설명들이 제공된다:
- [0127] 감극제는 전기화학적 활성 물질, 즉 전기화학 반응 및 전기화학적 활성 물질의 전하-전달 단계에서 그의 산화 상태를 변화시키거나 화학 결합들의 형성 또는 파괴에 참여하는 물질과 동의어이다. 전극이 하나 이상의 전자활성 물질들을 갖는 경우, 이들은 공동-감극제들(codepolarizers)이라고 할 수 있다.
- [0128] 열가소성은 종종 용융점 부근의 특정 온도 위에서 또는 용융점 온도에서 유연하거나 성형될 수 있게 되고, 냉각 시 고형화되는 수지 물질 또는 중합체의 특성이다.
- [0129] 고체 전해질들은 비-용매 중합체들 및 세라믹 화합물들(결정성 및 유리질)을 포함한다.
- [0130] "고체"는 무한히 긴 기간에 걸쳐 형상을 유지하는 능력을 특징으로 하며, 액상의 물질과는 구별되고 이와 상이하다. 고체들의 원자 구조는 결정성 또는 비결정성일 수 있다. 고체들은 혼합되거나 조성 구조들 내에서 구성요소들이 될 수 있다.
- [0131] 본 출원 및 그 청구항들의 목적들을 위해, 고체 이온 전도성 중합체 물질은 다르게 기술되지 않는 한, 물질이 임의의 용매, 겔 또는 액상을 통하지 않고, 고체를 통해 이온 전도성인 것을 필요로 한다. 본 출원 및 그 청구항들의 목적들을 위해, 이온 전도성을 위해 액체들에 의존하는 겔화된(또는 습윤) 중합체들 및 다른 물질들은, 이들이 이온 전도성을 위해 액상에 의존한다는 점에서 고체 전해질(고체 이온 전도성 중합체 물질)이 아닌 것으로 정의된다.
- [0132] 중합체는 전형적으로 유기이며, 탄소 기반 고분자들로 이루어지고, 각각은 하나 이상의 유형의 반복 단위들 또는 단량체들을 갖는다. 중합체들은 가볍고, 연성이고, 보통 비-전도성이며, 상대적으로 낮은 온도들에서 용융된다. 중합체들은 사출, 블로잉(blow) 및 다른 성형 공정들, 압출, 프레스링, 스탬핑, 3차원 인쇄, 기계가공 및 기타 플라스틱 공정들을 통해 제품들로 제조될 수 있다. 중합체들은 전형적으로 유리 전이 온도 Tg 미만의 온도들

에서 유리 상태를 갖는다. 이 유리 온도는 사슬의 유연성의 함수이며, 중합체 고분자의 세그먼트들의 배열들이 하나의 유닛으로 함께 움직일 수 있도록 충분한 자유-체적을 생성하기 위해, 시스템에 충분한 진동(열) 에너지가 존재할 때 발생한다. 그러나 중합체의 유리 상태에서, 중합체의 어떠한 분절 운동도 존재하지 않는다.

- [0133] 중합체들은 무기 비금속 물질들로 정의되는 세라믹들과 구별되고; 일반적으로 산소, 질소 또는 탄소에 공유 결합 된 금속들로 이루어지고, 부서지기 쉽고, 강성이며, 비-전도성인 금속들로 구성된 화합물이다.
- [0134] 일부 중합체들에서 발생하는 유리 전이는 중합체 물질이 냉각될 때 과냉각된 액체 상태와 유리 상태 사이의 중간 온도이다. 유리 전이의 열역학적 측정은 중합체의 물리적 특성, 예컨대 온도의 함수로서의 체적, 엔탈피 또는 엔트로피 및 다른 유도체 특성들을 측정함으로써 수행된다. 유리 전이 온도는 전이 온도에서 선택된 특성(엔탈피의 체적) 내의 단절과 같은 플롯 상에서 또는 기울기(열 용량 또는 열 팽창 계수)의 변화로부터 관찰된다. T<sub>g</sub> 초과에서 T<sub>g</sub> 미만으로 중합체를 냉각시킬 때, 중합체 분자 이동도는 중합체가 유리 상태에 도달할 때까지 느려진다.
- [0135] 중합체가 비정질 및 결정성 상태 모두를 포함할 수 있기 때문에, 중합체 결정도는 중합체의 양에 대한 이러한 결정성 상태의 양이며, 백분율로서 표현된다. 결정도의 백분율은 비정질 및 결정성 상태들의 상대적 영역들의 분석에 의한 중합체의 x-선 회절을 통해 계산될 수 있다.
- [0136] 중합체 필름은 일반적으로 중합체의 얇은 부분으로 기술되지만, 300마이크로미터 이하의 두께로 이해되어야 한다.
- [0137] 이온 전도도가 전기 전도도와 다른 점을 주목하는 것이 중요하다. 이온 전도도는 이온 확산율에 의존하며, 특성은 네른스트-아인슈타인(Nernst-Einstein) 방정식에 의해 관련된다. 이온 전도도 및 이온 확산율은 모두 이온 이동도의 측정값들이다. 이온은, 물질에서의 확산율이 양(0보다 큰)이거나, 양의 전도도에 기여할 경우, 물질 내에서 이동할 수 있다. 이러한 모든 이온 이동도 측정들은 달리 명시되지 않는 한 실온(약 21°C)에서 이루어진다. 이온 이동도는 온도에 의해 영향을 받기 때문에, 낮은 온도들서 검출하기가 어려울 수 있다. 장비 검출 한계들은 작은 이동도의 양들을 결정하는데 인자가 될 수 있다. 이동도는, 모두 이온을 전달하는 적어도  $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  및 바람직하게는  $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 이온 확산율이 물질 내에서 이동할 수 있는 것으로, 이해될 수 있다.
- [0138] 고체 중합체 이온 전도성 물질은 중합체를 포함하고 추가로 기술되는 바와 같이 이온을 전도시키는 고체이다.
- [0139] 일 양상은 적어도 3개의 별개의 구성요소들: 중합체, 도펀트 및 이온성 화합물로부터 고체 이온 전도성 중합체 물질을 합성하는 방법을 포함한다. 구성요소들 및 합성 방법은 물질의 특정 애플리케이션을 위해 선택된다. 중합체, 도펀트 및 이온성 화합물의 선택은 또한 물질의 원하는 성능에 기초하여 변할 수 있다. 예를 들어, 원하는 구성요소들 및 합성 방법은 원하는 물리적 특성(예: 이온 전도도)의 최적화에 의해 결정될 수 있다.
- [0140] 합성:
- [0141] 합성 방법은 또한 최종 물질(예, 필름, 입자, 등)의 특정 구성요소들 및 원하는 형태에 따라 달라질 수 있다. 그러나 이 방법은 초기에 적어도 2개의 구성요소들을 혼합하는 단계, 선택적인 제 2 혼합 단계에서 제 3 구성요소를 첨가하는 단계, 및 가열 단계에서 고체 이온 전도성 중합체 물질을 합성하기 위해 구성요소들/반응물들을 가열하는 단계의 기본 단계들을 포함한다. 본 발명의 일 양상에서, 최종 혼합물은 원하는 크기의 필름으로 선택적으로 형성될 수 있다. 도펀트가 제 1 단계에서 생성된 혼합물에 존재하지 않으면, 열 및 선택적으로 압력(양의 압력 또는 진공)이 가해지는 동안 혼합물에 후속적으로 첨가될 수 있다. 3가지 구성요소들 모두가 제공될 수 있고, 혼합 및 가열되어 단일 단계에서 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성을 완료할 수 있다. 그러나 이러한 가열 단계는 임의의 혼합 단계와는 별도의 단계에서 이루어질 수 있거나, 또는 혼합이 이루어지는 동안 완료될 수도 있다. 가열 단계는 혼합물의 형태(예를 들어, 필름, 입자, 등)에 관계없이 수행될 수 있다. 합성 방법의 일 양상에서, 3가지 구성요소들 모두가 혼합되고, 이후 필름으로 압출된다. 필름은 합성을 완료하기 위하여 가열된다.
- [0142] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 합성될 때, 색 변화가 발생하고, 이러한 색 변화는 반응물 색이 비교적 옅은 색이고 고체 이온 전도성 중합체 물질은 비교적 어둡거나 검은색이기 때문에 시각적으로 관찰될 수 있다. 이러한 색 변화는 전하 전달 착물들이 형성될 때 발생하며, 합성 방법에 따라 점진적으로 또는 신속하게 발생할 수 있다고 믿어진다.
- [0143] 합성 방법의 일 양상은 베이스 중합체, 이온성 화합물 및 도펀트를 함께 혼합하고 혼합물을 제 2 단계에서 가열

하는 것이다. 도펀트가 기체 상태일 수 있으므로, 가열 단계는 도펀트의 존재하에 수행될 수 있다. 혼합 단계는 압출기, 블렌더, 밀 또는 플라스틱 처리의 전형적인 다른 장비에서 수행될 수 있다. 가열 단계는 수 시간(예, 24시간) 지속될 수 있고, 색 변화는 합성이 완료되거나 부분적으로 완료되었다는 확실한 표시이다.

[0144] 합성 방법의 일 양상에서, 베이스 중합체 및 이온성 화합물은 먼저 혼합될 수 있다. 그 후, 도펀트는 중합체-이온 화합물 혼합물과 혼합되고 가열된다. 가열은 제 2 혼합 단계 동안 또는 혼합 단계에 후속하여 혼합물에 가해질 수 있다.

[0145] 합성 방법의 또 다른 양상에서, 베이스 중합체 및 도펀트는 먼저 혼합되고, 이후 가열된다. 이러한 가열 단계는 혼합 후 또는 도중에 인가될 수 있고, 전하 전달 착물들의 형성 및 도펀트와 베이스 중합체 사이의 반응을 나타내는 색 변화를 생성한다. 이후 이온성 화합물은 반응된 중합체 도펀트 물질에 혼합되어 고체 이온 전도성 중합체 물질의 형성을 완료한다.

[0146] 도펀트를 첨가하는 전형적인 방법은 당업자들에게 알려졌고, 베이스 중합체 및 이온성 화합물을 함유하는 필름의 증기 도핑 방법 및 당업자에게 알려진 다른 도핑 방법을 포함할 수 있다. 도핑시 고체 중합체 물질은 이온 전도성이 되고, 도핑은 고체 중합체 물질의 이온 구성요소들을 활성화시키도록 작용하여 이들이 이온을 확산시키는 것으로 여겨진다.

[0147] 다른 비-반응성 구성요소들은 초기 혼합 단계들, 2차 혼합 단계들 또는 가열에 후속한 혼합 단계들 도중에 상술한 혼합물들에 첨가될 수 있다. 이러한 다른 구성요소들은 감극제, 또는 애노드 또는 캐노드 활성 물질들과 같은 전기화학적 활성 물질들, 탄소들과 같은 전기 전도성 물질들, 결합제들 또는 압출 보조제들(예: 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 "EPDM")과 같은 유동학적 제제, 촉매, 및 혼합물의 원하는 물리적 특성을 달성하는데 유용한 다른 구성요소들을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0148] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물로서 유용한 중합체들은 전자 수용체들에 의해 산화될 수 있는 전자 공여체들 또는 중합체들이다. 30% 초과 및 50% 초과인 결정도 지수를 갖는 반-결정성 중합체들은 적합한 반응 중합체들이다. 액정 중합체("LCP")와 같은 완전 결정성인 중합체 물질들 또한 반응 중합체들로서 유용하다. LCP들은 완전 결정성이며, 따라서 이들의 결정도 지수는 본 명세서에서 100%로 정의된다. 도핑되지 않은 공액결합 중합체들 및 폴리페닐렌 설파이드("PPS")와 같은 중합체들도 또한 적합한 중합체 반응물들이다.

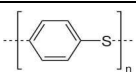
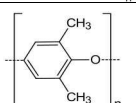
[0149] 중합체들은 일반적으로 전기 전도성이 아니다. 예를 들어, 순수 PPS는  $10^{-20} \text{ Scm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 갖는다. 비-전기 전도성 중합체들은 적합한 반응 중합체들이다.

[0150] 일 양상에서, 반응물들로서 유용한 중합체들은 각 반복 단량체 군의 주쇄에 방향족 또는 이종고리 구성요소, 및 이종고리에 통합되거나 방향족 고리에 인접한 위치 내에서 주쇄를 따라 위치한 이종원자를 가질 수 있다. 이종원자는 주쇄에 직접 위치하거나, 주쇄에 직접 위치한 탄소 원자에 결합될 수 있다. 이종원자가 주쇄에 위치하거나 주쇄에 위치한 탄소 원자에 결합된 두 경우 모두, 주쇄 원자는 방향족 고리에 인접한 주쇄 상에 위치한다. 본 발명의 이러한 양상에서 사용되는 중합체들의 비-제한적인 예들은 PPS, 폴리(p-페닐렌 옥사이드)("PPO"), LCPs, 폴리에테르 에테르 케톤("PEEK"), 폴리프탈아미드("PPA"), 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리설피론을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 나열된 중합체들의 단량체들 및 이들 중합체들의 혼합물들을 포함하는 공-중합체들이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, p-하이드록시벤조산의 공-중합체들은 적합한 액정 중합체 베이스 중합체들일 수 있다.

[0151] 표 2는 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에 유용한 반응 중합체들의 비-제한적인 예들을, 단량체 구조와 일부 물리적인 특성 정보와 함께 상세하게 설명하며, 물리적인 특성 정보는 중합체들이 물리적 특성들에 영향을 미칠 수 있는 다수의 형태들을 취할 수 있기 때문에 비-제한적인 것으로 또한 고려되어야 한다.

표 2

[0152]

중합체	단량체 구조	용융점 (C)	MW
PPS 폴리페닐렌 설파이드		285	109
PPO 폴리(p-페닐렌 산화물)		262	92

PPK 폴리에테르 에테르 케톤		335	288
PPA 폴리프탈라미드		312	
폴리피롤			
폴리아닐린 [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH] <sub>n</sub>	폴리-페닐아민 	385	442
폴리설펜			240
Xydar (LCP)			
벡트란 폴리-파라페닐렌 테레프탈아미드 [-CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-] <sub>n</sub>			
폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF)		177°C	
폴리아크릴로니트릴(PAN)		300°C	
폴리테트라플루오로-에틸렌(PTFE)		327	
폴리에틸렌(PE)		115-135	

[0153] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물들로서 유용한 도펀트들은 전자 수용체들 또는 산화제들이다. 도펀트는 이온 수송 및 이동도를 위해 이온들을 방출하도록 작용하는 것으로 여겨지며, 이온 전도도를 허용하기 위해 전하 전달 착물과 유사한 부위 즉 중합체 내의 부위를 생성하는 것으로 여겨진다. 유용한 도펀트들의 비-제한적인 예는 "DDQ"로도 알려진 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 클로라닐(chloranil)으로 알려진 테트라클로로-1,4-벤조퀴논(C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)과 같은 퀴논들, TCNE로 알려진 테트라시아노에틸렌(C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>), 삼산화황("SO<sub>3</sub>"), 오존(트리옥시젠 또는 O<sub>3</sub>), 산소(O<sub>2</sub>, 공기포함), 이산화망간(MnO<sub>2</sub>)을 포함하는 전이 금속 산화물들, 또는 임의의 적합한 전자 수용체 등, 및 이들의 임의의 조합들이다. 합성 가열 단계의 온도들에서 온도 안정적인 도펀트들이 유용하며, 모두 온도 안정적인 퀴논들 및 다른 도펀트들 및 강한 산화제들인 퀴논들이 매우 유용하다. 표 3은 도펀트들의 비-제한적인 목록과 함께 그들의 화학 구조식들을 제공한다.

표 3

도펀트	화학식	구조
2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)	C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
테트라클로로-1,4-벤조퀴논(클로라닐)	C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
테트라시아노에틸렌(TCNE)	C <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	
삼산화 황	SO <sub>3</sub>	
오존	O <sub>3</sub>	

산소	O <sub>2</sub>	
전이 금속 산화물들	M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (M=전이금속, x 및 y는 1이상이다)	

- [0155] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성에서 반응물들로서 유용한 이온성 화합물들은 고체 이온 전도성 중합체 물질의 합성 동안 원하는 이온들을 방출하는 화합물들이다. 이온 화합물은 이온 화합물 및 도펀트가 모두 요구된다는 점에서 도펀트와 구별된다. 비-제한적인 예들은 Li<sub>2</sub>O, LiOH, NaOH, KOH, LiNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, LiTFSI(리튬 비스-트리플루오로메탄설폰이미드), LiFSI(리튬 비스(플루오로설포닐)이미드), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> "LiBOB") 및 다른 리튬염들 및 이들의 조합들을 포함한다. 이들 화합물들의 수화된 형태들(예: 모노하이드라이드)은 화합물들의 취급을 단순화시키는데 사용될 수 있다. 무기 산화물들, 염화물들 및 수산화물들은 적어도 하나의 음이온성 및 양이온성 확산 이온을 생성하기 위한 합성 동안 해리된다는 점에서 적합한 이온성 화합물들이다. 적어도 하나의 음이온성 및 양이온성 확산 이온을 생성하도록 해리되는 임의의 이러한 이온성 화합물은 유사하게 적합할 것이다. 다수의 음이온성 및 양이온성 확산 이온들의 결과가 바람직할 수 있다는 점에서 다수의 이온성 화합물들이 또한 유용할 수 있다. 합성에 포함된 특정 이온성 화합물은 물질에 대해 요구되는 유용성에 의존한다. 예를 들어, 수산화 음이온을 갖는 것이 바람직한 애플리케이션에서, 수산화 리튬 또는 수산화 이온으로 전환 가능한 산화물이 적합할 것이다. 이것은 합성 중에 확산 음이온을 방출하는 것이 수산화물을 함유한 화합물일 수 있기 때문이다. 이러한 수산화 이온 화합물의 비-제한적인 그룹은 금속들을 포함한다. 수산화 이온 화합물들은 알칼리 금속들, 알칼리 토금속들, 전이 금속들을 포함할 수 있고, 원하는 양이온성 및 음이온성 확산 종들을 생성할 수 있는 형태의 전이후 금속들은 합성 반응성 이온 화합물들로서 적합하다.
- [0156] 물질들의 순도는 의도하지 않은 부반응들을 방지하고 합성 반응의 효과를 극대화하여 높은 전도성의 물질을 생산하기 위해 잠재적으로 중요하다. 일반적으로 높은 순도들의 도펀트, 베이스 중합체 및 이온성 화합물을 갖는 실질적으로 순수한 반응물들이 유용하고, 98% 초과 순도들이 더 유용하고, 심지어 더 높은 순도들, 예를 들면, LiOH: 99.6%, DDQ: > 98% 및 클로라닐: > 99% 또한 유용하다.
- [0157] 고체 이온 전도성 중합체 물질의 유용성 및 고체 이온 전도성 중합체 물질의 상술한 합성 방법의 용통성을 추가로 기술하기 위해, 다수의 전기화학적 애플리케이션에 유용하고 그들의 애플리케이션에 의해 구별되는 수 가지 등급들의 고체 이온 전도성 중합체 물질이 기술된다:
- [0158] 예 1
- [0159] PPS 중합체는 이온성 화합물 LiOH 모노하이드레이트와 각각 67% 내지 33%(중량비)의 비율로 혼합되었고, 제트 밀링을 사용하여 혼합되었다. 이러한 도핑되지 않은 혼합물은 도핑 전에 필름 또는 다른 형태로 압출될 수 있다. 일부분은 (PPS 및 LiOH의) 도핑되지 않은 필름을 생성하기 위하여 필름으로 압출된다. DDQ 도펀트는 고체 이온 전도성 고분자 물질(PPS/LiOH/DDQ)을 합성하기 위하여, 적절한 압력(500-1000PSI)하에서 250 내지 325℃의 온도로 30분 동안 증기 도핑을 통해 최종혼합물에 첨가되었다. 일 양상에서, 고체 이온 전도성 중합체 물질 PPS/LiOH/DDQ는 먼저 DDQ 도펀트 및 베이스 중합체 PPS 단량체를 혼합함으로써 입자 형태로 합성된다. 이온 화합물 LiOH가 첨가되고, 세 가지 구성요소 혼합물들은 250 내지 325℃로 가열되어, 입자 형태를 생성한다.
- [0160] 전자 전도도는 차단 전극들 사이의 정전위적 방법을 사용하여 측정되었고, 약  $6.5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$  ( $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  미만)인 것으로 결정되었다.
- [0161] 이온 확산 측정들은 기본 NMR 기술들을 사용하여 PPS/LiOH/DDQ 물질의 압축 성형된 입자 형태에 대해 수행되었다. 구체적으로, 리튬 및 수산화물 이온들의 확산율은 펄스형 기울기 스핀 에코("PGSE") 리튬 NMR 방법에 의해 평가되었다. PGSE-NMR 측정들은 Varian-S Direct Drive 300(7.1 T) 분광기를 사용하여 수행되었다. 고체 중합체 이온 전도성 물질은 실온에서  $5.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 Li<sup>+</sup> 확산율을 가지며, OH<sup>-</sup> 이온의 확산율은 실온에서  $4.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 이러한 확산율 값들은 음이온 및 양이온 전달 상수를 계산하는 데 사용할 수 있다. 관련되지만, 음이온 전달 상수는 알칼리 배터리들에서 수산화물의 확산율이 중요하다는 점에서 더 적절하다.
- [0162] 합성 후, 20미크론 두께의 고체 이온 전도성 중합체 물질 필름이 실온에서 공기 구성요소(즉, 산소, 물 및 이산화탄소)의 투과도에 대해 테스트되었다. 고체 이온 전도성 고분자 물질 필름 및 도핑되지 않은 필름(두께 20 미

크론)의 투과도가 Saint-Gobain(100 마이크론 두께)의 Zitex G-104 필름과 비교되었고, 그 결과는 물 기체/cm<sup>2</sup>-sec의 단위로 투과도의 결과를 상술하는 표 4에 상세하게 기술되었다.

표 4

기체	비도핑 필름	예 1의 필름	Zitex
산소(O <sub>2</sub> )	2.1×10 <sup>-9</sup>	1×10 <sup>-8</sup>	2.1×10 <sup>-6</sup>
물(H <sub>2</sub> O)	0	1.3×10 <sup>-8</sup>	1.5×10 <sup>-8</sup>
이산화탄소(CO <sub>2</sub> )	0	1.4×10 <sup>-8</sup>	×10 <sup>-10</sup>

[0163]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

도핑은 중합체 필름의 투과도 특성에 큰 변화를 초래한다. 합성된 고체 중합체 필름은 일부 기체 구별 특성들을 나타내며, 산소 투과도가 중요하며, 상대적으로 낮은 이산화탄소 투과도와 대조될 수 있다. 도핑되지 않은 중합체 필름은 물과 이산화탄소에 대해 불투과성이다. 일 양상에서, 도핑된 및 도핑되지 않은 고체 중합체 필름의 조합은 기체 구별 시스템에서 물 및 이산화탄소 불투과성을 제공할 수 있다.

아연-공기 배터리:

대량 생산 공정들을 이용하여 제조될 수 있는 고체 이온 전도성 고분자 물질은 금속-공기 전지들에 적용 가능하다. 일 양상은 고체 이온 전도성 중합체 물질에 기초한 공기 캐소드 및 공기 캐소드를 포함하는 금속-공기 전지이다.

공기 캐소드는 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합된 전기 전도성 탄소 분말을 포함하는 단일 층을 사용함으로써 종래 기술의 금속-공기 캐소드를 단순화시킨다. 전기 전도성 탄소는 흑연, 카본 블랙, 그래핀들, 전기 전도성 중합체들, 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있다.

일 양상에서, 추가 촉매가 공기 전극에 첨가된다. 비록 고체 이온 전도성 중합체 물질과 전기 전도성 탄소 분말의 조합이 충분한 촉매 속도 성능을 제공한다 할지라도, 칼륨 과망간산염, 이산화 망간, 코발트 테트라피라지노 포르피라진 유도체들, 페로브스카이트 및 다른 화합물이 과산화물의 화학적 분해를 추가로 촉매작용 시키는데 유용하고, 따라서 선택적으로 첨가될 수 있다.

예 2

공기 전극은 예 1에서 제조된 고체 이온 전도성 고분자 물질을 원하는 비율로 전기 전도성 탄소 분말과 혼합하고, 전지의 양의 단자에 전기적으로 연결된 전기 전도성(예: 금속) 전류 컬렉터 상에 압축-성형함으로써 제조된다.

공기 전극들은 고체 이온전도성 중합체 물질을 다양한 카본들: TIMCAL SUPER C45 전도성 카본 블랙(C45), Timcal SFG6(합성 흑연), Ashbury의 A5303 카본 블랙 및 Ashbury의 천연 인상 흑연 나노99(N99)를 혼합하여 제조되었다. 탄소 함량은 15 내지 25 중량%로 변화였다. 캐소드들은 2032 코인 전지에 맞게 천공되었다. 아연 포일이 애노드로 사용되었다. 부식포 분리막은 40% KOH 수용액으로 침지되었다. 캐소드를 향한 코인 상부에는 두 개의 구멍이 천공되었다. 전지들은 실온에서 MTI 코인 전지 테스터를 사용하여 0.5 mA의 정전류로 방전되었다.

캐소드 파라미터들 및 테스트 결과들은 표 5에 요약되었다. 방전 곡선들은 도 1에 도시되었다. 공기 캐소드를 갖는 전지들은 혼합물에 첨가된 임의의 종래 촉매(예: 전이 금속에 기반) 없이 전형적으로 Zn-공기 전지들의 방전 거동에 대해 나타내었다.

표 5

캐소드 #	탄소	C%	T(mil)	Wt(mg)	g/cc	OCV(V)	mAh
1	C45	15%	23.3	102.7	0.553	1.2667	5.628
2	N99	25%	25.3	137.8	0.757	1.3343	4.742
3	A5303	20%	21.5	116.8	0.755	1.3405	7.864
4	SFG6	25%	29.2	166.3	0.791	1.3185	6.539

공기-보조 아연-MnO<sub>2</sub> 배터리:

- [0175] 공기-보조 아연-이산화망간 배터리에서, 제 2 감극제 또는 전기화학적으로 활성인 캐소드 물질은 EMD 및 CMD를 포함하지만 이에 한정되지 않는,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>(피롤루사이트), 램스델라이트,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>,  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> 및 다른 MnO<sub>2</sub> 상들, 또는 이들의 혼합물들의 형태로 첨가될 수 있다. 본 예가 공기-보조 아연-MnO<sub>2</sub> 시스템에 국한되지만, 다른 감극제 물질들이 다른 금속-공기 시스템에 첨가될 수 있다. 이러한 제 2 감극제들은 30 내지 70 중량%의 범위로 첨가된다.
- [0176] 예 2에 열거된 탄소들과 같은 전기 전도성 탄소들은, 케첸블랙 EC-600 JD와 같은 다른 전기 전도성 탄소들 및 배터리 분야에서 전형적이고 알려진 다른 전도성 첨가제들과 같이 유용하다. 이러한 전기 전도성 탄소들은 10 내지 60 중량%의 범위로 첨가된다.
- [0177] 고체 이온성 중합체 물질은 독립적으로 제조되거나 공기 캐소드의 제조 중에 제조될 수 있다. 일 양상에서, 반응 중합체 및 이온성 화합물은 공기와 혼합되고, 이후 가열되어 고체 이온 전도성 중합체 물질을 생성한다. 또 다른 양상에서, 반응 중합체 및 이온성 화합물은 EMD 또는 다른 감극제와 혼합되고, 이후 가열되어 고체 이온 전도성 중합체 물질을 생성한다. 가열 동안, 혼합물은 이온 전도성 물질로의 반응 및 전이를 나타내는 색 변화를 겪는다. 가열 단계 후에, KOH 용액 및 선택된 전기 전도성 물질이 제 2 혼합 단계에서 첨가된다. EMD가 아직 추가되지 않았다면 EMD는 두 번째 혼합 단계에 포함될 수 있다. EMD가 첫 번째 혼합 단계에 포함된 경우, 추가 EMD가 개방 회로 전압("OCV") 유지관리를 위해 선택적으로 추가할 수 있는데, 이는 가열 단계가 공기 전극 OCV에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 물질은 부서지기 쉬운 상태로 가열 단계를 빠져나가, 제 2 단계에서 쉽게 혼합 및 과립화되고, 따라서 임의의 재-분쇄를 필요로 하지 않는다. 제 2 혼합 단계는 환경적으로 안정되고 원하는 공기 캐소드 형상으로 성형할 준비가 된 과립들을 제조할 수 있다.
- [0178] 일 양상에서, 캐소드는 환형 내부 공간을 생성하도록 배열된 원통형 외측 튜브(15), 중심 핀(20), 및 종단 부싱들(25, 26)을 포함하는, 도 2a에 도시된 도구(10)를 사용하여 제조될 수 있다. 원하는 양의 캐소드 물질 분말(30)은 센터 핀(20)이 삽입된 도구(10) 내로 로딩된다. 상부 단부 부싱(26)이 삽입되고, 도구는 프레스 아래에 위치된다.
- [0179] 도 2b를 참조하면, 외부 압력이 인가되어(화살표로 도시됨), 단부 부싱들을 미리 결정된 깊이까지 구동시킨다. 이후, 최종 중공 캐소드 링(35)은 캔 내로 전달될 수 있다.
- [0180] 도 3을 참조하면, 표준 ANSI 크기의 원통형 캔(100)이 도시되고, 이는 공기-보조 배터리를 구성하는데 유용하다.
- [0181] 이 양상에서, 3개의 캐소드 링들(121, 122, 123)이 전지를 구성하는데 사용된다. 모든 캐소드 섹션들이 캔 내로 이동된 후에, 캔 벽에 대해 캐소드를 가압하도록 추가적인 압력이 인가될 수 있어서, 공기 캐소드(120)와 캔(100) 사이의 밀접한 접촉을 보장한다.
- [0182] 분리막 조립체(130)는 캐소드가 제 위치에 있고 공기 캐소드(120)에 인접하게 위치 지정된 후 캔(100) 안에 배치된다. 분리막 조립체는 알칼리 전지들에 대해 전형적인 방식이다. 분리막 물질은 예를 들어 부직포 물질들과 같이 산업계에서 전통적으로 사용되는 분리막들로부터 선택될 수 있다. 40% KOH 용액과 같은 알칼리 전지들에서 사용되는 전형적인 전해질의 측정된 양은, 분리막을 습윤화하고 이온 전도성을 가능하게 하기 위해 분리막에 첨가될 수 있다. 전해질이 흡수된 후, 내부 체적은 애노드(140)를 형성하기 위하여 측정된 양의 아연 물질로 채워진다. 전도성 못(150), 음의 단자(160) 및 밀봉 조립체(도시되지 않음)는 그 후 전지 안에 배치되어 제 위치에 고정된다.
- [0183] 또 다른 양상에서 캐소드는, 캐소드 물질 분말의 원하는 양을 캔 바닥에 직접 로딩하고, 이후 중심 핀을 캐소드 물질을 통해 구동시켜 캐소드를 형성함으로써, 제조될 수 있다. 이러한 캐소드 제조 방법은 상업용 알칼리 배터리 캐소드 제작의 전형적인 방법으로, 캐소드를 형성하는데 사용되는 충격력으로 인해 충격 성형으로 불린다. 캔 본래 모습을 유지하기 위하여, 중앙 핀 충격이 환형으로 성형된 캐소드를 생성하기 전에, 캔은 먼저 강화 원통 내에 놓인다.
- [0184] 애노드 물질은 아연 산화물, 수산화 인듐, 유기 계면 활성제, 등과 같은 합금 아연 분말, KOH, 젤화제 및 안정화 첨가제들을 포함하는 슬러리의 형태일 수 있다. 애노드 슬러리는 상업용 알칼리 배터리들의 전형적인 방식으로 제조되고 취급된다.
- [0185] 캐소드 물질 분말 제조를 제외하고, 모든 물질들 및 공정들은 알칼리 산업에 대해 전형적 일 수 있고, 당업자들에게 친숙할 수 있다. 따라서, 많은 기존 공정들 및 장비가 이러한 배터리 제작에 활용될 수 있다.

- [0186] 고체 이온 전도성 중합체 물질은 그의 베이스 중합체의 열가소성 물리적 특성들을 유지한다. 예를 들어, 거미집들, 환형들, 분말들, 망들, 회선들, 코팅들, 필름들 및 다른 유용한 형태들의 많은 형태들로 열 성형될 수 있거나, 압출 성형될 수 있거나, 또는 달리 성형될 수 있다. 캐소드 물질이 고체 이온 전도성 중합체 물질에 의해 밀봉되기 때문에, 공기 캐소드는 이러한 밀봉을 유지하면서 성형될 수 있기 때문에 그 자체가 열가소성이다. 이러한 성질의 이온 전도성 중합체 물질은, 공기 전극이 이제 복수의 형태들의 단일 층으로 제조될 수 있다는 점에서, 금속-공기 또는 공기-보조 배터리에 특히 유용하다.
- [0187] 대부분의 중합체들과 마찬가지로 고체 이온 전도성 중합체 물질은 물리적 특성들을 변화시키기 위한 물질들과 혼합될 수 있다. 금속-공기 또는 공기-보조 배터리의 경우, 산소, 물 및 이산화탄소의 차별화된 유입이 바람직하다. 소수성은 테플론(Teflon®), 액정 중합체들 또는 알려진 다른 물 장벽들과 같은 소수성 물질의 첨가에 의해 금속-공기 또는 공기-보조 배터리 공기 전극 내에 가공될 수 있다. 이산화탄소는 적절한 필름을 사용하여 불침투성으로 만들거나, 가공되거나 또는 자연적으로 발생하는 흡착 부분들을 갖는 지올라이트와 같은 적절한 화합물에 의해 흡착될 수 있다.
- [0188] 이러한 이산화탄소 제올라이트는, 기체 구별 시스템을 생성하기 위하여 고체 이온 전도성 중합체 물질과 혼합되거나, 캐소드와 임의의 공기 접근 구멍 사이의 막 내에 위치될 수 있고, 이러한 기체 구별 시스템은, 이산화탄소 및 물 투과성을 선택적으로 방지하면서, 원하는 전기화학적 배출 속도들을 가능하게 하는데 필요한 속도로 산소가 전지로 들어가는 것을 가능하게 한다.
- [0189] 공기는 밀봉 조립체 및/또는 캔 벽들에 위치한 공기 구멍들(도시되지 않음)을 통해 도 3에 도시된 전지로 공급된다. 기체 구별 시스템은 전지를 누출로부터 보호하기 위해 사용될 수 있으며, 그러한 멤브레인은 공기 구멍과 같은 임의의 공기 진입 입구 및 공기 전극의 중간에 위치하여 대기 기체 투과도를 조절할 수 있고 물이 전지를 빠져나가는 것을 방지할 수 있다. 이러한 기체 구별 시스템은 테플론 필름, 고체 이온 전도성 중합체 물질, Zitex®와 같은 다른 기체 구별 멤브레인들, 또는 예 1에 상술된 도핑되지 않은 물질과 같은 소수성 보호 멤브레인을 포함할 수 있다. 제올라이트들 및 다른 흡착 첨가제들은 또한 필름 안에 통합에 의해, 또는 다른 방식에 의해 기체 구별 시스템 내에 놓임으로써 포함될 수 있다.
- [0190] 일 양상에서, 공기 캐소드는 혼합된 캐소드 구조를 갖는 배터리에서 사용될 수 있다. 이러한 혼합된 구조는 전형적인 알칼리 캐소드 구조와 조합하여 설명한 공기 캐소드를 사용한다. 예를 들어, 도 3과 관련하여 설명된 구성에서, 3개의 캐소드 링들(121-123)이 도시되었다. 이 양상에서, 링들 중 적어도 하나는, 이산화망간, 전도성 탄소, KOH 전해질, 및 알칼리 배터리 캐소드들의 전형적인 다른 첨가제들을 갖는 하나 이상의 링을 포함하지만, 어떠한 고체 이온 전도성 중합체 물질도 포함하지 않는 이중 캐소드를 제공하기 위해 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하지 않을 것이다. 또한, 적어도 하나의 링은 고체 이온 전도성 중합체 물질 및 적어도 탄소와 같은 전기 전도성 물질을 포함할 것이다. 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 이러한 링은 또한 이산화망간 또는 다른 공동-감극제, 촉매 및 다른 언급된 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 양상의 구성은 고체 이온 전도성 중합체 물질 없이 링의 낮아진 상대 임피던스 때문에 높은 방출 속도들을 가능하게 한다.
- [0191] 그러나, 이러한 구조는 또한 수성 전해질을 통해 수산화 이온들을 전도시키는 능력 때문에, 고리가 고체 이온 전도성 중합체 물질 없이 재충전될 수 있게 한다. 따라서, 이러한 이중 구성은 추가로 고체 이온 전도성 중합체 물질의 유용성 및 그러한 시스템에 사용될 때 전형적인 시스템들의 성능을 향상시키는 능력을 나타낸다.
- [0192] 따라서, 고체 이온 전도성 중합체는 원하는 형상, 표면적, 다공성 및 기체 구별 특성들을 갖는 공기 전극에 포함될 수 있다.
- [0193] 예 3
- [0194] 분쇄된 폴리(페닐렌 설파이드) 중합체 및 수산화 리튬 모노하이드레이트는 각각 67 내지 33중량%의 비율로 함께 첨가되고, 제트 밀링을 사용하여 혼합되었다. 최종 이온 함유 화합물-중합체 혼합물, 이산화 망간 분말(Erachim의 EMD) 및 C45 카본 블랙이 각각 30%, 50% 및 20%의 비율로 함께 첨가되었고, V-블렌더를 사용하여 완전히 혼합되었다.
- [0195] V-블렌딩된 혼합물은 가열 용기에 위치하여, 원하는 열처리 온도(305 내지 345°C, 또는 300°C 초과, 및 250 내지 450°C)로 지정 시간(10-50분) 동안 가열되었다. 냉각 후, 최종 물질은 탄소와 혼합되었다. 일 양상에서, 조성은 50% 이산화망간, 20% 케첸블랙 EC-600JD 및 30% 중합체/LiOH 혼합물(중량 기준)이다. 또 다른 양상에서, 탄소는 10-30 중량% 및 이산화 망간 40-70 중량%를 포함할 수 있고, 나머지는 중합체, 이온성 화합물 및 다른 첨가제들이다.

[0196] 캐소드를 초래하는 분말은 다시 분쇄되었고, 약 6 중량%의 40% KOH 용액과 혼합되어, 공기 캐소드 혼합물을 생성하였다.

[0197] 예 4

[0198] 예 3의 공기 캐소드 혼합물은 원통형 외측 튜브, 중심 핀 및 단부 부싱들을 포함하는 도구에 로딩되었다. 원하는 양의 캐소드 물질 분말이 하부 부싱 및 중심 핀이 삽입된 상태에서 도구에 로딩된다. 그런 다음 상부 부싱이 삽입되고, 도구는 압력하에 놓인다. 유압이 가해져, 구동 단부 부싱을 미리-한정된 깊이까지 구동하여 중공 고리들로 성형된 캐소드 섹션들을 형성한다(도 2a).

[0199] 부싱이 추출된 후, 캐소드 섹션은 캔 안으로 전달될 수 있다. 전형적으로 3개의 캐소드 섹션들이 전지를 구성하기 위하여 사용된다. 캐소드 섹션들이 제 위치에 놓여진 후, 중심 핀이 다시 삽입되고, 압력이 인가되어, 캐소드 섹션들을 확장시켜 이들을 제자리에 고정시킨다(도 2b).

[0200] 상용 부직포 분리막(NKK)으로 만들어진 종래의 분리막 조립체가 전지에 삽입 되었다. 그 후, 0.6cc의 40% KOH 용액이 첨가되었다. 상업용 알칼리성 전지들로부터 추출된 Zn 애노드 슬러리가 분리막 내에 첨가되었다. 못 및 실링 조립체가 삽입되어, 전지 벽들을 가볍게 압축함으로써 고정되었다(도 2c).

[0201] 공기 접근을 제공하기 위하여 공기 접근 구멍들이 전지 캔 내에 천공되었다.

[0202] 예 5

[0203] 공기 캐소드 및 전지 디자인을 포함하고 예 4에 기술된 AA 전지 구성이 아래의 표 6에서 비교 상업용 AA 전지("Coppertop®")와 비교되었다:

표 6

[0204]	예 4(그램)	Coppertop(그램)
캐소드		
EMD	1.0	8.1
탄소	0.4	0.63
바인더		0.05
KOH	0.17	0.17
중합체 전해질	0.6	
애노드		
아연 슬러리	6.8	3.8

[0205] 공기 캐소드 에너지 밀도는 비교적 높고, 따라서 전형적인 알칼리 배터리들의 캐소드들처럼 두꺼울 필요가 없고, 감소된 체적은 공기 캐소드의 원료 물질 요구사항들을 낮춘다. 더 얇은 캐소드에 의해 제공된 더 큰 내부 공간은 금속 공기 배터리를 위한 더 큰 애노드를 허용한다. 애노드와 캐소드 사이의 더 큰 계면 영역은 또한 더 높은 배출 속도들을 가능하게 하는 전극들 사이의 더 높은 질량 전달 영역을 허용한다. 아연 슬러리의 양은 상업용 전지에 비해 거의 두 배가 될 수 있고, 상응하는 아연 대 EMD 비율은 1:1보다 훨씬 크다. 즉, 애노드 대 캐소드 전기화학적 활성 중량 비율은 1(1:1)보다 크다. 애노드 공동-감극제 EMD 대 탄소 중량 비율은 2:1보다 크고, 공동감극제 EMD 대 중합체 전해질 중량 비율은 1:1보다 크다.

[0206] 예 6

[0207] 개방 회로 전압 및 임피던스를 확인한 후, 예 4의 조립된 전지들이 전지 홀더들 내에 위치되어, Maccor 4600A 기기를 사용하여 테스트되었다.

[0208] 도 4는 연속 150mA 방전 하에서 예 4에서 생성된 AA 전지 및 비교 Duracell Coppertop®(블랙)의 방전 곡선을 도시한다. 전지는 0.8V 전압 차단까지 4.2Ah를 전달하였다. 비교해 보면, 동일한 조건들 하에서의 상업용 전지 용량은 약 2.6Ah로 제한되었다.

[0209] 예 7

[0210] 개방 회로 전압 및 임피던스를 확인한 후, 예 4에서 조립된 전지들이 전지 홀더들 내에 위치되어, Maccor 4600A 기기를 사용하여 테스트되었다.

[0211] 각 전지는 24옴 저항 부하에서 15초 동안의 간헐적인 방전 및 이후 45초 휴지를 거쳤다. 전지 전압이 1.0V로 떨어

어질 때까지 테스트가 계속되었다. 이러한 방전 프로토콜은 표준 원격 제어 테스트의 가속 버전으로 간주될 수 있는데, 이는 표준 테스트가 하루에 8시간만 부하를 인가하기 때문이다.

- [0212] 도 5를 참조하면, 예 4의 전지는 상업적으로 판매된 Duracell Coppertop® 및 Energizer Max® 전지들과 비교되었다. 이러한 방전 조건들하에서, 예 4의 전지는 상용 AA 전지보다 20% 이상 더 지속되었다.
- [0213] 예 8
- [0214] 개방 회로 전압 및 임피던스를 확인한 후, 예 4의 전지들이 전지 홀더들 내에 위치되어, Maccor 4600A 기기를 사용하여 테스트되었다.
- [0215] 전지들은 3.9옴 저항 부하에서 1시간 동안의 간헐적인 방전 및 이후 1시간의 휴지를 거쳤다. 전지 전압이 0.8V로 떨어질 때까지 테스트가 계속되었다. 이러한 방전 프로토콜은 표준 장난감 테스트(1시간 대 23시간)와 비교하여 짧아진 휴지 기간을 사용하므로 가속된 장난감 테스트로 간주될 수 있다.
- [0216] 도 6은 방전을 시간의 함수로서 도시한다. 이러한 방전 조건들하에서, 예 4의 전지는 상용 전지보다 거의 200%만큼 더 지속되었다.
- [0217] 또한 AA 전지는, 다음의 방전들 도중에 3 Ah보다 큰 용량을 나타냈다: 0.8V 전압 차단으로 150mA와 300mA 사이의 전류에서 연속 정전류 방전; 1시간 동안 인가된 150mA 내지 300mA 차단 사이의 전류에서 간헐 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(0.8V 전압 차단); 50mA에서 1.0V 전압 차단까지의 연속 정전류 방전; 1시간 동안 인가된 50mA에서의 간헐 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(1.0V 전압 차단); 3.9옴에서 0.8V 전압 차단까지의 연속 정저항 방전; 3.9옴 저항이 1시간 동안 인가될 때 간헐적인 정저항 방전, 이후 1시간의 휴지 기간(0.8V 전압 차단); 42옴에서 1.0V 전압 차단까지의 연속 정저항 방전; 및 42옴 저항이 15초 동안 인가될 때 간헐적인 정저항 방전, 이후 45초의 휴지 기간(1.0V 전압 차단).
- [0218] 예 9
- [0219] 본 애플리케이션에 따라 만들어진 전지들의 성능을 전형적으로 상이한 폼-팩터들로 구현되는 비교 경쟁 기술들과 비교하기 위하여, 전지 용량 및 방전 속도가 전지 체적별로 정규화되었다. 예 4에서 조립된 전지들과 Duracell Coppertop 알칼리 전지들은 모두 150 및 250mA의 정전류로 방전되었다. 방전 동안 전달된 용량은 표준 AA 전지의 체적으로 나누어져 Ah/L을 생성하였다. 방전 전류는 전지 부피에 의해 유사하게 정규화되어 A/L을 산출하였다.
- [0220] Panasonic PR2330 코인 전지들은 10 및 15 mA 정전류로 방전되었다. 용량 및 방전 속도는 전술한 바와 같이 전지 체적 당 정규화되었다. 원통형 설계의 가장 작은 전지인 Cegasa ALR40/100 전지의 성능 파라미터들은 데이터 시트로부터 취해져, 전지 체적에 대해 정규화되었다. 공기-보조 Eveready D 전지의 성능은 미국특허 제 5,079,106호에 개시된 결과들에 기초하여 계산되었다. 공기-보조 Duracell AA 전지의 성능은 미국특허 제 7,238,448호 및 미국특허 제 7,615,508호에 보고된 결과들에 기초하여 계산되었다. 간헐 방전시의 방전 속도는 보고된 듀티 사이클에 걸쳐 인출된 전류를 평균하여 연속 방전 등가로 변환되었다. 예를 들어, 2초 동안의 600mA 부하, 이후 28초 휴지는 40mA 연속 방전( $600 \times 2 / 30 = 40$ )과 등가이다. 데이터는 상기한 바와 같이 전지 체적 당 정규화되었다.
- [0221] 도 8을 참조하면, 위에 열거된 전지들에 대한 체적 용량 대 속도 프로파일의 비교가 도시되어있다. 공기-보조 전지들은 알칼리 전지들에 전형적인 방전 속도들로 수행되며, 훨씬 더 큰 전지 용량을 나타낸다.
- [0222] 고체 이온 전도성 중합체 물질이 전기화학적 반응(산소 환원)에 참여하고, 산소 환원을 촉진하고, 캐소드의 소수성 특성들을 향상시킴으로써 성능을 향상시키는 것이 이론화된다.
- [0223] 박막 공기 캐소드
- [0224] 본 발명의 한 양상에서, 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하는 기술된 공기 캐소드는 박막 구조의 형태를 취할 수 있다. 고체 이온 전도성 중합체 물질은 공기 캐소드가 캔과 같은 구조에 통합될 수 있는 하나 이상의 필름 층을 포함할 수 있게 하거나, 가요성 하우징을 갖거나, 또는 임의의 용기 또는 하우징 없이 작동하는 가요성 박막 배터리로서 작동할 수 있게 한다. 도 7을 참조하면, 이 양상의 박막 배터리(200)의 그래픽 표현이 도시되었다. 이 양상은 박막 배터리를 특징으로 하지만, 기술된 배터리 구성 요소들의 상대적 두께로 제한되지는 않는다.
- [0225] 캐소드(210)는 3개의 구성요소 층들을 포함하는 것으로 도시되었고, 공기 전극(220)은 대기 또는 다른 산소 소

스로부터 산소를 수용하는 제 1 표면(221)과 제 2 표면(222) 모두를 갖는다. 공기 캐소드는 공기 캐소드와 접촉하여 공기 캐소드(220)로부터 부하(226)로 전기 전도성을 제공하는 캐소드 컬렉터(225)에 전기적으로 연결된다. 공기 캐소드는 물질, 및 전도성 물질로서의 캐소드들 내에서 일반적으로 사용되는 탄소, 흑연 또는 다른 물질들과 같은 전기 전도성 물질을 포함한다.

[0226] 공기 캐소드는 기체 구별 층(230)으로부터 제 2 표면(222)을 통해 산소를 수용할 수 있다. 기체 구별 층은 선택적이고, 본 발명의 일 양상에서 공기 캐소드에 통합될 수 있다. 기체 구별 층은, 공기에서와 같이 배터리에서 이용 가능한 것보다 더 큰 부분 농도들의 산소를 수용하는 것으로부터; 배터리에서 달리 사용 가능한 것보다 낮은 농도의 물과 이산화탄소로부터 배터리가 유익할 때; 및 배터리가 공기 전극으로부터 수분 손실 흐름에 대한 장벽으로부터 유익할 때, 공기 전극이 유익할 환경들에서 유용할 수 있고 요구될 수 있다. 산소, 물 및 이산화탄소의 차별적인 수송은, 이러한 차별적인 수송을 가능하게 하고 기체 구별 층에 포함될 수 있는 물질들을 포함 시킴으로써 기체 구별 층 안으로 가공될 수 있다. 이러한 물질은, 테프론(Teflon)과 같은 소수성 물질들, 액정 중합체("LCP") 또는 다른 알려진 물 장벽들, 가공되거나 자연적으로 발생하는 흡착 부분을 갖는 이산화탄소 흡착 제올라이트들을 포함한다. 이러한 물질들은 고체 이온 전도성 중합체 물질 또는 다른 멤브레인과 혼합되어 기체 구별 시스템을 생성할 수 있고, 이러한 시스템은 이산화탄소 및 수분 투과도를 선택적으로 지연 및 방지하면서, 산소가 전지에 진입하여 원하는 전기화학적 배출 속도들을 가능하게 하는데 필요한 속도로 공기 전극에 도달할 수 있게 한다.

[0227] 부하하에서, 그리고 산소가 공기 전극(220)으로 수송되는 상태에서, 공기 전극은 산소를 수산화 이온으로 전기 화학적으로 환원시키도록 작용하고, 수산화 이온은 산소와 함께 공기 전극으로부터 그것의 구성요소인 고체 이온 전도성 중합체 물질을 통해 제 1 표면(221)으로 이온 전도된다. 제 1 표면은 선택적인 공동-감극체를 함유하는 공기 캐소드의 제 2 부분(240)과 이온적으로 연결될 수 있다. 공기 캐소드의 제 2 부분은, 고체 이온 전도성 중합체 물질, 탄소와 같은 전기 전도성 물질, 및 EMD 또는 다른 적당한 캐소드 감극체와 같은 공동-감극체를 포함한다. 일 양상에서, 캐소드의 제 2 부분은 수산화 칼륨 용액을 포함할 수 있고, 이 용액을 제 1 표면(221)으로 및 수성 금속-공기 전지 내의 캐소드(210)를 통과하여 수송하도록 작용할 수 있다. EMD 또는 다른 공동-감극체는 전기화학적으로 반응하고, 그 환원된 형태에서, 과산화물 이온들 및 캐소드의 제 2 부분 또는 조합 공기 캐소드로 수송된 산소에 의해 재산화될 수 있다. 이 층 또는 제 2 부분이 별도의 필름으로 설명되지만, 일 양상에서, 공기 캐소드에 통합될 수 있거나, 그에 따라 대체될 수 있다. 이 층은 또한 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함하기 때문에, 이온 전도성이고, 탄소 또는 다른 적합한 전기 전도성 물질로 인해 전기 전도성이고, 수산화 이온을 분리막 층(250)을 가로질러 애노드에 이온 전도시키는 작용을 한다.

[0228] 분리막 층(250)은 고체 이온 전도성 중합체 물질로 이루어지며, 캐소드(210)와 애노드(260) 사이의 유전성 장벽으로서 작용할 때 전기 전도성이 아니다. 이러한 분리막 층은 별개의 층일 수 있거나 또는 애노드(260)에 통합될 수 있다. 이와 같이, 분리막 층(250)은 이온 전도성, 유전성 및 비-전기화학적 활성이고, 캐소드(210)의 공기 전극(250) 또는 제 2 부분(240)이 포함될 때 제 2 부분(240) 사이에 삽입된다. 수성 배터리에서, 분리막 층은 또한 애노드와 캐소드 사이의 유체 수송 층으로서 작용한다. 분리막 층은 애노드과 캐소드 사이에 삽입되고, 캐소드가 공기 캐소드 및/또는 제 2 캐소드 층을 포함하든 간에 캐소드에 인접한다.

[0229] 애노드(260)는 애노드 전류 컬렉터(265)를 포함하고, 애노드가 금속 포일 또는 금속 구조인 것처럼 물리적으로 전류 컬렉터에 연결되거나, 애노드가 겔과 같은 물질 내에 배치된 전기화학적 활성 물질을 포함하는 경우 전류 컬렉터에 전기적으로 연결된다. 일 양상에서, 애노드(260)는 고체 이온 전도성 중합체 물질을 포함할 수 있고, 그러한 경우, 고체 이온 전도성 중합체 물질이 전기화학적으로 활성 물질과 임의의 전기 전도성 물질을 캐소드(210)로부터의 전기적으로 절연시키도록 작용할 수 있다는 점에서 분리막 층(250)은 필요하지 않다. 전기화학적 활성 물질이 고체 이온 전도성 중합체 물질에 의해 밀봉되면, 애노드는 임의의 추가적인 환경 보호를 필요로 하지 않을 수 있다. 그러나 그러한 보호는 애노드 및 배터리를 파우치, 캔, 하우징 또는 다른 전형적인 배터리 밀봉물에 포함시킴으로써 제공될 수 있다.

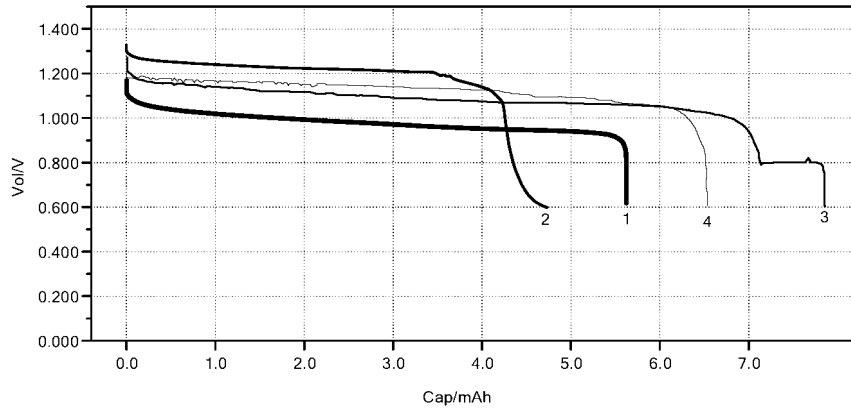
[0230] 본 발명의 이러한 설명된 양상은 설계 유연성을 제공하고 고 에너지 밀도의가요성 배터리를 가능하게 한다. 배터리(200) 및 그 구성 요소들은 애플리케이션을 위해 크기가 정해질 수 있고, 밀봉되거나 밀봉되지 않을 수 있다. 고체 이온 전도성 중합체 물질이 열가소성이기 때문에, 배터리(200)의 기술된 구성요소들은 단일 합착 필름으로 열 밀봉되거나, 동시 압출되거나 또는 달리 통합될 수 있다.

[0231] 본 발명이 특정의 바람직한 실시예들에 따라 본 명세서에서 상세히 설명되었지만, 본 발명의 사상을 벗어나지 않고 당업자에 의해 본 발명에 많은 수정들 및 변경들이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 명세서에 도시된 실시예

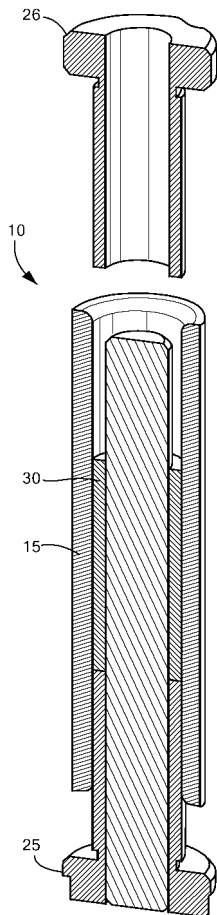
들을 설명하는 세부사항들 및 수단들에 의해 제한되는 것이 아니라 첨부된 청구 범위의 범주에 의해서만 제한되도록 의도된다. 설명된 양상들의 개념들로부터 벗어나지 않고 전술한 구조에 변동들 및 수정들이 이루어질 수 있음을 이해해야 하고, 또한 그러한 개념들은, 첨부된 청구항들의 언어가 달리 명시적으로 언급하지 않는 한, 첨부된 청구항들에 의해 커버되는 것으로 의도된다는 것을 이해해야 한다.

도면

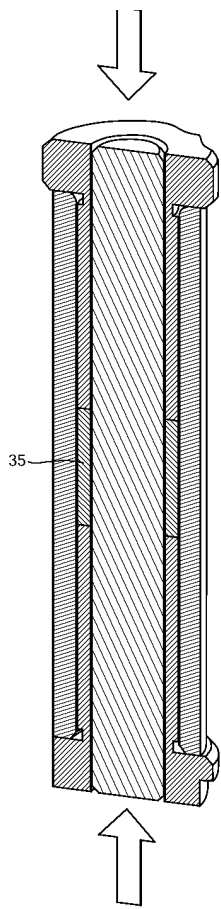
도면1



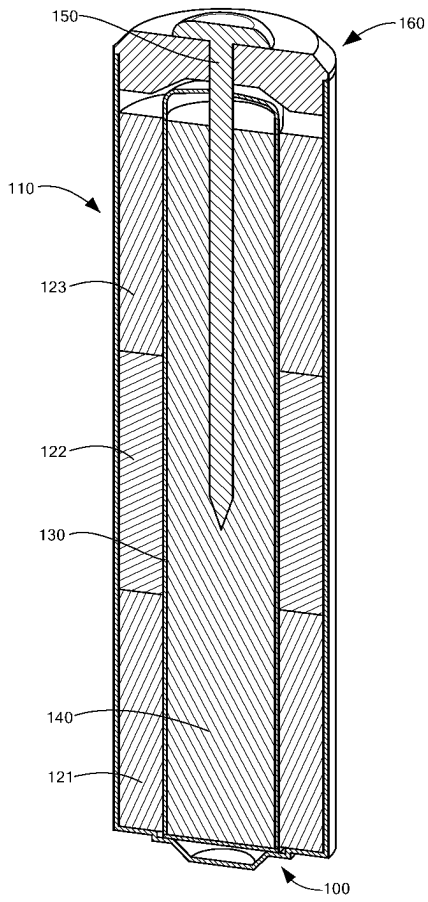
도면2a



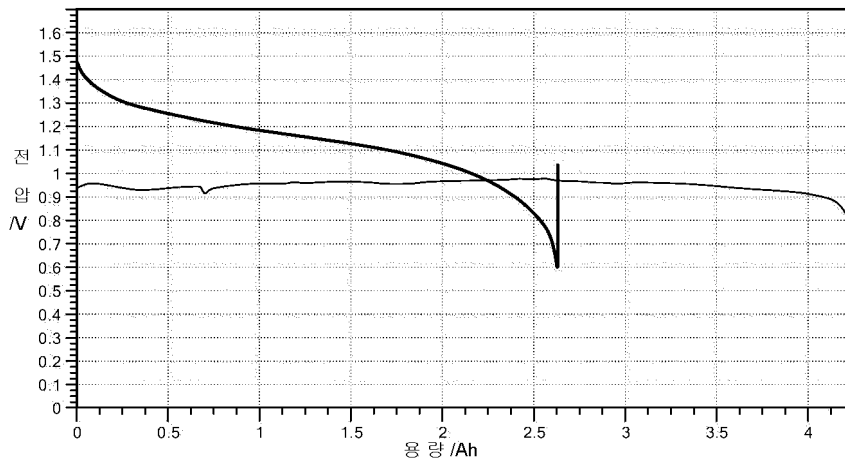
도면2b



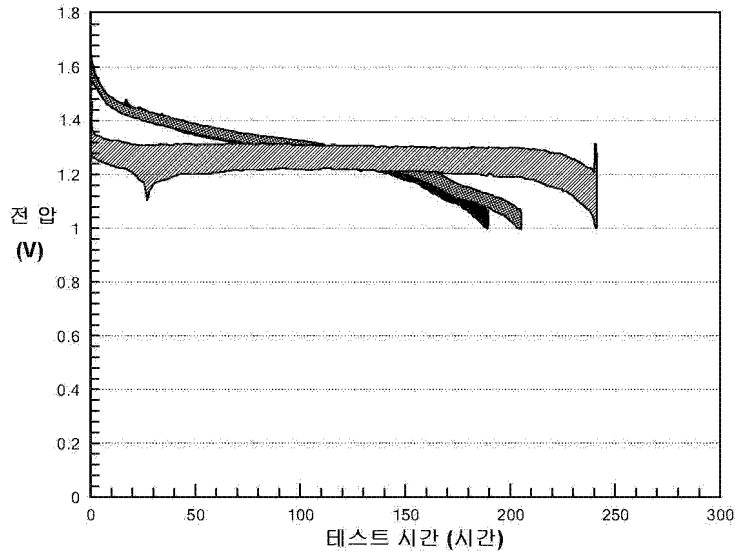
도면3



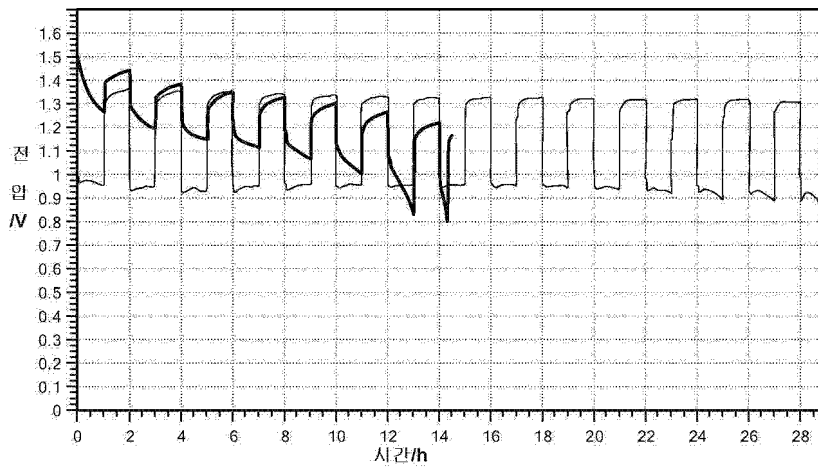
도면4



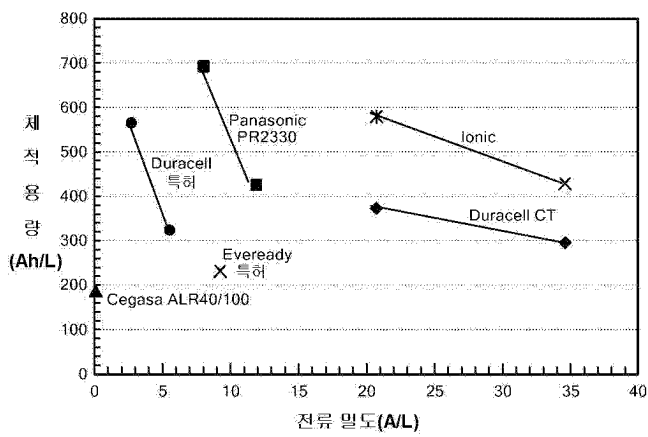
도면5



도면6



도면7



도면8

