



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월02일
(11) 등록번호 10-1446812
(24) 등록일자 2014년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7020570
(22) 출원일자(국제) 2007년01월24일
심사청구일자 2012년01월19일
(85) 번역문제출일자 2008년08월22일
(65) 공개번호 10-2008-0088651
(43) 공개일자 2008년10월02일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2007/000091
(87) 국제공개번호 WO 2007/085077
국제공개일자 2007년08월02일
(30) 우선권주장
2,534,243 2006년01월25일 캐나다(CA)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010040111 A
US06174623 B1
US06190804 B1
US20060093920 A1

(73) 특허권자
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르
르네레베스크 웨스트 75
(72) 발명자
샤레, 파트릭
캐나다 제이3이 1피2 퀘벡주 생트-줄리 칼릭사-라
바예 1662
페리에, 미셸
캐나다 에이치1티 3에이치8 퀘벡주 몬트리올 애비
뉴 28이6323
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 40 항

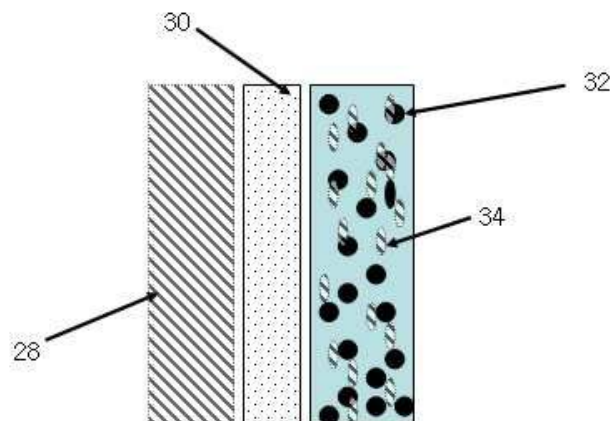
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 낮은 용해율을 가지는 코팅된 금속 산화물 입자, 이의 제조방법 및 전기 화학 시스템에서의 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 핵 및 핵 표면의 적어도 일부분을 덮는 코트를 포함하는 입자에 관한 것이다. 핵은 산성 금속 산화물의 50% 이상으로 이루어지고 핵 코팅은 중합체에 기초하며, 바람직하게는 높은 전기 화학 안정도를 가지는 오염된 중합체에 기초한다. 입자는 고정된 시간 내에서, 주기 당 전해질로 이동하는 금속 산화물의 용해 속도(ts)를 가지며, 용해 속도는 10000 주기 당 5 이하이다. 입자는 용매를 첨가하는 건조 방법(dry process)를 통해 중합체 및 금속 산화물을 혼합함으로써 얻어진다. 적어도 40개의 입자로 이루어지는 혼합물로 적어도 부분적으로 코팅된 전극 물질을 구성하는 전극은 특히, 상기 전극이 포함된 배터리의 수명에 관하여 주목할 만한 전기 화학 특성을 가진다.

대표도



(72) 발명자

돈티뉴이, 마르탱

캐나다 제이3엑스 1와이1 퀘벡주 바렌느 불르바르
드 라 마린 125

프티클레르크, 미셸

캐나다 제0엑스 3제이0 퀘벡주 노트르-담-뒤-몽-카
르멜 데 달리아 3451

구에르피, 아브델바스트

캐나다 제이4엑스 1더블유2 퀘벡주 브로사르 불르
바르 리바르 8655

자깅, 카림

캐나다 제이4엠 2엠7 퀘벡주 룡괴이 벨쿠르 3672

특허청구의 범위

청구항 1

핵 및 상기 핵의 표면의 적어도 80%를 덮는 코팅을 포함하는 입자로서,

- 상기 핵은 금속 산화물 90 중량% 이상으로 이루어지고;
- 상기 코팅은 전기 화학 안정도가 3.7 볼트보다 크거나 같은 중합체를 포함하고;
- 코팅의 평균 두께는 500 나노미터 내지 2 마이크로미터이고, 상기 핵은 500 나노미터 내지 40 마이크로미터의 평균 크기 d_{50} 를 가지며;
- 주어진 시간 동안, 주기당 전해질로 이동하는 금속 산화물의 용해도(ds)는 5/10000 미만이고;
- 상기 코팅의 중합체는 3개 이상의 분지를 갖는 전기적으로 부도성인 다분지 중합체인 것을 특징으로 하는 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코팅에 사용되는 중합체의 전기 화학 안정도는 3.75 내지 5 볼트인 것을 특징으로 하는 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 LiMn_2O_4 , V_2O_5 , $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ (여기에서, x는 0 내지 1의 범위임), V_6O_{13} 및 LiV_3O_8 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입자의 핵은 에틸렌 블랙, 천연 흑연, 인공 흑연, 서위니건 탄소, 케첸 탄소 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 탄소 1 중량% 내지 12 중량%를 포함하는 것인 입자.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅은

- LiFSI , LiTFSI , LiBETI , LiDCTA , LiBF_4 및 LiPF_6 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 염으로 염화된 하나 이상의 중합체; 및
- SiO_2 , ZrO_2 및 Al_2O_3 , 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 최대 10%의 충전제를 기재로 하는 것인 입자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전기적으로 부도성인 중합체는 4개 이상의 분지를 함유하고, 아크릴레이트, 알콕시 또는 비닐 하이브리드 말단기를 갖는 것인 입자.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 LiV_3O_8 및 V_2O_5 의 (50:50) 혼합물인 입자.

청구항 10

제1항에 있어서, 4-분지 중합체로 이루어지고 평균 두께가 10 나노미터 내지 5 마이크로미터인 코팅으로 표면의 80% 이상이 덮여있는 5 마이크로미터 크기의 LiV_3O_8 금속 산화물 핵을 포함하고, ds가 5% 미만인 입자.

청구항 11

제1항에 있어서, 4-분지 중합체로 이루어지고 평균 두께가 10 나노미터 내지 5 마이크로미터인 코팅으로 표면의 80% 이상이 덮여있는 5 마이크로미터 크기의 V_2O_5 금속 산화물 핵을 포함하고, ds가 4% 미만인 것을 특징으로 하는 입자.

청구항 12

용매의 첨가 없이 건조한 경로를 통해 혼합물의 각각의 구성 요소에 대하여 10% 내지 90%의 중량 비율로 중합체와 금속 산화물의 혼합물을 제조함으로써 제1항 내지 제3항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항의 입자의 균일한 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 혼합물 내에 존재하는 금속 산화물의 양은 중합체의 양보다 많은 것인 방법.

청구항 14

- 혼합물의 각각의 구성 요소에 대하여 10% 내지 90%의 중량 비율로 중합체 및 금속 산화물의 혼합물을 제조함으로써; 및

- 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔, MEK, NMP, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 상기 혼합물에 첨가하는 것을 수반하고; 사용된 용매가 용매 및 혼합물의 총 부피의 10 부피% 내지 80 부피%를 나타내도록

혼합을 실행하는, 제1항 내지 제3항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항의 입자의 균일한 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 혼합은 10 내지 40℃의 온도에서 질소, 아르곤 또는 건조 공기로 이루어진 군으로부터 선택된 불활성 기체의 존재하에 볼 밀링(ball milling), 샌드 밀링(sand milling), 열전자 볼로미터 혼합기(HEBM), 메카노퓨전(mechanofusion)에 의해, 아글로마스터(Agglomaster) 또는 노빌타(Nobilta[®]) 혼합기에서, 또는 이들 기술 중 둘 이상을 이용함으로써 실행되는 것인 방법.

청구항 16

전극 지지체로 구성된 전극으로서, 상기 지지체는 금속 물질 또는 전도성의 플라스틱 물질로 만들어지며, 제1항 내지 제3항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항의 입자 40 중량% 이상으로 구성된 혼합물로 적어도 부분적으로 덮여있는 것인 전극.

청구항 17

제16항에 있어서, 하나 이상의 중합체가 전극 지지체, 금속 산화물-기재 입자 및 중합체-기재 코팅 사이에 다리를 만드는 것에 의하여 상기 전극에 대한 결합체가 되는 것인 전극.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 결합 중합체는, 결합하는 성질을 갖는 코팅 중합체와, 음극의 입자 사이에서 결합을 확실하게 하고 코팅에 존재하는 중합체 이외의 것인 중합체와의 혼합물인 전극.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 결합 중합체는 3.7 볼트 이상의 전기 화학 안정성을 가지는 코팅 중합체 단독으로 이루어지는 것인 전극.

청구항 20

제16항에 있어서, $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 크거나 같은 비표면적(specific surface area)을 가진 하나 이상의 리튬염 및 하나 이상의 탄소를 함유한 하나 이상의 중합체를 포함하는 전극.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물은 용매의 첨가없이 닥터블레이드법(doctor blade method)을 이용하고/거나 압출(extrusion)함으로써 제조되는 것인 전극.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물은 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔, MEK, VC, DEC, DMC, EMC, DME 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 첨가하여 닥터블레이드법을 이용하고/거나 압출함으로써 제조되는 것인 전극.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 중합체의 조성은 (중합체+염+산화물+탄소) 혼합물의 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 70 중량%를 나타내는 것인 전극.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 탄소의 조성은 (중합체+염+산화물+탄소) 혼합물의 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 10 중량%를 나타내는 것인 전극.

청구항 25

제20항에 있어서, 상기 (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물 내에 존재하는 염의 농도는 중합체에 대하여 나타내어 0.1 M 내지 3 M인 전극.

청구항 26

제20항에 있어서, 상기 (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물 내에 존재하는 탄소는 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 흑연 성질의 제1의 탄소 및 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과인 표면적을 가지는 비흑연 계의 제2의 탄소의 혼합물이고, 상기 비표면적은 BET방법에 따라 측정되는 것인 전극.

청구항 27

제20항에 있어서, 상기 탄소는 VGCF 탄소 섬유, Ex 중간상(Ex mesophase) 또는 폴리아크로니트릴(polyacronitrile, PAN) 계인 전극.

청구항 28

제20항에 있어서, 상기 염은 중합체에 용해되고, LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF₆ 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전극.

청구항 29

산화물-중합체-염-탄소 액체 혼합물을 압출 또는 닥터블레이드, 슬롯다이(slot die) 또는 코마(coma)에 의해 금속 계의 집전 장치로 분산시키는, 제16항의 전극을 제조하는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 중합체는 교차 결합을 일으킬 수 있는 2개 이상의 분지를 가지는 4-분지 형태이며, 임의로 유기 용매의 존재하에 혼합물을 전극 지지체로 분산시킨 후 교차 결합에 의하여 중합체 매트릭스로 변환되는

것인, 전극을 제조하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 교차 결합은 금속 산화물 이외의 교차 결합제의 첨가없이 실행되는 것인, 전극을 제조하는 방법.

청구항 32

전극의 하나 이상은 제16항에서 정의된 바와 같은 것인, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극 및 전해질을 포함하는 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 전기 화학 발생기는 리튬 발생기 종류이고, 분산 음극은 전해질로서 건조 중합체와 함께 상기 리튬 발생기에 도입되고, 배터리는 액체 용매를 함유하지 않는 것인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 전해질은 결합제 및 코팅과 동일한 물질로 구성된 것인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 상기 전해질은 결합제, 코팅, 또는 둘 다를 구성하는 것 이외의 물질로 구성되는 것인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 36

제32항에 있어서, 상기 전해질은 또한 격리판으로서 작용하고 3.7 볼트 초과와 전기 화학 안정도를 가지는 건조 중합체로 구성되는 것인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 37

제32항에 있어서, 상기 전해질은 또한 격리판으로서 작용하고 3.7 볼트 미만의 전기 화학 안정도를 가지는 건조 중합체로 구성되는 것인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 38

제32항에 있어서, 상기 양극은 리튬 또는 리튬 합금 또는 탄소, 흑연, 탄소 섬유, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 또는 WO_2 계인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 리튬은 Al, Sn, 탄소, Si 또는 Mg로 합금되며, 합금된 금속의 양은 50 ppm 초과인, 전기 화학 발생기를 제조하는 방법.

청구항 40

제1항 내지 제3항, 제10항 및 제11항 중 어느 한 항의 입자를 포함한 하나 이상의 구성 요소를 함유하는 전기 화학 발생기.

청구항 41

제40항에 있어서, 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 전기통신, 무정전전원공급장치(UPS) 또는 전기변색 장치(electrochromic device)에서 사용하기 위한 전기 화학 발생기.

청구항 42

제29항에 있어서, 상기 중합체는 교차 결합을 일으킬 수 있는 2개 이상의 분지를 가지는 에틸렌 글리콜 중합체이고, 상기 중합체는 임의로 유기 용매의 존재하에 또는 유기 용매의 부재하에 혼합물을 전극 지지체로 분산시

킨 후 교차 결합에 의하여 중합체 매트릭스로 변환되는 것인, 전극을 제조하는 방법.

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 표면이 적어도 부분적으로 3.7볼트 이상의 전기 화학 안정성을 가지는 중합체로 덮여 있는, 산성 금속 산화물에 기초한 핵을 포함하는 입자에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 또한 이들 입자의 혼합물을 제조하는 방법, 특히 입자의 구성 요소를 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0003] 이들 입자는 다수의 전기 화학 주기(cycle)를 거친 후 조차도, 핵 내에 존재하는 금속 산화물이 낮은 용해도를 가지는 이점을 가진다.
- [0004] 본 발명의 입자 혼합물에 대한 많은 가능한 용도 중에서, 기재는 전극 지지체의 덮는 것으로 이루어질 수 있다. 이렇게 얻어진 전극은 특히 작동 중에 안정하고, 따라서 고성능 전기 화학 시스템에서 유리하게 사용될 수 있다.
- [0005] 따라서 본 발명의 전극 및 발생기를 제조하는 방법과 같이, 이렇게 얻어진 전극 및 발생기도 또한 본 발명의 대상이다.

배경기술

- [0006] 한 예로서, Journal of Power Sources 97-98 (2001), 420-422면에서 Yasuko Terada에 의한 문헌 "Study of Mn dissolution from LiMn_2O_4 spinel electrodes using in situ total reflection X-ray fluorescence analysis and fluorescence XAFS technique"는 저장 배터리 내에서 LiMn_2O_4 산화물의 용해 현상 및 그로 인한 용량의 손실을 설명한다.
- [0007] 또한 Journal of Power Sources 97-98 (2001), 412-414면에서 Izumi Nakai et al.에 의한 문헌 "In situ XAFS study of the electrochemical deintercalation of Li from $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ "는 금속 산화물의 용해 현상을 설명하고, Cr, Co or Ni으로 Mn을 부분적으로 치환함으로써 구조의 불안정성을 부분적으로 극복하는 것을 제시한다. 그 구조가 전기 화학적으로 안정한 미량의 불순물(dopant)의 신규 합성 및 조절을 필요로 하는 사실 때문에 이 기술은 복잡한 것으로 판명되어 결점을 가진다.
- [0008] Journal of Power Sources 97-98 (2001), 458-469면에서 Chung-Hsin Lu et al.에 의한 문헌 "Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide"는 리튬-망간 금속 산화

물 입자의 특정 전기 용량 값 및 쿨롱의 효력(coulombic efficacy)에서 리튬 망간 산화물 입자의 크기에 의해 수행되는 역할을 설명한다.

[0009] 근년, 전기 화학 시스템을 구성 및 기능하는 요소로서 LiV_3O_8 , V_2O_5 및 LiMn_2O_4 와 같은 금속 산화물에 대한 상업적인 관심은 매우 제한되었다. 이러한 제한은 특히 충전되고 방전되는 주기와 관련하여 금속 산화물의 낮은 안정성 및 그로 기인한 성능에서의 실질적인 손실로부터 생긴다.

[0010] 따라서 불안정하다고 여겨지는 이런 종류의 금속 산화물, 특히 LiMn_2O_4 및 LiV_3O_8 와 같은, 우수한 전기 화학 특성, 및 특히 두드러진 자연적인 풍부함으로 인하여, 적당한 생산 비용을 가지는 금속 산화물들의 품질을 높일 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

[0011] <발명의 개요>

[0012] 본 발명의 제1의 대상은 핵 및 상기 핵의 표면의 적어도 일부분, 바람직하게는 적어도 80%, 보다 바람직하게는 적어도 90% 및 가장 바람직하게는 100%를 덮는 코팅을 포함하는 입자로 이루어지고, 상기 입자는 하기와 같은 특징을 가진다:

[0013] -상기 핵은 바람직하게는 pH가 6.5 이하이고, 보다 바람직하게는 pH가 3 내지 6이며, 산성 금속 산화물의 중량으로 바람직하게는 적어도 90%이고 보다 바람직하게는 적어도 94%로 구성되고;

[0014] - 핵의 코팅은 중합체에 기초한, 바람직하게는 염화된(salified) 중합체에 기초하고, 그것의 전기 화학 안정성은 3.7볼트보다 크거나 같으며;

[0015] - 코팅의 평균 두께는 바람직하게는 500nm 내지 $2\mu\text{m}$ 이고 코팅된 핵은 바람직하게 500nm 내지 $40\mu\text{m}$ 의 평균 크기 d_{50} 를 가지며, 보다 바람직하게 이것의 크기는 2 내지 $20\mu\text{m}$ 이고;

[0016] - 주어진 시간 동안, 주기당 전해질로 이동하는 금속 산화물의 용해도(degree of solubility, ds)는 10000에 대해 5 이하이며, 이 용해도는 바람직하게는 10000에 대해 2 내지 4.5이다.

[0017] 본 발명의 유리한 구체예에 따르면, 코팅을 제조하는데 사용되는 중합체는 바람직하게는 화학적으로 안정한, 또는 매우 안정한, 또는 매우 극도로 안정한 것이다.

[0018] 바람직하게, 코팅에 사용되는 중합체의 전기 화학 안정성은 3.75 내지 5 볼트이다.

[0019] 본 발명의 입자의 바람직한 하위분류는 입자의 금속 산화물이 LiMn_2O_4 , V_2O_5 , $\text{LiMn}_{(2x)}\text{V}_x\text{O}_4$ (여기에서, x는 0 내지 1의 범위임), V_6O_{13} 및 LiV_3O_8 로 이루어진 군으로부터 선택된 입자로 이루어지고, 금속 산화물은 보다 바람직하게는 LiV_3O_8 이다.

[0020] 유리한 변형에 따르면, 입자의 핵은 바람직하게는 에틸렌 블랙, 천연 흑연, 인공 흑연, 셔위니건 탄소(Shawinigan carbon), 케첸 탄소(Ketjen carbon), 및 이들의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 탄소의 중량으로 1% 내지 12%, 바람직하게는 6% 내지 10%를 포함한다.

[0021] 본 발명의 입자의 다른 유리한 하위분류는 입자의 핵이 하나 또는 그 이상의 염화된(salified) 중합체에 기초하고, 바람직하게는 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiDCTA, LiBF_4 및 LiPF_6 계(type)의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염(salt)으로 염화된 적어도 하나의 중합체에 기초하는 입자; 및 바람직하게는 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , 및 이들의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 10%를 최대한으로 하는 충전제로 이루어질 수 있다.

[0022] 유리하게는, 코팅을 이루는 중합체는 전기적으로 전도성일 수 있고, 바람직하게는 폴리아닐린류로 이루어진 군, 바람직하게는 평균 분자량이 1000 이상, 바람직하게는 2500 내지 50000인 폴리아닐린류의 군으로부터 선택된 중합체에 기초할 수 있다.

[0023] 코팅을 이루는 중합체는 전기적으로 부도성일 수 있고 유리하게는 다분지 종류(multibranch type)의 부도성 중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0024] 바람직하게는, 전기적으로 부도성인 중합체는 적어도 3개의 분지를 함유하고, 보다 바람직하게는 Hydro-Quebec의 이름으로 출원되고WO 03/063287(보다 자세하게는 5, 8 및 9면)으로 2003년 7월 31일에 공개된 국제 특허 출원, 및 또는 미국 특허 US-A-6,190,804호(Ishiko et al.)의 1 및 2열에 기재된 바와 같이, 4-분지 종류이며, 아크릴레이트(바람직하게는 메타크릴레이트) 및 알콕시(바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시, 보다 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시), 또는 비닐 하이브리드 말단기를 가진다.
- [0025] 유리하게는, 금속 산화물은 LiV_3O_8 및 V_2O_5 의 (50:50) 혼합물 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 입자의 다른 유리한 하위분류는 ds가 5% 이하인 것을 특징으로 하고, 표면의 80% 이상이 4-분지 종류의 중합체로 이루어지고 평균 두께는 10nm 내지 $5\mu\text{m}$, 바람직하게는 15nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 코팅으로 덮여있으며, 크기가 5미크론인 LiV_3O_8 금속 산화물 핵을 포함하는 입자에 의해 이루어질 수 있다.
- [0027] 본 발명의 입자의 다른 유리한 하위분류는 ds가 4% 이하인 것을 특징으로 하고, 표면의 80% 이상이 4-분지 중합체로 이루어지고 평균 두께는 10nm 내지 $5\mu\text{m}$, 바람직하게는 15nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 코팅으로 덮여있으며, 크기가 $5\mu\text{m}$ 인 V_2O_5 금속 산화물 핵을 포함하는 입자에 의해 이루어질 수 있다.
- [0028] 본 발명의 제2의 대상은 본 발명의 제1의 대상에 따라서 입자의 균일한 혼합물을 제조하는 방법으로 이루어진다.
- [0029] 제조는 바람직하게는 혼합물의 각각의 구성 요소에 대하여 10% 내지 90% 및 바람직하게는 40% 내지 80%의 중량 비율에서, 혼합물내에 존재하는 금속 산화물의 양이 바람직하게는 중합체의 양보다 많게 하여 용매의 첨가없이 건조한 경로를 통해 중합체와 금속 산화물을 혼합함으로써 유리하게 실행될 수 있다.
- [0030] 제조는 또한 본 발명의 제1의 대상에 따라 입자를 균일하게 혼합하는 것에 의해 실행될 수 있으며, 혼합은,
- [0031] - 바람직하게는 혼합물의 각각의 구성 요소에 대하여 10% 내지 90% 및 바람직하게는 40% 내지 80%의 중량 비율에서; 바람직하게는 혼합물내에 존재하는 금속 산화물의 양이 중합체의 양보다 많게 하여, 중합체 및 금속 산화물의 혼합물을 제조하고;
- [0032] - 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔, MEK, NMP 또는 이들의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 용매의 용매에의 첨가를 수반하고; 바람직하게는 사용되는 용매가 부피로 용매 및 혼합물의 총 부피의 10% 내지 80% 및 보다 바람직하게는 20% 내지 70%에 해당하게 하여 실행될 수 있다.
- [0033] 유리하게는, 혼합은 볼 밀링(ball milling), 샌드 밀링(sand milling), 열전자 볼로미터 혼합기(Hot Electron Bolometer Mixer, HEBM), 메카노퓨전(mechanofusion)에 의해, 아글로마스터(Agglomaster) 또는 노비타(Nobita[®]) 혼합기에서, 또는 이들 기술의 적어도 둘을 사용함으로써, 바람직하게는 10 내지 40℃의 온도에서, 유리하게는 질소, 아르곤 또는 건조 공기로 이루어진 군으로부터 선택된 불활성 기체의 존재하에서 실행될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 제3의 대상은 전극 지지체로 구성된 전극으로 이루어지고, 상기 지지체는 바람직하게는 금속 물질 또는 전도성의 플라스틱 물질로 만들어지며, 본 발명의 제1의 대상에서 정의된 또는 본 발명의 제2의 대상에서 정의된 방법 중 하나에 의해 얻어진 입자의 중량으로 적어도 40%, 바람직하게는 50% 내지 80%로 구성된 혼합물로, 바람직하게는 균일하게 적어도 부분적으로 덮여있다.
- [0035] 바람직하게는, 본 발명의 전극에서, 전극 지지체, 금속 산화물-기초 입자 및 중합체-기초 코팅 사이의 브릿지(bridge)를 만드는 것에 의하여 적어도 하나의 중합체는 상기 전극에 대한 결합제(binder)이다.
- [0036] 유리하게는, 결합하는 중합체는 높은 안정성 및 결합하는 성질의 코팅 중합체 및 코팅에 존재하는 중합체 이외에 결합하는 중합체(음극내에서 입자와 결합하는 중합체)의 혼합물일 수 있다.
- [0037] 바람직하게, 결합하는 중합체는 높은 전기 화학 안정성의 코팅 중합체 단독으로 구성될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 유리한 구체예에 따르면, 전극은 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 보다 크거나 같은 비표면적(specific surface area)을, 바람직하게는 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 비표면적을 가진 적어도 하나의 리튬염 및 적어도 하나의 탄소를 함유하는 적어도 하나의 중합체를 포함할 수 있다.
- [0039] 바람직하게, (중합체-산화물-염-탄소(polymer-oxide-salt-carbon)) 혼합물은 용매의 첨가없이, 유리하게는 닥터

블레이드법(doctor blade method)을 사용 및/또는 압출(extrusion)함으로써 제조된다.

- [0040] 다른 유리한 구체예에 따르면, (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물은 바람직하게 아세톤, 아세토니트릴, 톨루엔, MEK, VC, DEC, DMC, EMC, DME 또는 이들의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 첨가하여, 바람직하게는 닥터블레이드법을 사용 및/또는 압출함으로써 제조된다.
- [0041] 유리하게는, 중합체의 조성은 (중합체+염+산화물+탄소) 혼합물의 총 중량에 대하여 중량으로 1% 내지 70%로 나타낼 수 있다.
- [0042] 탄소의 조성이 (중합체+염+산화물+탄소) 혼합물의 총 중량에 대하여 중량으로 1% 내지 10%로 나타나는 전극은 특히 유리하다.
- [0043] 바람직하게, (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물 내에 존재하는 염의 농도는 중합체에 대하여 나타내어, 0.1M 내지 3M, 및 바람직하게는 0.7 M 내지 2 M이다.
- [0044] 본 발명의 전극의 다른 분류는 전극 내에서 (중합체-산화물-염-탄소) 혼합물 내에 존재하는 탄소가 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 흑연 성질의 제1의 탄소 및 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 표면적을 가지는 비흑연 형태의 제2의 탄소의 혼합물인 전극으로 구성될 수 있으며; 상기 비표면적은 BET방법에 따라 측정된다.
- [0045] 유리하게는, 전극 내에 존재하는 탄소는 VGCF 탄소 섬유, Ex 중간상(Ex mesophase) 또는 폴리아크로니트릴(polyacronitrile, PAN)계이다.
- [0046] 바람직하게, 전극에서, 염은 중합체에 용해되고, LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF₆ 및 이들의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0047] 본 발명의 제4의 대상은 본 발명의 제3의 대상에서 정의된 전극 중 1종을 제조하는 방법으로 이루어진다.
- [0048] 유리한 구체예에 따라서, 산화물-중합체-염-탄소 혼합물은 압출 또는 닥터블레이드, 슬롯다이(slot die) 또는 코마(coma)에 의해 금속 종류(metal type)의 집전 장치(current collector)로 분산될 수 있다.
- [0049] 유리한 구체예에 따라서, 중합체는 바람직하게는 교차 결합을 일으킬 수 있는 적어도 2개의 분지를 가지는 4-분지 형태일 수 있으며, 임의로 유기 용매의 존재하에서, 혼합물을 전극 지지체로 분산시킨 후 교차 결합에 의하여 중합체 매트릭스로 변환된다.
- [0050] 교차 결합은 유리하게는 금속 산화물 이외의 교차 결합체의 첨가없이 실행될 수 있다.
- [0051] 다른 유리한 변형에 따라서, 중합체는 바람직하게는 교차 결합을 일으킬 수 있는 적어도 2개의 분지를 가지는 EG 계열 수 있으며, 임의로 유기 용매의 존재하에서, 혼합물을 전극 지지체로 분산시킨 후 교차 결합에 의하여 중합체 매트릭스로 변환된다.
- [0052] 본 발명의 제5의 대상은 적어도 하나의 양극, 적어도 하나의 음극 및 전해질을 포함하는 전기 화학 발생기를 제조하는 방법으로 이루어지며, 전극의 적어도 하나는 본 특허 출원의 제3의 대상에서 정의된 것 또는 본 발명의 제4의 대상에서 정의된 방법 중 하나로 얻어진 것이다.
- [0053] 유리하게, 이들 방법은 리튬 발생기 종류의 전기 화학 발생기의 제조에 적용될 수 있으며 배터리는 어떠한 액체 용매를 함유하지 않고, 분산 음극(spread cathode)은 전해질로서 건조 중합체와 함께 상기 리튬 발생기에 도입될 수 있다.
- [0054] 유리한 방법에 따라서, 이들 방법은 전해질이 결합제 및 코팅과 동일한 물질로 구성된 전기 화학 발생기의 제조에 적용될 수 있다.
- [0055] 유리하게는, 상기 방법은 전기 화학 발생기의 제조에 사용될 수 있고, 여기에서 전해질은,
- [0056] - 결합제 및/또는 코팅을 구성하는 것 이외의 물질로 구성되고/되거나;
- [0057] - 또는 격리판(separator)으로 작용하고 3.7볼트 이상의 전기 화학 안정성을 가지는 건조 중합체로 구성되고/되거나;
- [0058] - 또는 격리판으로 작용하고 3.7볼트 이하의 전기 화학 안정성을 가지는 건조 중합체로 구성된다.
- [0059] 유리하게는, 상기 방법은 전기 화학 발생기의 제조에 사용될 수 있고, 여기에서,

- [0060] - 양극은 리튬 또는 리튬 합금 또는 탄소, 흑연, 탄소 섬유, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 또는 WO_2 계, 바람직하게는 리튬 금속 또는 약간 합금된 리튬이고/이거나;
- [0061] - 리튬은 Al, Sn, 탄소, Si 또는 Mg로 합금되며 합금된 금속의 양은 50 ppm 이상이고 바람직하게는 500 ppm 이상이다.
- [0062] 본 발명의 제6의 대상은 본 발명의 제5의 대상에서 정의된 방법 중 하나를 실행함으로써 얻어지는 전기 화학 발생기로 이루어진다.
- [0063] 본 발명의 발생기의 다른 유리한 분류는 본 발명의 제1의 대상에서 정의된 바 또는 본 발명의 제2의 대상에 따른 방법을 실행함으로써 얻어진 바와 같은 입자를 포함하는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0064] 본 발명의 제7의 대상은 전기 자동차, 하이브리드 자동차, 전기통신, 무정전전원공급장치(UPS) 및 전기변색 장치(electrochromic device)에서의, 본 발명의 제6의 대상에서 정의된 바와 같은 발생기의 용도로 이루어진다.
- [0065] 본 발명의 제8의 대상은 전기 화학 시스템에서 금속 산화물의 용해를 감소시키기 위한 방법으로 이루어지며, 바람직하게는 산화물 입자와 혼합된 탄소의 성질 및 양을 선택함으로써, 보다 구체적으로는 용매(아세트니트릴, 물, 아세톤, 메탄올, 등)에 용해된 PEO, 폴리아크릴로니트릴, PMMA 및/또는 PVC에 기초하는 중합체로 산화물 입자를 코팅하고 그 후 조성물을 건조시키며 8~12시간 동안 불활성 분위기하, 약 600~700°C의 온도에서 탄화시킴으로써 산화물의 pH를 증가시키는데 존재하고; 사용된 중합체의 양 및 종류는 산화물 입자의 표면에 존재하는 탄소의 잔류량과 연관되며, 산화물 및 중합체 용액의 혼합은 가능한 한 자밀(Jar mill), 바밀(bar mill) 또는 페인트 혼합기(paint mixer)로 유리하게 실행된다.
- [0066] <발명의 상세한 설명>
- [0067] 본 명세서의 내용에서 사용되는 바와 같은, 용어 "염화된 중합체(salified polymer)"는 중합체가 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiDCTA, LiBF_4 및 LiPF_6 계의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염에 의해 염화되도록 염을 함유하는 중합체에 관한 것이다.
- [0068] 본 명세서의 내용에서 사용되는 바와 같은, 용어 "전기 화학 안정성"은 중합체의 안정성의 윈도우(window)에 해당하며; 이 윈도우의 밖에서, 중합체는 분해된다.
- [0069] 본 명세서의 내용에서 사용되는 바와 같은, 일본에서 2003년 11월 4~6일, 44회 심포지움 요약 3D26에서 Hiroe Nakagawa et al.에 의한 문헌 "Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances"에서 설명된 바대로, 용어 "3-분지 중합체"는 3-분지 빗의 형태를 가지는 3-분지 중합체에 관한 것이다. 이 중합체의 3개의 실질적으로 평행한 분지는 바람직하게는 작은 뼈대(backbone)의 중심 및 2개의 말단에 부착되고, 사슬에서 바람직하게는 3개의 원자, 바람직하게는 3개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0070] 3개의 탄소 원자를 함유하는 사슬의 경우에, 이들 원자의 각각은 분지에 연결된다.
- [0071] 본 발명의 내용에서, 이들 3-분지 중합체 중에서 바람직한 것은 평균 분자량(MW)이 1000 내지 1000000 범위인 것, 보다 바람직하게는 평균 분자량이 5000 내지 100000 범위인 것이다.
- [0072] 본 명세서의 내용에서 사용되는 바와 같은, 용어 "4-분지 중합체"는 본 특허 출원 내에 참고문헌으로서 포함되고, 4-분지 중합체의 바람직한 분류를 기술하는, 상기 언급된 특허 출원 제WO 03/063287호와 관련이 있다.
- [0073] 상기 중합체는 4-분지 빗의 형태를 가진다. 이 중합체의 4개의 실질적으로 평행한 분지는 2개의 말단 사이(바람직하게는 대칭적으로 사슬에 부착됨) 및 작은 사슬의 2개의 말단에 각각 부착되고, 바람직하게는 4개의 원자, 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 포함하는 사슬로 구성된다.
- [0074] 4개의 탄소 원자를 함유하는 사슬의 경우에, 각 원자는 분지에 연결된다.
- [0075] 상기 중합체는 바람직하게는 하이브리드 말단기, 보다 바람직하게는 아크릴레이트(바람직하게는 메타크릴레이트) 및 알콕시(바람직하게는 1~8개의 탄소 원자를 가지는 알콕시, 보다 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시), 또는 비닐 하이브리드 말단기를 가지고, 상기 4-분지 중합체의 적어도 하나의 분지 (바람직하게는 적어도 2개의 분지)는 교차 결합을 일으킬 수 있다.

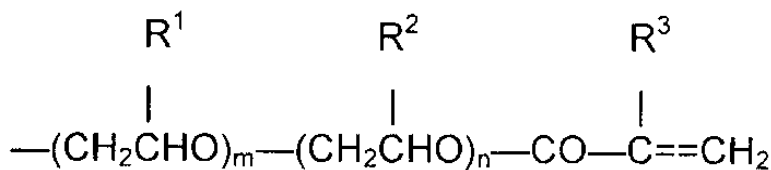
[0076] 바람직하게는, 4-분지 중합체는 본 특허 출원 내에 참고문헌으로서 포함된, 상기 언급된 미국 특허 US-A-6 190 804의 1 및 2열에 정의된 것 중 하나이다.

[0077] 중합체는 바람직하게는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 알콕시, 알릴옥시 및/또는 비닐옥시 작용기를 포함하는 말단기를 가지는 적어도 4개의 분지를 함유하는 폴리에테르 계의 별모양 중합체(star polymer)이며, 상기 작용기의 적어도 하나, 바람직하게는 적어도 둘은 교차 결합하도록 활성화한다.

[0078] 유리하게는 분자 질량이 30000보다 크거나 동일한 폴리에테르의 다른 분류가 본 발명의 내용에서 사용된다.

[0079] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 4-분지 중합체는 하기 화학식 1에 해당하는, 바람직하게는 고분자량을 가지는 사관능성(tetrafunctional) 중합체이며,

화학식 1



[0080]

[0081] 여기에서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 원자 또는 저급 알킬(바람직하게는 1 내지 7개의 탄소 원자)을 나타내고; R^3 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며; m 및 n은 각각 0 이상의 정수를 나타내고; 각각의 고분자량 사슬에서, $m+n > 35$ 이고; R^1 , R^2 및 R^3 기의 각각 및 파라미터 m 및 n의 각각은 4개의 고분자량 사슬에서 동일하거나 다를 수 있다.

[0082] 4-분지 중합체 중에서, 1000 내지 1000000의 평균 분자량을 가지는 것, 보다 바람직하게는 5000 내지 100000 범위의 평균 분자량을 가지는 것이 특히 유리하다.

[0083] 다른 바람직한 방법에 따라서, 하이브리드 말단기(아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 알콕시, 알릴옥시 또는 비닐옥시)를 가지는 적어도 4개의 분지의 별모양의 폴리에테르가 선택된다. 이의 정전압은 4보다 현저하게 크다.

[0084] 또한, EG 계의 비닐 중합체 및 보다 구체적으로는, 본 특허 출원 내에 참고문헌으로서 포함된 EP-A-1 249 461(Wendel et al.)로 공개된 특허 출원에 기재된 것은 보호재(protective material)로서 특히 관심이 있다. 이들 중합체 중에서, 평균 분자량이 600 내지 2500의 범위인 것이 특히 유리하다.

[0085] 이 분류의 중합체는 중합체 화합물을 만들기 위하여 유리하게는 산화 에틸렌과 2,3-에폭시-1-프로판올을 출발 물질과 반응시킴으로써, 또는 2,3-에폭시-1-프로판올을 출발 물질로서 에틸렌 글리콜과 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 단계 다음은 뼈대 및 결사슬의 각 말단에 중합성 및/또는 비중합성 작용기를 생성된 중합체 화합물에 도입한다.

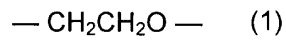
[0086] 하나 또는 그 이상의 활성 수소 및 알콕사이드 잔기를 함유하는 화합물 또한 출발 물질로서 사용될 수 있다.

[0087] 하나 또는 그 이상의 활성 수소 잔기를 함유하는 화합물에 대한 활성 수소 잔기의 예는 바람직하게는 1 내지 5개의 활성 수소 잔기를 함유하는, 히드록실기를 포함한다. 하나 또는 그 이상의 활성 수소 잔기를 함유하는 화합물의 특정 예는 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디글리세린 및 펜타에리스리톨, 및 이의 유도체를 포함한다.

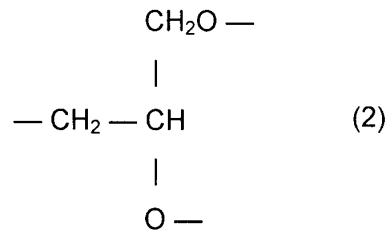
[0088] 또한 알콕시드의 특정 예는 NaOCH_3 및 t-BuOK, 및 이의 유도체를 포함한다.

[0089] 본 발명의 폴리에테르 중합체 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 구조 단위 및 또한 화학식 3으로 표현되는 구조 단위 및/또는 화학식 4로 표현되는 구조 단위를 가진다. 분자내에서 화학식 2로 표현되는 구조 단위의 수는 1 내지 22800, 보다 유리하게는 5 내지 11400이고, 보다 더 유리하게는 10 내지 5700이다. 또한 분자내에서 화학식 3 또는 4의 구조 단위의 수(그러나 둘 다 포함될 때는, 전체 수)는 1 내지 13600, 보다 유리하게는 5 내지 6800이고 보다 더 유리하게는 10 내지 3400이다.

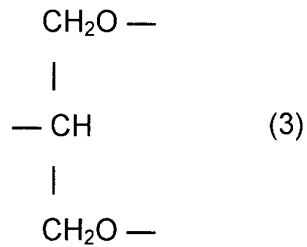
화학식 2



화학식 3



화학식 4

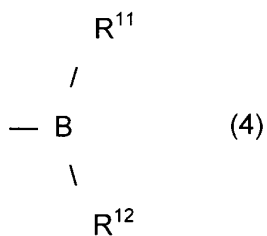


각 분자 말단에서 도입된 중합성 작용기의 예는 (메트)아크릴레이트 잔기, 알릴기 및 비닐기를 포함하고, 비중합성 작용기의 예는 알킬기 또는 붕소 원자를 포함하는 작용기를 포함한다.

상기 알킬기로서, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기가 유리하고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 것이 보다 유리하며, 메틸기가 특히 유리하다.

붕소 원자를 포함하는 작용기의 예는 하기 화학식 5 또는 6으로 표현되는 것을 포함한다.

화학식 5



5	LiFePO ₄	3.75		30	10.06	무색
6	LiFePO ₄	2.5	2.5	30	10.04	무색
7	LiFePO ₄			30	9.9	무색
8	LiCoO ₂			30	8.6	무색

- [0105] 본 발명에 따라서, 또한 특정한 중합체로 코팅하는 것은 매우 실질적으로 산성 pH에서 금속 산화물 입자의 안정성을 개선시키는 것을 가능하게 함을 발견하였다.
- [0106] 특히, 가용성 금속 산화물로 접하게 되는 어려움은 본 발명의 주요한 개념에 따라, 특정 성질의 중합체로 안정한 금속 산화물 입자를 코팅한 것으로 이루어지는, 아래에 기술된 방법으로 해결되었다.
- [0107] 따라서, 예를 들어 LiV₃O₈ 입자는 그것을 전기 화학 윈도우에서 화학적으로 및/또는 전기 화학적으로 안정한, 즉, 3.7볼트보다 크거나 같은 전기 화학 안정성을 가지는 중합체로 코팅함으로써 보호된다.
- [0108] 코팅을 제조하는데 사용되는 중합체는 바람직하게는 폴리에테르 계이고, 더 바람직하게는 다분지(multibranch) 또는 과분지(hyperbranched) 형태이며, 특히 DKS사에 의해 합성된 것과 본 특허 출원 내에 참고문헌으로서 포함된 특허 US-A-6 190 804호에 기재된 것이다.
- [0109] 이들 중합체는 바람직하게는 LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiBF₄ 또는 LiPF₆계 중 적어도 하나의 염으로 염화된다. 실온에서 액체인 혼합물(적어도 하나의 염을 가진 중합체)은 바람직하게는 산화물 입자를 코팅하는데 사용된다.
- [0110] 본 발명의 유리한 구체예에 따르면, 금속 산화물 입자는 볼 밀링(ball milling); 자 밀링(jar milling); HEBM (고 에너지 볼 밀링, High Energy Ball Milling); 메카노퓨전(mechanofusion); 일본 Hosokawatk에 의해 판매된 노불타(Nobulta) 장치를 사용; 아글로마스터(Agglomaster); 및 페블 밀(pebble mill) 중의 하나의 방법 또는 적어도 둘을 조합한 방법에 의해서 코팅된다.
- [0111] 산화물의 코팅은 용매와 함께 또는 용매 없이, 여러 가지 방법에 의해서 실행될 수 있다.
- [0112] 산화물 입자를 코팅하는 염화된 중합체는 무수한 역할을 가진다. 제1의 역할은 LiV₃O₈와 같은 금속 산화물의 비용해를 확보하는 것이다. 제2의 역할은, 예를 들어 알루미늄 지지체에서, 용액을 분산시키는 음극에 존재하는 산화물 입자 사이에서, 결합체의 역할이다. 제3의 역할은 입자 사이에서, 및 격리판을 가로질러서, 염의 이온 전도성을 확보하는 것이다.
- [0113] 코팅을 제조하는데 사용되는 중합체의 성질과 관련한 하기 파라미터는 안정성에서, 즉 산성 금속 산화물의 낮은 용해에서 중요한 역할을 한다:
- [0114] - 전기 화학 안정성;
- [0115] - 중합체의 화학 안정성; 및
- [0116] - 전도 또는 비전도 성질.
- [0117] 금속 산화물 입자 코팅을 제조하고 본 발명의 입자의 안정성을 평가하는데 사용되는 중합체의 다양한 파라미터를 정량화하는데 사용된 다양한 방법은 아래에서 설명한다.
- [0118] 금속 산화물의 pH를 측정하는 방법
- [0119] 금속 산화물의 pH는 표준 온도 및 압력 조건에서 물 10 ml내에 산화물 0.15 g을 용해시킴으로써 얻어진 산화물의 수용액 내에서 표준 유리 전극을 이용하여 측정된 값을 나타낸다. 그 용액을 표준 온도 조건에서 1주일 동안 방치하고, 그 후 Oakton사가 판매한 Oakton 2100 시리즈 기계로 측정하기 직전에 휘저었다. 본 발명의 내용에서, pH가 7 미만인 샘플은 산성 금속 산화물인 것으로 분류된다.
- [0120] 혼합물 (탄소-금속 산화물) 내에 존재하는 탄소의 성질 및 비율은 pH 값에 영향을 미치는 것에 주목되고, 이 값은 금속 산화물 단독의 값과는 실질적으로 다소 차이가 있다. 이 파라미터는 금속 산화물의 안정성을 개선시키는데 사용될 수 있다.

- [0121] 용해도를 낮추고 따라서 산화물의 pH를 올리기 위하여 산화물 입자를 탄소로 코팅하는 하기의 특정한 방법이 바람직하다. 산화물 분말을 용매(아세토니트릴, 물, 아세톤, 메탄올, 등)에 용해되는 PEO, 폴리아크릴로니트릴, PMMA 및/또는 PVC에 기초한 중합체로 코팅한다. 그 다음, 조성물을 건조시킨 다음, 8-12 시간 동안 불활성 분위기하 약 600-700℃의 온도에서 탄화시킨다. 사용된 중합체의 양은 산화물 입자의 표면에 존재하는 탄소의 잔류량과 관계가 있다. 산화물 및 중합체 용액의 혼합물은 자밀(jar mill), 볼밀(ball mill) 또는 페인트 혼합기(paint mixer)로 제조될 수 있다.
- [0122] 가용성 산화물이 일반적으로 산성 pH를 가지는 반면, LiFePO_4 및 LiCoO_2 와 같은 불용성 산화물은 염기성 pH를 가지는 것은 설명하였다.
- [0123] 또한 전기 화학 시스템에 존재하는 산성 성질의 금속 산화물에 대하여 관찰된 현저한 불안정성은 양극에 위치한 전해질 및 보호막(passivation film)을 가로지르는 동시에, 가용성 화학종의 양극으로의 이동에 의해 나타남도 발견하였다.
- [0124] 금속 산화물의 용해 및 수지상 결정의 형성의 부정적인 현상은 보호막의 물리 화학적 특성을 상당히 감소시킨다. 이 현상은 도 3에서 구체화되어 있으며, 이는 전지(cell)의 기능 및 오염되지 않은 리튬 금속의 그림을 보여준다. 이 결론은 고체 중합체 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)을 통해 이동하는 바나듐의 용해 후, 실험에 의한 XPS(X-Ray-Photoelectron Spectroscopy, X선 광전자 분광법) 결과로부터 직접적으로 얻어진 것이다.
- [0125] 도 3은 특히 고체 중합체 리튬 배터리 종류의 전기 화학 시스템에서 산성 금속 산화물의 용해 동안, 수지상 결정 형성의 일반적인 메커니즘을 설명한다. SPE는 고체 중합체 전해질(Solid Polymer Electrolyte)을 의미하고 SEI는 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface)(보호막)을 의미한다. 처음에 음극에만 존재하는 금속 산화물 입자는 실질적으로 처음 50주기 동안에 크기가 감소하였고 부분적으로 SPE 및 리튬 양극으로 이동하였다. 100 주기 후에, 산화물의 수지상 결정이 형성되었다. 이 수지상 결정은 전해질을 통과하여서, 리튬 금속으로부터 리튬 격리판으로 확장된다. 도 3에서 사용된 참조 번호는 2가 리튬(네거티브), 4가 SPE(고체 중합체 전해질(Solid Polymer Electrolyte) - 격리판(separator)), 6이 탄소, 8이 산화 바나듐, 10이 Li_2O , 12가 Li_2CO_3 , 14가 수지상 결정이고 16이 음극이다.
- [0126] 가용성 산화물의 금속은 보호막의 리튬과 반응하여 전기적으로 전도성이 있게 하고 두께를 증가시킨다. 수지상 결정의 형성은 SPE를 관통하여 일어날 수 있다. 게다가, 수지상 결정이 특정 크기에 이를 때, 음극에 접촉할 수 있고, 따라서 배터리를 약화시키는 짧은 회로를 형성한다.
- [0127] 표면적이 4cm^2 인 실험실 형태의 리튬 중합체 배터리로 수행한 측정은 주기를 순환하는 동안, 특히 C/1(1 시간 이내에 방전)보다 높은 전류에서, 어떠한 용해도 염기성 성질의 불용성 산화물에 대해서는 일어나지 않지만, 반면 같은 전류에서 가용성 산화물은 용해한다.
- [0128] 금속 산화물의 전기 화학 안정성을 측정하는 방법
- [0129] 이 안정성은 도 3에 나타낸 장치를 이용하여 출원인에 의해 개발된 방법으로 측정된다. 물질의 전기 화학 안정성의 특성을 기술하기 위하여 맥 셀(Mac cell)이 정전위장치 모드(potentiostat mode)에서 사용된다. 이것은 저속 순환전류전압법(slow cyclic voltammetry) 테스트이다. 주사 속도(sweep speed)가 10 mV/h일 때, 물질은 항상 열역학적으로 안정한 상태에 있는 것으로 고려된다. 따라서 생성된 전류 정점(current peak)은 전기 화학 활성이 없는 부위에 있다. 물질의 분해는 물질의 전기 화학 활성이 없는 부위에서 일어난다. 전압의 작용처럼, 비가역적인 전기 화학 벽을 형성하기 위하여 분해가 격렬해 질 수 있다.
- [0130] 중합체의 분해 곡선은 도 6에 나타나있다. 산화 벽의 출발은 중합체의 안정성 한계를 나타낸다. 전기 화학 안정성이 쉽게 측정될 수 있고 중합체의 분해가 관찰되는 것은 케첸 또는 서위니건과 같은 높은 비표면적의 탄소 전극에 의함이다.
- [0131] 중합체의 전기 화학 안정성을 측정하는 방법
- [0132] 산화 전류로 중합체의 작동전압(operating voltage)의 한계를 검출하기 위하여, 용도는 이미 WO 2003/063 287

(본 특허 출원 내에 참고문헌으로서 포함됨)으로 공개된, Hydro-Quebec 명의의 국제 특허 출원에서 사용된 전기 화학 방법으로 이루어지며, 도 5에 나타낸 장치를 사용하여 실행된다.

- [0133] 도 5는 금속 산화물의 산화 전류를 검출하고 중합체의 작동전압의 한계를 정량화하는데 사용되는 장치를 설명한다. 도 5에서 사용된 참조 번호는 28이 리튬, 30이 SPE, 32가 서위니건 탄소 및 34가 결합체 (4-분지 중합체)이다.
- [0134] 측정에 사용되는 음극은 중합체 및 알루미늄 집전 장치에 분산된 넓은 표면적의 탄소의 혼합물이다. 탄소에 의해 발전된 표면적의 덕택으로, 이 물질은 검출기로서 작동하고 약 2 마이크로암페어 정도로 낮은 강도의 임의의 산화 전류를 검출할 수 있다. 예를 들어, Celgard[®]와 같은, 미소공 구조의(microporous) 폴리올레핀계의 막에 포화된, 고체 형태 또는 액체 형태에서 전해질은 높은 전압에서 안정하다.
- [0135] 양극은 리튬 금속으로 구성되며, 그것은 기준 전극(reference electrode) 및 대전극(counterelectrode)으로 작용한다.
- [0136] 사용된 전기 화학 방법은 10 mV/h의 주사 속도(sweep speed)로 실행되는 저속 순환전류전압법(slow cyclic voltammetry)이다. 이 방법은 전압의 작용으로서 산화 전류를 설명하며: 전류가 0에 도달하는 때, 중합체의 작동 전압은 안정하다.
- [0137] 전기 화학 안정성의 값은 전류/전압에서 갑작스런 변화가 관찰될 때(V의 1 작용) 시스템에 적용된 전압의 값으로 정의된다.
- [0138] 코팅한 중합체의 전기 화학 안정성의 예비 시험으로서 화학 안정성의 모델
- [0139] 음극에서 전해질로서 사용되는 중합체의 안정성은 산화물, 중합체, 염 및 분산용매를 함유하는 분산용액의 샘플을 제조함으로써 결정된다. 용액의 샘플을 0.3 gram 취하고 40 ml 샘플 병에 넣은 후, 다양한 샘플을 진공상태로 밤새두어 용매를 증발시킨다. 아르곤 분위기에서 샘플 병을 밀봉하고, 그 다음 오븐으로 옮겨 80℃에서 처리한다. 작동 시간에 따른 중합체의 안정성을 모니터링하는 것은 THF내에서 음극을 용해시킴으로써 실행되며, 그 다음, 추출된 중합체의 분자량 및 다분산도(polydispersity)를 결정하기 위하여 GPC 시스템 내로 여과한 후에 주입하였다. 그 후에, 이 결과는 어떤 열 처리도 받지 않은 중합체에 대한 결과와 비교된다.
- [0140] 결과는 상대적인 GPC 곡선의 형태로, 도 7 내지 9에 주어져 있다. 도 7은 열 처리 후 작동 시간에 따른 표준 중합체의 분자량에서의 변화를 보여준다. 이 그림은 80℃에서 2 시간 이하 후에, 3.55볼트의 OCV(open circuit voltage, 개로전압)에서 바나듐 산화물의 존재시, 중합체가 유의한 분해를 시작함을 보여준다. 이 분해는 중합체가 완전히 분해될 때까지 계속된다. 이 단계는 2일 이내로 도달된다.
- [0141] 도 8 및 9는 동일한 분해 조건에서 신규한 중합체(각각, ERM-4B 및 EG-2500)의 분자량에서의 변화를 보여준다. 이 그림은 이 2개의 중합체에 대하여 추출된 음극의 샘플이 80℃에서 2 시간 이상의 기간 동안 안정한 상태로 남아있음을 설명한다. 그 후, 비록 추출된 물질의 분자량 및 다분산도가 안정한 상태로 남아있지만, 추출 수준에서 감소가 관찰된다. ERM-4 분지(또는 4-분지로 알려짐)에 대하여, 3일 이상 경과 후 및 EG-2500에 대하여 1일 경과 후, 각각, 중합체는 완전히 교차 결합하여 분해의 징조는 보이지 않는다. 그 다음, 교차 결합 반응과 관련된 부산물만 추출되고 GPC에 의해 분석된다.
- [0142] 몇몇 온도에서 실행된 이들 안정성 분석을 통하여, ERM-4B 또는 EG-2500계의 신규한 중합체는 바나듐 산화물보다 산화에 대하여 현저하게 더 안정하고 초과 시간에 in situ, 음극에서 이들 전해질을 교차 결합시킬 수 있으며, 이 네트워크는 고온(80 or 110℃)에서 몇 주 동안 안정한 상태로 있다고 결론을 내릴 수 있다.
- [0143] 결론적으로, 만약 80℃에서 1 일 동안 열처리를 받은 후, 분자량이 10% 이상 감소하지 않는다면 중합체는 화학적으로 안정하다고 고려될 것이다.
- [0144] 같은 조건에서 분자량에서의 감소가 5% 이하이면 이 조건에서 중합체는 매우 안정하다고 고려된다.
- [0145] 80℃에서 3 주 동안 열 처리를 받은 후, 분자량이 5% 이상으로 감소하지 않는 중합체는 극도로 안정한 것으로 고려된다.
- [0146] 화학적으로 안정한 중합체, 바람직하게는 적당하게 안정한 중합체 및 보다 바람직하게는 이 테스트에 따라서, 매우 안정한 것으로 분류된 중합체는 유리하게는 가용성 금속 산화물 입자에서 코팅을 구성하는 본 발명의 내용

에서 사용된다.

[0147] 전기 화학 시스템의 음극에 존재하는 금속 산화물의 용해도의 정의

[0148] 본 발명의 내용에서, 주어진 시간에서, 금속 산화물의 용해도(degree of solubility, ds)는 전해질로 및 양극으로 이동하는, 처음에 음극에 존재하는 금속 산화물 입자의 비율과 관련된다.

[0149] 바나듐 산화물의 용해도의 측정 방법 및 바나듐의 용해도를 계산하는 방법의 실시에 대한 예는 아래에 기재되어 있다.

[0150] 리튬 배터리(리튬/SPE/음극)의 단면에서의 관찰은 주기 순환 전 및 주기 순환 후에 현미경으로 관찰되었다.

[0151] 주기 순환 전 - EDX(energy-dispersive X-ray, 에너지 분산형 X선)의 수단에 의하여 음극내 바나듐 원소의 표면적을 측정하는 주사전자현미경과 결합되었다. 바나듐 맵(map)이 격리판(SPE) 및 리튬에서 분석될 때, 이 표면적은 100% 참고로서 고려되고, 바나듐의 어떠한 흔적 또는 지역도 검출되지 않는다. 이것은 0% 용해된 바나듐이라고 언급된다.

[0152] 주기 순환 후 - SPE 및 리튬에서 바나듐에 대한 측정 지역은 5%이며, 즉 주기 순환 전에, 음극의 바나듐 맵은 $15\text{cm} \times 15\text{cm} = 225\text{cm}^2$ 의 지역에 해당한다. 주기 순환 후에, SPE 및 리튬 표면적에서 발견된 바나듐의 표면적은 11.5cm^2 이다.

[0153] 이러한 계산은 용해된 바나듐의 5%와 동등한 바나듐 양을 평가하는 것을 가능하게 한다.

[0154] 중합체의 전도성 및/또는 비전도성의 기준의 정의

[0155] 또한 전기 전류를 전도하는 표면의 용량으로 알려진, 물질의 전기 전도성은 저항률의 역수로서 정의되며, $\sigma = 1/\rho$ 이다. 물질에서 전기장의 세기가 $E = V/L$ 의 관계로 표현되므로, 옴의 법칙(Ohm's law)은 공식 $J = \sigma E$ 에 의한 전류 밀도로 환산하여 표기될 수 있다. 전도성 금속은 $\sigma > 10^5 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 인 것으로 간주된다. 반전도성 물질은 $10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 의 관계를 만족하는 것으로 간주된다. 절연 물질은 $\sigma < 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 의 관계를 만족하는 것으로 간주된다.

[0156] 본 발명의 내용에서, $10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 보다 큰 전도성을 가지는 중합체는 전도성 중합체로 분류되고, $10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 보다 작거나 같은 전도성을 가지는 중합체는 비전도성 중합체로 분류된다.

[0157] 본 발명의 코팅된 금속 산화물 입자를 포함하는 전기 화학 발생기를 제조하는 파라미터

[0158] 발생기 또는 전기 화학 배터리는 각각 양극, 전해질 및 음극으로서 작용하는 적어도 3개의 필름으로 형성된다.

[0159] 양극 - 이것은 리튬 또는 리튬 합금, 또는 리튬 탄소의 필름이다. 바람직하게는, 상기 필름은 리튬이다.

[0160] 전해질(SPE) - 이것은 무용매 건조 중합체 필름이다. 그것의 성질은 음극의 산화물에 의존한다.

[0161] 1 내지 3.6볼트에서 작용하는 산화물에 대하여

[0162] 이 경우는 절반방전/100시간(half-discharge/100 hours)에서 전위와 관련된 전압에 상당하고, 산화물의 작동 전압은 C/100(100 시간 이내에 방전)에서 절반방전에서의 전위와 관련되어 있다.

[0163] 한 예를 들면, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1.5 볼트), LiV_3O_8 (2.55 볼트)이다. 이 경우에, SPE는 코팅한 중합체와 같은 성질, 또는 다른 성질일 수 있으며, 즉 3.7볼트보다 작거나 같은 안정성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0164] 3 내지 5 볼트에서 작용하는 산화물에 대하여

- [0165] 이 경우에, SPE는 바람직하게 산화물을 코팅하는 중합체와 같은 성질의 것이어야 하며, 예로는 LiCoO_2 (3.6 볼트) 및/또는 LiFePO_4 (3.5 볼트)이 있다.
- [0166] 음극 - 가용성 또는 불용성 산화물로부터 형성되고, 바람직하게는 산화물은 3.7볼트보다 크거나 같은 전기 화학 안정성을 가진 안정한 중합체계의 코팅을 가지는 가용성이다.
- [0167] 산화물 전위가 3 내지 5볼트의 범위일 때, 결합체는 산화물에 대한 코팅과 같은 성질의 것일 수 있다.

실시예

- [0177] 하기의 실시예는 순전히 본 발명에 대한 설명으로서 주어진 것이며 본 발명의 대상의 제한을 구성하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0178] 상기 표 1은 하기 실시예 1 내지 11에 따라서 입자를 제조하기 위한 파라미터와 대조한다.
- [0179] 실시예 1
- [0180] 서위니건 탄소(0.91g)과 분자량 70000인 P70 폴리에테르 중합체(2.63g) 및 LiTFSI 염(0.78g)의 혼합물을 제조한다.
- [0181] 3 성분의 혼합물을 아세토니트릴 27.3ml에 더하고, 전체를 자밀(jar mill)에서 24시간 동안 균질화시킨다.
- [0182] 닥터블레이드법을 이용하여 이 용액을 $17\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 지지체 위에 분산시킨다. 이렇게 제조된 전극을 90°C 진공에서 24시간 동안 건조시킨다. $37\mu\text{m}$ 두께의 전극이 얻어진다. 전극은 P70-carb1이라고 명명한다.
- [0183] 서위니건 탄소(0.73g)과 4-분지 중합체 Elexcel TA210(2.06g) 및 LiTFSI 염(0.58g)의 혼합물을 제조한다. 그 다음 혼합물의 3 성분을 아세토니트릴 28.9ml과 혼합한다. 그 후 혼합물을 자밀(jar mill)에서 24시간 동안 균질화시킨다.
- [0184] 닥터블레이드법을 이용하여 이 용액을 알루미늄 지지체 위에 분산시킨다. 얻어진 전극을 90°C 진공에서 건조시킨다. 전극의 두께는 35미크론이다. 이 전극은 4B-carb1이라고 명명한다.
- [0185] 배터리는 하기와 같이 설치된다.
- [0186] - 리튬/전해질 1/4B - 탄소 1 = 전지 1
- [0187] - 리튬/전해질 2/P70 - 탄소 1 = 전지 2

- [0188] 리튬은 55 미크론 두께의 필름으로 구성된다. 전해질 1은 $20\mu\text{m}$ 두께의 4-분지 성질을 갖는다. 전해질 2는 $20\mu\text{m}$ 두께의 P70 성질을 갖는다.
- [0189] 배터리 전지1 및 전지2를 80°C 오븐에 두고 정전위장치 모드(potentiostat mode)에서 맥 셀(Mac cell)과 연결한다. 저속 순환전류전압법(slow cyclic voltammetry)을 10 mV/h의 주사 속도(sweep speed)로 전지1 및 전지2에 적용한다.
- [0190] 배터리 전지1은 4-분지 중합체(도 6)가 4.1볼트의 전압까지 안정함을 보여준다.
- [0191] 배터리 전지2는 중합체 P70(도 6)은 약 3.3~3.6볼트에서 작은 분해파를 가지고, 이어서 3.74 볼트에서 제1 분해 정점(degradation peak)을 가짐을 보여준다.

[0192] 실시예 2 - 중합체P70 이용

- [0193] LiV_3O_8 8.04g, 케첸 탄소 0.43g, 중합체 P70 325g 및 LiTFSI 0.90g과 아세토니트릴 27ml를 용매를 증발시킨 후, 자밀(jar mill)에서 24시간 동안 혼합시킨다. 그 결과는 도 7에 비교 GPC 곡선의 형태로 주어져 있다. 도 7은 열 처리를 지속하는 동안의 작용으로서, 중합체의 분자량에서의 변화를 보여준다. 이 그림은 80°C 에서 2시간

후, 3.55볼트에서 바나듐 산화물의 존재하에서, 중합체가 유의한 분해를 시작함을 보여준다. 이 분해는 중합체가 완전히 분해될 때까지 계속되고, 2주 이내에 최종적으로 도달한다.

[0194] 실시예 3 - 4-분지 중합체 이용

[0195] LiV_3O_8 8g, 케첸 탄소 0.42g, 4-분지 중합체 3.25g 및 LiTFSI 0.90g과 아세토니트릴 27ml를 자밀(jar mill)에서 24시간 동안 혼합시킨다.

[0196] 80℃에서 아세토니트릴을 증발시킨 후, 도 8에 나타낸, 입자의 혼합물에 대하여 실시하여진 측정은 실시예 2에 서와 같은 분해 조건에서, 신규한 중합체 4B의 분자량에서의 변화를 보여준다.

[0197] 이 중합체에 대하여 그림은 추출된 음극의 샘플은 80℃에서 2 시간 이상의 기간 동안 안정한 상태로 남아 있음을 보여준다. 그 후, 비록 추출된 물질의 분자량 및 다분산도가 안정한 상태로 있더라도, 추출의 정도에서의 감소가 관찰된다. 3일 이상 후, ERM-4B는 완전히 교차 결합되고 어떠한 분해의 징조도 보이지 않는다.

[0198] 그 다음, 교차 결합 반응과 관련된 부산물만 추출되고 GPC에 의해 분석된다.

[0199] 실시예 4 - 중합체 EG 2500 이용

[0200] LiV_3O_8 8g, 케첸 탄소 0.43g, 중합체 EG-2500 3.25g 및 LiTFSI 0.90g을 아세토니트릴 27ml과 자밀(jar mill)에 서 24시간 동안 혼합시킨다.

[0201] 80℃에서 아세토니트릴을 증발시킨 후, 실시하여 도 8에 나타낸 측정은 실시예 2 및 3에서와 같은 분해 조건에 서, 중합체 EG-2500의 분자량에서의 변화를 보여준다. 게다가 이 중합체에 대한 그림은 추출된 음극의 샘플은 80℃에서 2 시간 이상의 기간 동안 안정한 상태로 남아 있음을 보여준다. 그 후, 비록 추출된 물질의 분자량 및 다분산도가 안정한 상태로 있더라도, 추출의 정도에서의 감소가 관찰된다. 1일 이상 후, 중합체 EG-2500는 완전 히 교차 결합되고 어떠한 분해의 징조도 보이지 않는다.

[0202] 그 다음, 교차 결합 반응과 관련된 부산물만 추출되고 GPC에 의해 분석된다.

[0203] 실시예 5 - pH 7 미만인 LiV_3O_8 산화물을 이용한 중합체 P70

[0204] LiV_3O_8 8.04g 및 케첸 탄소 0.43g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이렇 게 얻어진 LiV_3O_8 -탄소 공분쇄물을 중합체 P70 3.25g 및 LiTFSI 0.904g과 혼합하고, 여기에 아세토니트릴 27ml 를 첨가하며; 이 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 용액이, 1/3은 쇠구슬이 차지하며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.

[0205] 닥터블레이드법을 사용하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. 전극은 24시간 동안 진공에서 건조된 다. 얻어진 전극은 45 μm 의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE/P70/LV0-P70이다.

[0206] 전지의 용량은 5 mAh이고, 배터리는 3.6볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지된다.

[0207] 용량은 25%(3.75 mAh)까지 떨어지고, 용량의 손실은 pH가 7 미만인 LiV_3O_8 의 용해와 직접적으로 연결된다.

[0208] 실시예 6 -pH 7인 LiV_3O_8 를 이용한 4-분지 중합체

[0209] LiV_3O_8 8.04g 및 케첸 탄소 0.43g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이 LiV_3O_8 -탄소 공분쇄물을 4-분지 중합체(Elexcel TA-210) 3.25g 및 LiTFSI 0.904g과 혼합하고, 여기에 아세토니 트릴 24.7ml를 첨가한다. 이렇게 얻어진 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물 용액이, 1/3은 쇠구슬이 차지하며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.

[0210] 닥터블레이드법을 통하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. 전극은 24시간 동안 진공에서

건조되고; 전극은 45 μ m의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE/4-분지/LVO-4-분지이다.

[0211] 전지의 용량은 5.5 mAh이고, 배터리는 3.6볼트의 정전위장치 모드내 80℃에서 2주 동안 유지된다.

[0212] 그 다음 측정된 용량은 5.2 mAh이다. 용량의 손실은 1%이고, 이것은 용량의 한계 오차이다. 이는 LiV₃O₈이 용해되지 않음을 보여준다.

[0213] 실시예 7 - LVO - EG를 이용한 EG

[0214] LiV₃O₈ 8.04g 및 케첸 탄소 0.43g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이 LiV₃O₈-탄소 공분쇄물을 중합체 EG 2500 3.25g 및 LiTFSI 0.904g과 혼합하고, 여기에 아세트니트릴 45ml를 첨가한다; 그리고 이 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물 용액으로, 1/3은 직경이 6.34mm인 쇠구슬로 이루어지며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.

[0215] 닥터블레이드법을 통하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. 얻어진 LVO-EG 전극은 24시간 동안 진공에서 건조된다. 전극은 45 μ m의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE-EG/-/LVO-EG이다.

[0216] 전지의 용량은 5.5 mAh이고, 배터리는 3.6볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지된다.

[0217] 그 후 용량은 25%(4.1mAh)까지 떨어졌다. 이 용량의 손실은 pH가 7 미만인 LiV₃O₈의 용해와 직접적으로 연결된다.

[0218] 실시예 8 - pH가 7 이상인 LiFePO₄를 이용한 P70

[0219] LiFePO₄ 8g 및 케첸 탄소 0.45g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이 LiFePO₄-탄소 공분쇄물을 중합체 P70 3.25g 및 LiTFSI 0.9g과 혼합하고, 여기에 아세트니트릴 45ml를 첨가한다. 이 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물 용액으로, 1/3은 직경이 6.34mm인 쇠구슬로 채워지며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.

[0220] 닥터블레이드법을 통하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. 얻어진 LiFePO₄-P70 전극은 24시간 동안 진공에서 건조된다. 전극은 45 μ m의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE-P70/-/LVO-P70이다.

[0221] 전지의 용량은 4.5 mAh이고, 배터리는 3.63볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지된다.

[0222] 그 후 용량은 27%(4.28mAh)까지 떨어졌다. 이 용량의 손실은 중합체 P70의 산화에 대한 불안정성과 직접적으로 연결된다.

[0223] 배터리가 4.00볼트의 정전위장치 모드내 80℃에서 2주 동안 유지될 때, 용량은 51%(2.2mAh)까지 떨어진다. 이 용량의 손실은 중합체 P70의 산화에 대한 불안정성과 직접적으로 연결된다.

[0224] 실시예 9 - pH가 7 이상인 LiFePO₄를 이용한 4-분지

[0225] LiFePO₄ 78g 및 케첸 탄소 0.45g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이 LiFePO₄-탄소 공분쇄물을 4-분지 중합체 3.25g 및 LiTFSI 0.9g과 혼합하고, 여기에 아세트니트릴 45ml를 첨가한다; 그리고 이 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물의 용액으로, 1/3은 직경이 6.34mm인 쇠구슬로 채워지며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.

[0226] 닥터블레이드법을 통하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. LiFePO₄-4B 전극은 24시간 동안 진공에서 건조된다. 전극은 45 μ m의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/ SPE-EG/-/LiFePO₄-4B

이다.

- [0227] 전지의 용량은 4.5 mAh이다. 배터리는 3.63볼트의 정전위장치 모드내 80℃에서 2주 동안 유지된다.
- [0228] 용량은 변하지 않은 채(4.5 mAh)로 남아있고, 용량의 유지는 4-분지 중합체의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0229] 배터리가 4.00볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지될 때, 용량의 손실은 1%(4.45mAh)이다. 이 용량의 손실은 중합체의 산화에 대한 불안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0230] 용량의 유지는 4-분지 중합체(4B)의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0231] 실시예 10 - pH가 7 이상인 LiFePO_4 를 이용한 4-분지
- [0232] LiFePO_4 78g 및 케첸 탄소 0.45g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 이 LiFePO_4 -탄소 공분쇄물을 중합체 EG-2500 3.25g 및 LiTFSI 0.9g과 혼합하고, 여기에 아세트니트릴 45ml를 첨가한다. 그리고 이 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물의 용액으로, 1/3은 직경이 6.34mm인 쇠구슬로 채워지며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.
- [0233] 닥터블레이드법을 이용하여, 용액을 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. LiFePO_4 -4B 전극은 24시간 동안 진공에서 건조된다. 전극은 45 μm 의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE-EG/-/ LiFePO_4 -4B이다.
- [0234] 전지의 용량은 4.5 mAh이고, 배터리는 3.63볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지된다.
- [0235] 용량은 변하지 않은 채(4.5 mAh)로 남아있다. 용량의 유지는 4-분지 중합체의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0236] 배터리가 4.00볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지될 때, 용량의 손실은 1%(4.45mAh)이다. 이 용량의 손실은 중합체의 산화에 대한 불안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0237] 용량의 유지는 4-분지 중합체의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0238] 실시예 11 - pH가 7 이상인 LiFePO_4 를 이용한 EG2500
- [0239] LiFePO_4 78g 및 케첸 탄소 0.45g을 메카노퓨전(mechanofusion)으로 45분 동안 건조 혼합(dry-mixed)한다. 얻어진 LiFePO_4 -탄소 공분쇄물을 중합체 EG-2500 3.25g 및 LiTFSI 0.9g과 혼합하고, 여기에 아세트니트릴 45ml를 첨가한다. 이렇게 얻어진 혼합물을 금속 용기 내로 넣고, 용기 부피의 1/3은 이 혼합물의 용액으로, 1/3은 직경이 6.34mm인 쇠구슬로 채워지며, 부피의 1/3은 비어있다. 코팅은 25℃에서 30분 동안, HEBM에 의해 얻어진다.
- [0240] 닥터블레이드법을 이용하여, 용액을 17 μm 두께의 알루미늄 집전 장치 위로 분산시킨다. LiFePO_4 -4B 전극은 24시간 동안 진공에서 건조되고, 전극은 45 μm 의 두께를 가진다. 전지 조립체는 하기와 같으며, 그것은 리튬/SPE-EG/-/ LiFePO_4 -중합체 4B이다.
- [0241] 전지의 용량은 4.5mAh이다. 배터리는 3.63볼트의 정전위장치 모드내, 80℃에서 2주 동안 유지된다.
- [0242] 용량은 변하지 않은 채(4.5 mAh)로 남아있으며, 용량의 유지는 4-분지 중합체의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0243] 배터리가 4.00볼트의 정전위장치 모드내 80℃에서 2주 동안 유지될 때, 용량의 손실은 1%(4.45mAh)이다. 이 용량의 손실은 중합체의 산화에 대한 불안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0244] 용량의 유지는 EG 중합체의 산화에 대한 안정성과 직접적으로 연결된다.
- [0245] 본 발명의 코팅된 입자는, 특히 포함된 배터리의 사용기간에 대하여 및 경제적 가치 때문에, 우수한 전기 화학

특성을 가짐을 증명한다.

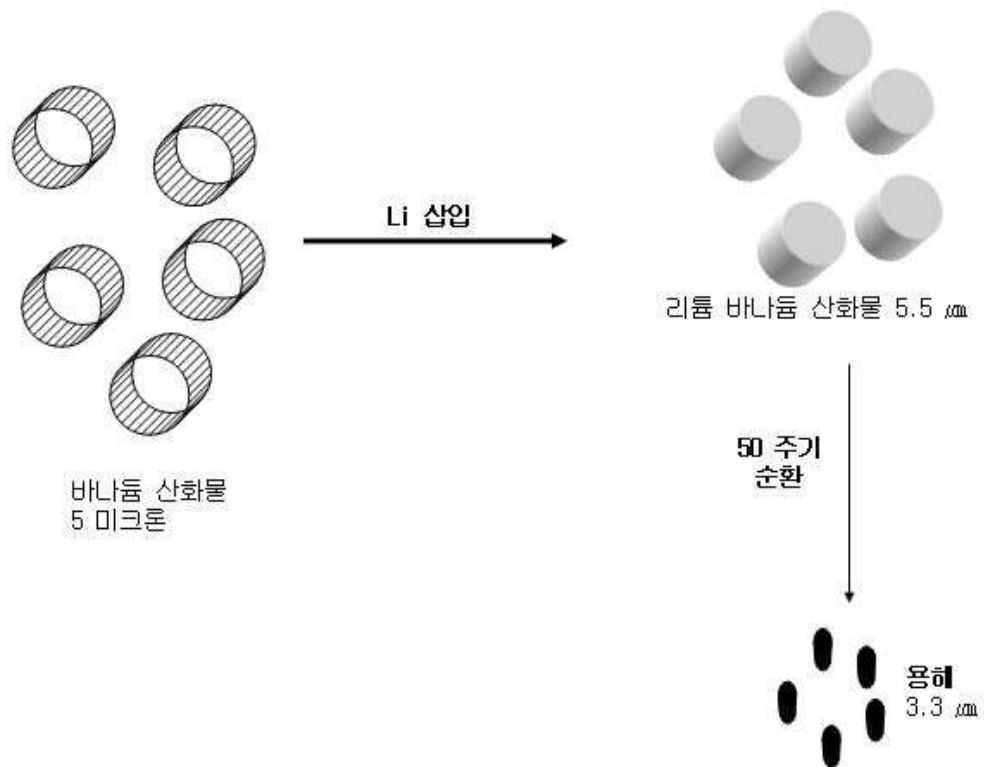
- [0246] 도 1은 화학식 LiV_3O_8 의 리튬 바나듐 산화물에 기초한 작고 코팅되지 않은 입자에 대하여 관찰된 용해 현상을 설명한다. 바나듐 산화물로의 Li의 삽입은 원래 평균 크기가 $5\mu\text{m}$ (D50)인 입자의 부피를 증가시키게 된다. 리튬화된 입자는 $5.5\mu\text{m}$ (D55)의 평균 크기를 갖고, 이것은 3 내지 4%의 크기 증가에 상당한다.
- [0247] 도 2는 리튬화된 바나듐 산화물에 기초한 크고 코팅되지 않은 입자의 용해 현상을 설명한다. 바나듐 산화물로의 Li의 삽입은 입자의 부피를 증가시키게 된다. 리튬화된 입자는 $33\mu\text{m}$ 의 평균 크기를 갖는다. 100 주기 후, 금속 산화물 입자는 $23\mu\text{m}$ 의 평균 크기를 갖는다.
- [0248] 도 4는 본 발명에 따른 전극의 거동을 보여주며, 금속 산화물 입자는 전극에서 바나듐의 용해 속도를 늦추는 안정한 중합체로 코팅되어 있다. 도 4에서 사용된 참조 번호는 18이 리튬, 20이 SPE, 22가 케첸 탄소, 24가 산화물을 코팅한 (4-분지 중합체)이고, 5는 산화물 핵이다.
- [0249] 비록 본 발명이 특정 실시예를 이용하여 기재되어 있지만, 다수의 변형 및 변경은 상기 실시예에 적용될 수 있으며, 본 발명은 일반적으로 본 발명의 원칙을 따르고 본 발명을 기초로 하는 활동 분야에서 알려지거나 형식적일 수 있고, 상기 언급된 필수적인 요소에 적용될 수 있는 본 기술의 임의의 변형을 포함하여, 본 발명의 상기 변경, 이용 또는 응용을 포함하는 것으로 지시되는 것으로 이해된다.

도면의 간단한 설명

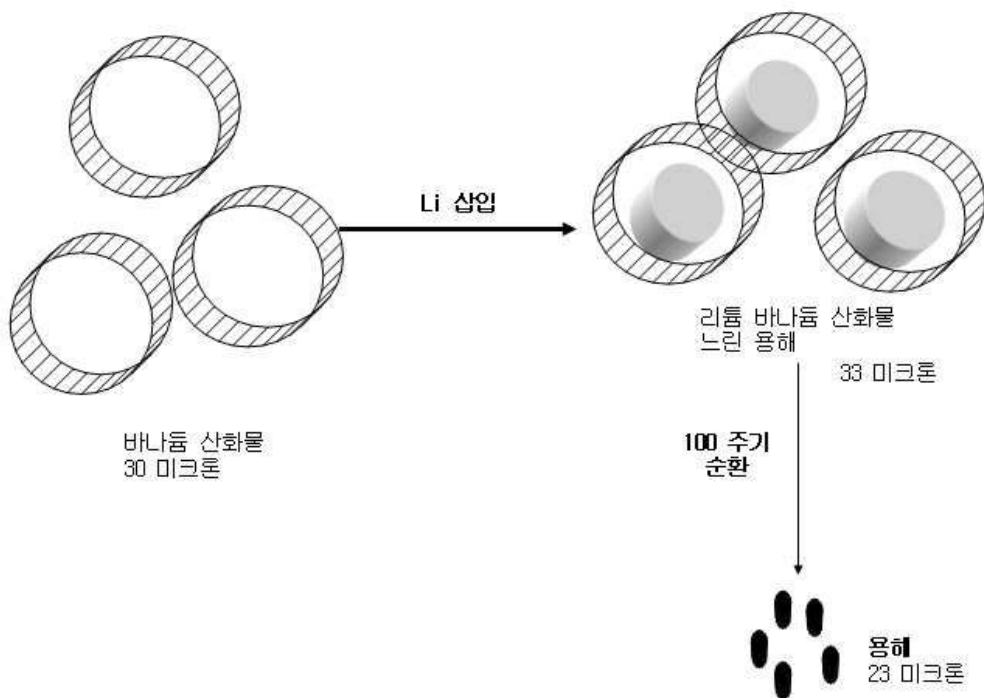
- [0168] 도 1은 화학식 LiV_3O_8 의 리튬 바나듐 산화물에 기초하는, 작고 코팅되지 않은 입자에 대해 관찰된 용해 현상을 설명한다.
- [0169] 도 2는 리튬 바나듐 산화물에 기초하는 코팅되지 않은 큰 입자의 용해 현상을 설명한다.
- [0170] 도 3은 고체 중합 리튬 배터리 종류의 전기 화학 시스템에서 산성 금속 산화물의 용해 동안, 수지상 결정(dendrite)의 형성의 일반적인 메커니즘을 설명한다.
- [0171] 도 4는 본 발명에 따른 전극의 작용을 보여주며, 여기에서 금속 산화물 입자는 전극에서 바나듐의 용해를 늦추는 안정한 중합체로 코팅되어 있다.
- [0172] 도 5는 금속 산화물 산화 전류를 검출하고 중합체의 작동 전압 한계를 정량화하는데 사용되는 장치를 설명한다.
- [0173] 도 6은 제1의 경우 분자량이 70000인 폴리에테르 중합체, 및 제2의 경우 4-분지 중합체로 각각 코팅된 LiV_3O_8 금속 산화물 입자의 안정성의 측정에 대한 결과를 곡선 형태로 보여준다.
- [0174] 도 7은 1일, 3일, 1주일 및 2주일 열 처리 동안 분자량 70000인 폴리에테르 중합체의 화학 안정성에서의 변화를 보여준다.
- [0175] 도 8은 평균 분자량이 10000이고 25°C 에서 점성이 3.5 Pa.sec이며, 열 처리 지속 3일 동안, 분자당 아크릴레이트 작용기의 수가 3임을 특징으로 하는 4-분지 마크로모노머인 중합체 ERM-4B의 화학 안정성에서의 변화를 보여주며, 다양한 곡선은 1일, 3일, 1주일 및 2주일 열 처리 동안 취해진 안전성 측정 및 교차 결합의 관찰에 대응한다.
- [0176] 도 9는 평균 분자량이 2500이고 분자당 아크릴기의 수가 1.5인 폴리옥시알킬렌 글리콜 아크릴레이트 과분지된 마크로모노머이고, 25°C 에서 점성이 0.3 Pa.sec인 상표명 Elexcel로 판매된 중합체 EG-2500의 화학 안정성에서의 변화를 보여주며, 다양한 곡선은 1일, 3일, 1주일 및 2주일 열 처리 동안 취해진 안전성 측정 및 또는 교차 결합의 관찰에 대응한다.

도면

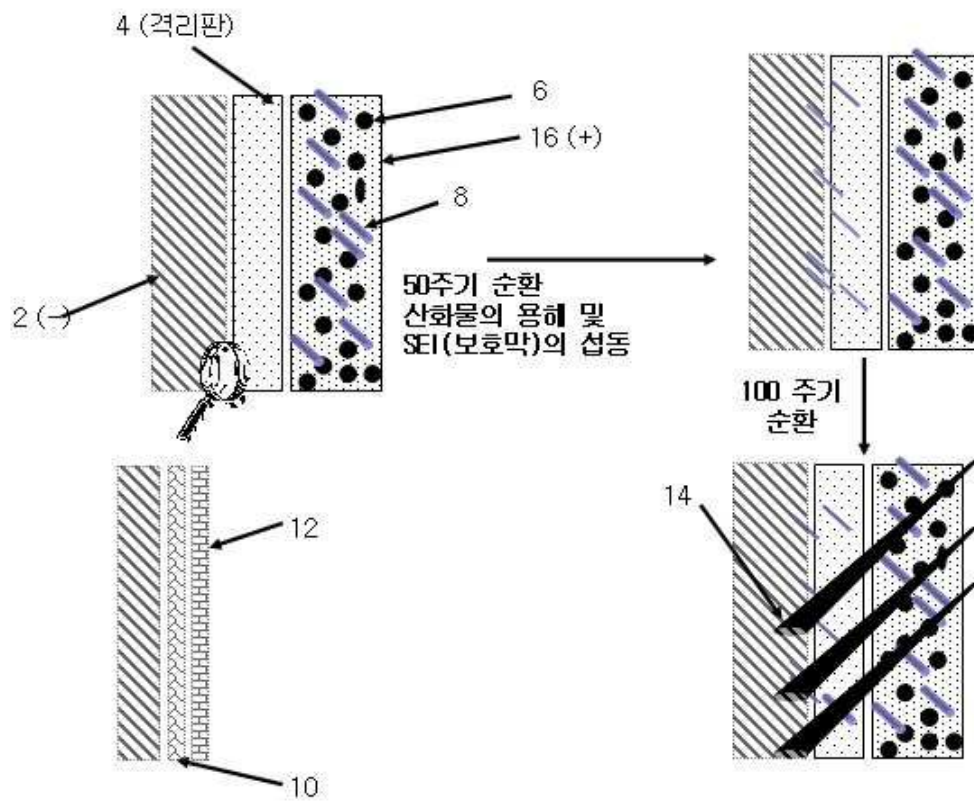
도면1



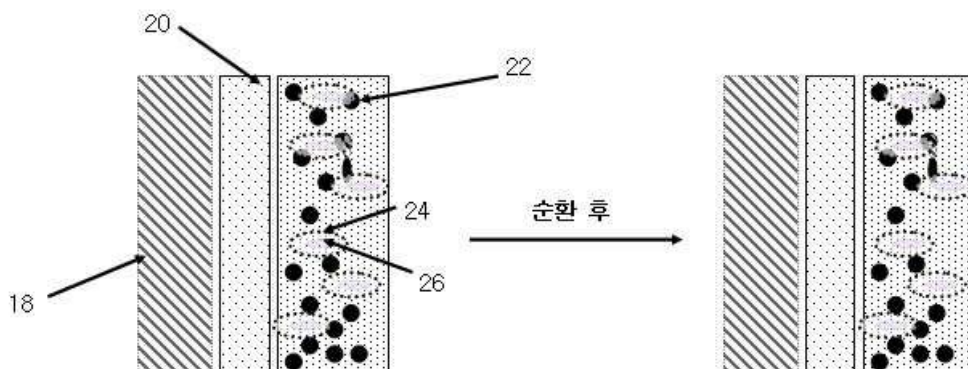
도면2



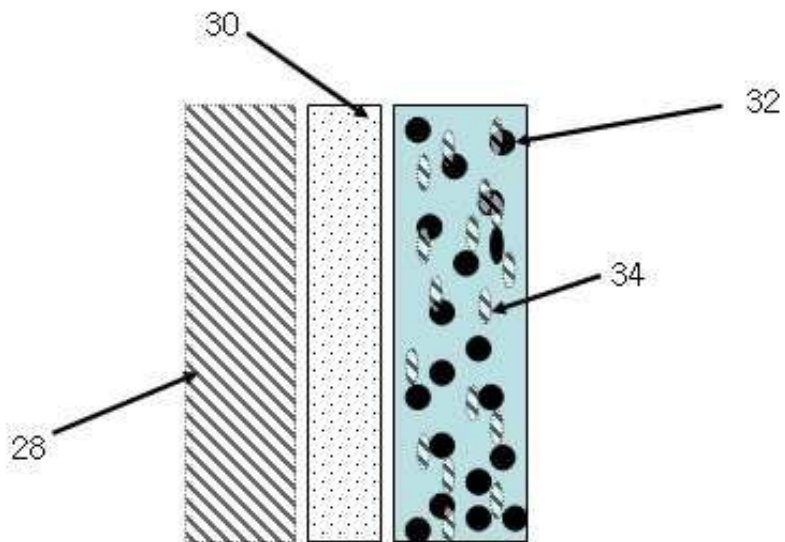
도면3



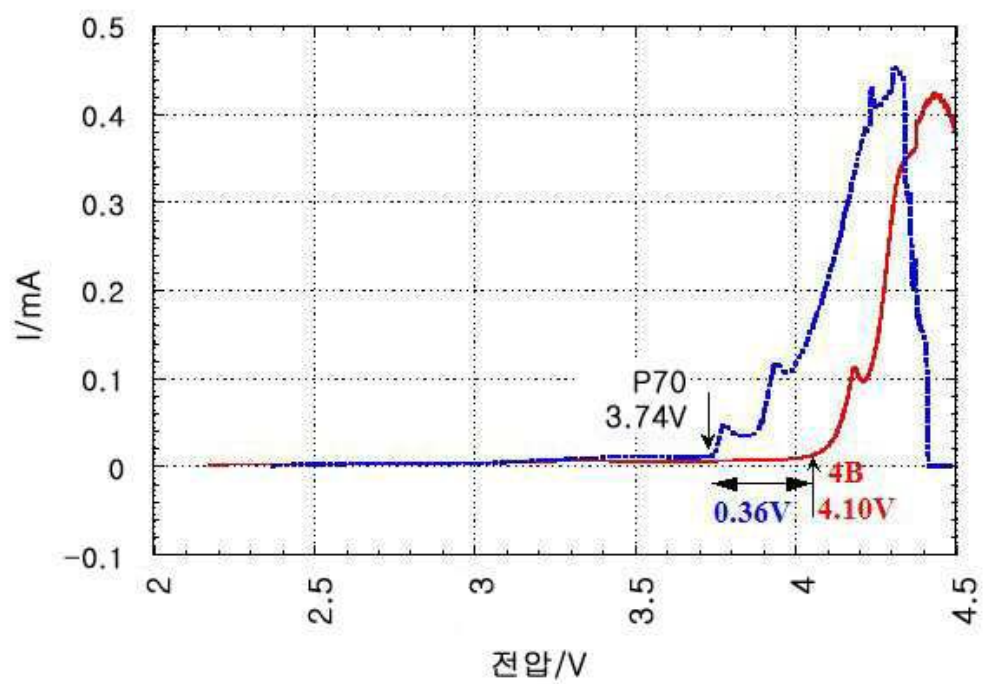
도면4



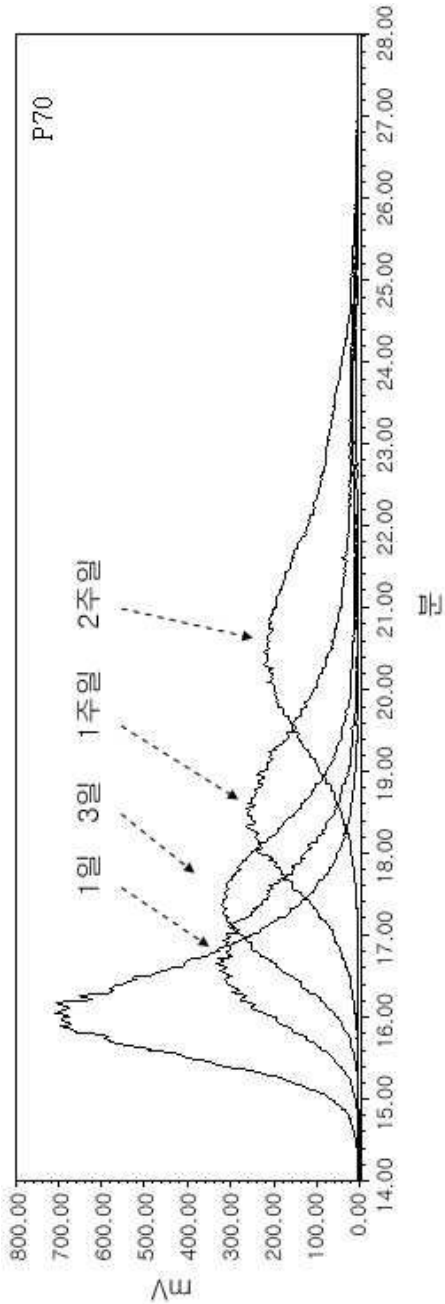
도면5



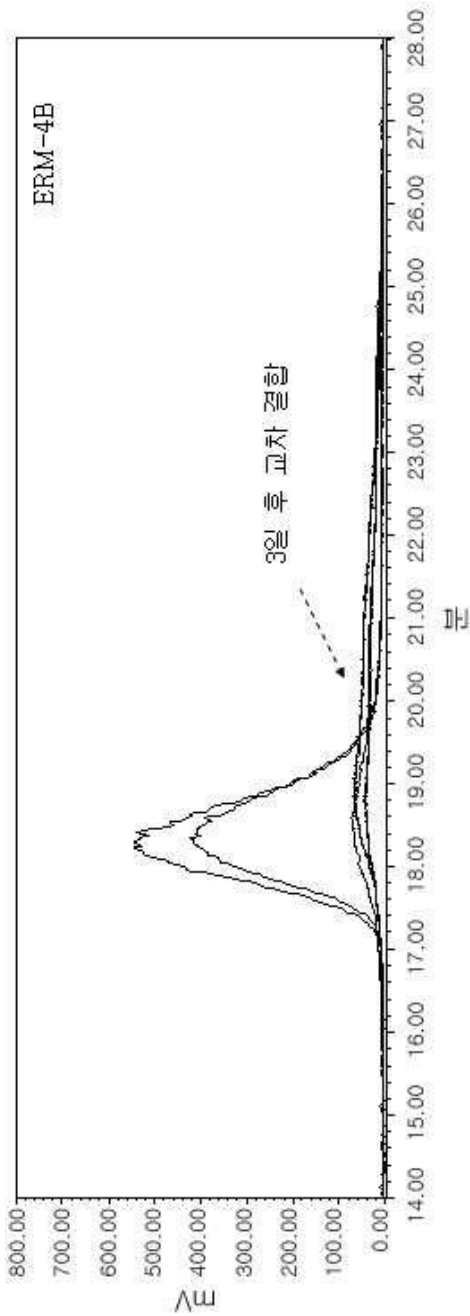
도면6



도면7



도면8



도면9

