(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0022619
(43) 공개일자 2024년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/20 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) *C08K 5/109* (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01) *C08K 5/435* (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/20 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7001770
(22) 출원일자(국제) 2022년06월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2022/050978
(87) 국제공개번호 WO 2022/261785
국제공개일자 2022년12월22일
(30) 우선권주장
3,122,820 2021년06월18일 캐나다(CA)

(71) 출원인
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
(72) 발명자
장, 주에웨이
캐나다, 지4떼 1베5 퀘벡, 쌩-뛰베르, 뤼 발모랄 1827
대글르, 쟝-크리스토프
캐나다, 지3베 1베7 퀘벡, 쌩-브뤼노-드-몽따르빌, 뤼 씨꼬 270
김지수
캐나다, 지4제 2엘8 퀘벡, 롱거일, 뤼 데 꼬르보 422
(74) 대리인
특허법인오리진

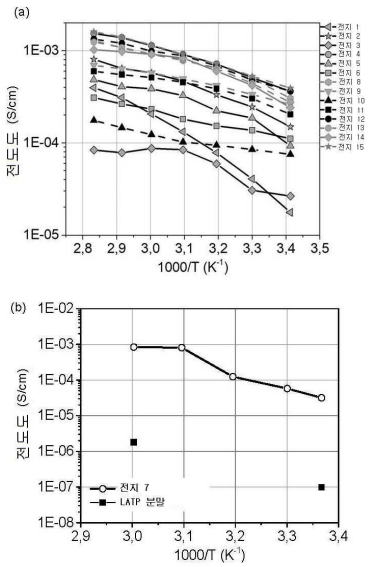
전체 청구항 수 : 총 69 항

(54) 발명의 명칭 **불화 아미드를 포함하는 복합 재료 및 전기화학적 전지에서의 그의 용도**

(57) 요 약

본 발명은, 무기 입자, 불화 아미드 화합물, 및 선택적으로 전해질 폴리머, 가소제 및/또는 염을 포함하는 복합 재료와, 상기 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 복합 재료를 포함하는 고체 전해질 및 전극 재료와 이들을 포함하는 전기화학적 전지 및 축전지에서의 이들의 용도가 기술된다.

대 표 도 - 도4



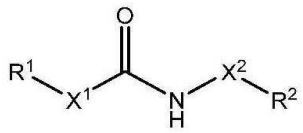
(52) CPC특허분류
C08K 3/32 (2013.01)
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/06 (2013.01)
C08K 5/109 (2013.01)
C08K 5/21 (2013.01)
C08K 5/435 (2013.01)
C08K 5/544 (2022.05)
C08L 101/12 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

무기 입자, 불화 화합물 및 임의선택적으로 폴리머를 포함하고, 상기 불화 화합물은 하기 화학식 I의 화합물인, 복합 재료:



화학식 I

여기에서:

R^1 및 R^2는, 독립적으로 각 발생에서, 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_6아릴 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}헤테로사이클로알킬 기 및 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}헤테로아릴 기로부터 선택되고;

X^1은 O 및 NH로부터 선택되거나 X^1은 부재이고;

X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되고, 여기에서 R^3 및 R^4는 독립적으로 각 발생에서 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기이거나 X^2는 부재이고;

여기에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4 중의 적어도 하나는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기임.

청구항 2

제1항에 있어서,

X^1은 부재이고 X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되는, 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

X^1은 O 및 NH로부터 선택되고 X^2는 부재인, 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

X^1 및 X^2는 부재인, 복합 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1은 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기인, 복합 재료.

청구항 6

제5항에 있어서,

R^1은 과불화(perfluorinated) 기인, 복합 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1은 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기인, 복합 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

R^2는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기인, 복합 재료.

청구항 9

제8항에 있어서,

R^2는 과불화 기인, 복합 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

R^2는 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기인, 복합 재료.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

R^2는 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기, 또는 임의선택적으로 치환된 C_{3-6}사이클로알킬 기, 또는 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}사이클로알킬 기인, 복합 재료.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 *N*-메틸트리플루오로아세트아미드(NMTFAm: *N*-methyltrifluoroacetamide), *N*-메틸펜타프로피온아미드(NMPPPAm: *N*-methylpentaproprionamide), *N*-사이클로펜틸트리플루오로아세트아미드(NCPTFAm: *N*-cylcopentyltrifluoroacetamide), *N*-트리플루오로메틸술포닐 트리플루오로아세트아미드(NTFMSTFAm: *N*-trifluoromethylsulfonyl trifluoroacetamide), *N*-트리메틸실릴 트리플루오로아세트아미드(NTMSTFAm: *N*-trimethylsilyl trifluoroacetamide) 및 비스트리플루오로아세트아미드(BTFAm: bistrifluoroacetamide)로부터 선택되는, 복합 재료.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 재료 중 화합물의 농도는 1 중량% 내지 90 중량%, 또는 1 중량% 내지 70 중량%, 또는 1 중량% 내지 50 중량%, 또는 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 5 중량% 내지 30 중량%, 또는 10 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 20 중량%의 범위 이내인, 복합 재료.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머가 존재하는, 복합 재료.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리머는 가교-결합된 비양성자성 폴리머인, 복합 재료.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 폴리머는 분지형 폴리머, 바람직하게는 다-분지형 폴리머인, 복합 재료.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는, 이온 전도성 단편 폴리에테르(polyether), 폴리티오에테르(polythioether), 폴리에스테르(polyester), 폴리티오에스테르(polythioester), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리티오카보네이트(polythiocarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리술폰이미드(polysulfonimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리술폰아미드(polysulfonamide), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 및 이온적으로 비-전도성인 단편 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene)으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머 단편, 또는 이들 중 2 이상의 코폴리머 또는 조합을 포함하는, 복합 재료.

청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는, 가교결합된 폴리머의 결정성을 감소시키기 위하여 적어도 2개의 상이한 반복 단위와의 블록 코폴리머를 포함하는 적어도 하나의 폴리머 단편을 포함하는, 복합 재료.

청구항 19

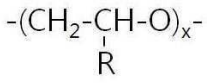
제18항에 있어서,

상기 폴리머 단편은, 가교결합에 앞서, 가교결합가능한 단위(unit)를 포함하는 가교결합가능한 단편(crosslinkable segment) 및 적어도 하나의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편(solvating segment)을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하는, 복합 재료.

청구항 20

제19항에 있어서,

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편은 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 호모폴리머 및 코폴리머로부터 선택되는, 복합 재료:



화학식 II

여기에서,

R은 H, C_1-C_{10}알킬 및 $-(CH_2-O-R_aR_b)$로부터 선택되고;

R_a는 $(CH_2-CH_2-O)_y$이고; 및

R_b는 C_1-C_{10}알킬 기임.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서,

가교결합가능한 단위는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알릴, 비닐, 하이드록사이드, 에폭시드, 알데히드, 카르복실산, 할로페닐, 할로벤질, 알킨, 아지드, 아민, 티올 및 이들 중의 임의의 조합으로부터 선택되는 관능 기를 포함하는, 복합 재료.

청구항 22

제14항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 복합 재료 중에 1 중량% 내지 80 중량%, 5 중량% 내지 70 중량%, 또는 10 중량% 내지 50 중량%, 또는 20 중량% 내지 40 중량%의 범위의 농도로 존재하는, 복합 재료.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자는, 비정질, 세라믹 또는 유리-세라믹 형의 무기 화합물, 예를 들어, 산화물(oxide), 황화물(sulfide) 또는 산황화물(oxysulfide)을 포함하는, 복합 재료.

청구항 24

제23항에 있어서,

비정질, 세라믹 또는 유리-세라믹 형의 무기 화합물은 산화물인, 복합 재료.

청구항 25

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자는, Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체(molecular sieves) 및 제올라이트(zeolites)(예를 들어, 알루미노실리케이트(aluminosilicate)의, 메조다공성 실리카(mesoporous silica)의), 황화물 세라믹(sulfide ceramics)($Li_7P_3S_{11}$와 같은), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 기타 세라믹, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 세라믹을 포함하는, 복합 재료.

청구항 26

제25항에 있어서,

세라믹은, Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미노실리케이트, 메조다공성 실리카), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 복합 재료.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자는, 구상 입자, 봉형 입자(rod), 침상 입자(needle), 나노튜브, 또는 이들의 조합 중의 하나의 형태인, 복합 재료.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자는 다음의 화학식의 화합물로부터 선택되는 화합물을 포함하는, 복합 재료:

$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$

여기에서 M은 Ti, Ge 또는 이들의 조합이고, $0 < z < 1$임.

청구항 29

제28항에 있어서,

z는 0.1 내지 0.9 또는 0.3 내지 0.7 또는 0.2 내지 0.4의 범위 이내인, 복합 재료.

청구항 30

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자는 다음의 화학식의 화합물들로부터 선택되는 화합물을 포함하는, 복합 재료:

$Li_{7-x}La_3Zr_2M^x_xO_{12}$ 및 $Li_{3y}La_{(2/3)-y}Ti_{1-y'}M^y_{y'}O_3$

여기에서:

M^x는 Al, Ga, Ta, Fe 및 Nb로부터 선택되고;

M^y는 Ba, B, Al, Si 및 Ta로부터 선택되고;

x는 $0 \leq x \leq 1$이 되도록 하고;

y는 $0 < y < 0.67$이 되도록 하고; 및

y'는 $0 \leq y' < 1$이 되도록 함.

청구항 31

제30항에 있어서,

x는 0 내지 0.5의 범위 이내이며, 바람직하게는 x는 0이고 M^x는 부재인, 복합 재료.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 입자 함량은 1 중량% 내지 95 중량%, 또는 5 중량% 내지 90 중량%, 또는 5 중량% 내지 80 중량%, 또는 5 중량% 내지 70 중량%, 또는 5 중량% 내지 60 중량%, 또는 5 중량% 내지 50 중량%, 또는 5 중량% 내지 40 중량%, 또는 5 중량% 내지 25 중량%, 또는 5 중량% 내지 15 중량%의 범위 이내인, 복합 재료.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머가 존재하고, 및 상기 복합 재료는 추가적으로 가소제를 포함하는, 복합 재료.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 가소제는, 액체 글리콜 디에테르(glycol diethers)(테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether)와 같은), 카보네이트 에스테르(carbonate esters), 이온성 액체 등으로부터 선택되는, 복합 재료.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서,

상기 가소제는, 복합 재료 중에 0.1 중량% 내지 50 중량%, 또는 10 중량% 내지 50 중량%, 또는 20 중량% 내지 40 중량%의 범위의 농도로 존재하는, 복합 재료.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,

염을 추가로 포함하는, 복합 재료.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 염은, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온, 바람직하게는 알칼리 금속(바람직하게는 Li)의 양이온, 및 음이온 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)(PF_6^-), 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)($TFSI^-$), 비스(플루오로술포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)(FSI^-), (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드((flurosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide)($(FSI)(TFSI)^-$), 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트(2-trifluoromethyl-4,5-dicyanoimidazolate)(TDI^-), 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(4,5-dicyano-1,2,3-triazolate)($DCTA^-$), 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl)imidure)($BETI^-$), 디플루오로포스페이트(difluorophosphate)(DFP^-), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)(BF_4^-), 비스(옥살라토)보레이트(bis(oxalato)borate)(BOB^-), 질산화물(NO_3^-), 염화물(Cl^-), 브롬화물(Br^-), 불화물(F^-), 과염소산(ClO_4^-), 헥사플루오로아르세네이트(hexafluoroarsenate)(AsF_6^-), 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethanesulfonate)($SO_3CF_3^-$)(Tf^-), 플루오로알킬포스페이트(fluoroalkylphosphate) [$PF_3(CF_2CF_3)_3^-$] (FAP^-), 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트(tetrakis(trifluoroacetoxy)borate) $[B(OCOCF_3)_4]^-$ ($TFAB^-$), 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-O,O')보레이트(bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate) $[B(C_6O_2)_2]^-$ (BBB^-), 디플루오로(옥살라토)보레이트(difluoro(oxalato)borate)($BF_2(C_2O_4)^-$)(FOB^-), 화학식 $BF_2O_4R_x^-$(여기에서 R_x = C_{2-4} 알킬)의 음이온 및 이들의 조합들 중의 하나에서 선택되는 음이온을 포함하는, 예를 들어 LiTFSI 또는 LiFSI인, 복합 재료.

청구항 38

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료의 층을 포함하는 고체 전해질.

청구항 39

음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하는 전기화학적 전지(electrochemical cell)로서, 상기 양극, 음극 및 전해질 중의 적어도 하나는 제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 40

음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하는 전기화학적 전지로서, 상기 고체 전해질은 제38항에 정의된 바와 같은, 전기화학적 전지.

청구항 41

음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하는 전기화학적 전지로서, 상기 고체 전해질은 제38항에 정의된 바와 같고, 상기 음극 및 양극 중 적어도 하나는 제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 42

제39항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극은, 임의선택적으로 전류수집기 상에, 양극 재료를 포함하고, 양극 재료는 전기화학적으로 활성인 양극 재료를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 43

제42항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 양극 재료는, 금속 인산염(metal phosphates), 리튬화 금속 인산염(lithiated metal phosphates), 금속 산화물(metal oxides) 및 리튬화 금속 산화물(lithiated metal oxides)로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 44

제42항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 양극 재료는 $LiM'PO_4$ (여기에서 M'는 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM"O_2$ (여기에서 M"는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합임)(NMC, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$(x+y+z=1)와 같은), $Li(NiM''')O_2$(여기에서 M'''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 셀레늄 또는 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화 리튬, 흑연과 같은 탄소 기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드(polyimide), 폴리(2,2,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트(PTMA: poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate)), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트($PTCLi_4$: tetra-lithium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 무수물(NTCDA: naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride), π-공액화 디카르복실레이트(π-conjugated dicarboxylates) 및 안트라퀴논(anthraquinone)과 같은), 또는 서로에 대해 적합한 경우 이들 재료들 중의 2 이상의 조합인, 전기화학적 전지.

청구항 45

제42항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 양극 재료는 임의선택적으로 코팅된(예를 들어 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2이상의 조합으로) 입자의 형태인, 전기화학적 전지.

청구항 46

제42항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 재료는, 예를 들어, 카본 블랙(예를 들어, Ketjenblack™ 또는 Super P™), 아세틸렌 블랙(예를 들어, Shawinigan black 및 Denka™ black), 흑연(graphite), 그래핀(graphene), 탄소 섬유 또는 나노섬유(예를 들어, 기상 성장 탄소 섬유(VGCFs: vapor grown carbon fibers)), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNT: single-walled carbon nanotubes), 다중-벽 탄소 나노튜브(MWNT: multi-walled carbon nanotubes)) 또는 금속 분말 중의 적어도 하나를 포함하는, 전기적으로 전도성인 재료를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 47

제42항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 재료는 결합제를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 48

제47항에 있어서,

결합제는 제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 폴리머이거나, 또는 임의선택적으로 CMC(카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose))와 같은 첨가제를 포함하여, 고무-형 결합제(SBR(스티렌-부타디엔 고무), NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무)와 같은) 또는 불화 폴리머-형 결합제(PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 및 이들의 조합과 같은)로부터 선택되는 결합제인, 전기화학적 전지.

청구항 49

제42항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 재료는 염, 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자, 또는 기타 적합한 활물질(예를 들어, 황)을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 50

제42항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 재료는 제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 51

제39항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서,

음극은 전기화학적으로 활성인 음극 재료를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 52

제51항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 음극 재료는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 금속 필름을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 53

제52항에 있어서,

금속 필름은 1000 ppm 미만(또는 0.1 질량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 54

제52항에 있어서,

금속 필름은, 리튬과, 리튬 이외의 알칼리 금속(Na, K, Rb 및 Cs와 같은), 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr 및 Ba와 같은), 희토류 금속(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu와 같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)로부터 선택되는 원소의 합금을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 55

제54항에 있어서,

합금은 적어도 75 중량%의 리튬 또는 85 중량% 내지 99.9 중량%의 리튬을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 56

제51항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 음극 재료는, 금속간 화합물(예를 들어, SnSb, TiSnSb, Cu_2Sb, AlSb, $FeSb_2$, $FeSn_2$ 및 $CoSn_2$), 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 인화물, 금속 인산염(예를 들어, $LiTi_2(PO_4)_3$), 금속 할로겐화물(예를 들어, 금속 불화물), 금속 황화물, 금속 산황화물, 탄소(예를 들어, 흑연, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 박리된 흑연(exfoliated graphite) 및 비정질 탄소), 규소(Si), 실리콘-탄소 복합체(Si-C), 규소 산화물(SiO_x), 규소 산화물-탄소 복합체(SiO_x-C), 주석(Sn), 주석-탄소 복합체(Sn-C), 주석 산화물(SnO_x), 주석 산화물-탄소 복합체(SnO_x-C) 및 적합한 경우 이들의 조합을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 57

제56항에 있어서,

금속 산화물은, 화학식 M''''_bO_c(여기에서 M''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합이고; b 및 c가 c:b 비율이 2 내지 3의 범위 이내가 되도록 하는 수임)(예를 들어, MoO_3, MoO_2, MoS_2, V_2O_5 및 $TiNb_2O_7$), 스피넬 산화물(spinel oxides)(예를 들어, $NiCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$ 및 $CoFe_2O_4$) 및 LiM'''''O(여기에서 M'''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합임)(예를 들어, 티탄산리튬(lithium titanate)($Li_4Ti_5O_{12}$와 같은) 또는 리튬 몰리브덴 산화물(lithium molybdenum oxide: $Li_2Mo_4O_{13}$와 같은))의 화합물로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 58

제56항 또는 제57항에 있어서,

전기화학적으로 활성인 음극 재료는 임의선택적으로 코팅된(예를 들어 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2 이상의 조합으로) 입자의 형태인, 전기화학적 전지.

청구항 59

제58항에 있어서,

음극 재료는, 예를 들어 카본 블랙(예를 들어, Ketjenblack™ 또는 Super P™), 아세틸렌 블랙(예를 들어, Shawinigan black 및 Denka™ black), 흑연, 그래핀, 탄소 섬유 또는 나노섬유(예를 들어, 기상 성장 탄소 섬유(VGCFs: vapor grown carbon fibers)), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNT: single-walled carbon nanotubes), 다중-벽 탄소 나노튜브(MWNT: multi-walled carbon nanotubes)) 또는 금속 분말들 중의 적어도 하나를 포함하는, 전기적으로 전도성인 재료를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 60

제58항 또는 제59항에 있어서,

음극 재료는 결합제를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 61

제60항에 있어서,

결합제는 제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 폴리머이거나, 또는 임의선택적으로 CMC(카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose))와 같은 첨가제를 포함하여, 고무-형 결합제(SBR(스티렌-부타디엔 고무), NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무)와 같은) 또는 불화 폴리머-형 결합제(PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 및 이들의 조합과 같은)로부터 선택되는 결합제인, 전기화학적 전지.

청구항 62

제58항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 재료는 염, 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자, 또는 다른 적합한(compatible) 활물질을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 63

제58항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 재료는 제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 64

제39항 내지 제63항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 전기화학적 축전지(electrochemical accumulator).

청구항 65

제64항에 있어서,

상기 전기화학적 축전지는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리인, 전기화학적 축전지.

청구항 66

모바일 기기, 예를 들어, 휴대폰, 카메라, 태블릿 또는 랩톱에서, 전기차 또는 하이브리드차에서, 또는 재생가능 에너지 저장장치에서의, 제64항 또는 제65항에 따른 전기화학적 축전지의 용도.

청구항 67

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 복합 재료의 제조 방법으로서, 무기 입자, 불화 화합물, 및 임의선택적으로 폴리머를 혼합하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 68

제67항에 있어서,

상기 혼합 단계는 폴리머 및 임의선택적으로 가교화제를 포함하는, 제조 방법.

청구항 69

제68항에 있어서,

상기 혼합 단계는 가교화제를 포함하고, 상기 제조 방법은 폴리머 가교결합 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련출원**

[0002] 본 출원은, 적용가능한 법 하에, 2021년 06월 18일 출원된 캐나다 출원 No. 3,122,820의 우선권을 주장하며, 그 내용은 모든 목적을 위해서 그 전체가 참조로서 통합된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본원은 유기 첨가제를 포함하는 폴리머-세라믹 복합 전해질, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 리튬-이온 전도성 폴리머 전해질(lithium ion-conducting polymer electrolytes)은 보다 더 안전하고 더 적당한 가격의 제조 공정을 개발할 수 있도록 하며, 이러한 제조 공정은 큰 구성 방식의 전-고체-상태 배터리를 위해 쉽게 규모 확대된다(예를 들어, 미국 특허 6,903,174호 참조). 그러나, 낮은 이온 전도도는 상온에서의 적용을 제한하고 기존의 리튬-이온 배터리와 비교하여 상대적으로 낮은 충전/방전 속도의 결과를 가져온다.

[0006] 반면에, 고체 무기 전해질은, 고체 무기 전해질이 액체 전해질에 필적하는 보다 높은 리튬 이온 전도도를 제공하기 때문에, 고체-상태 배터리를 위한 유망한 후보이다. 게다가, 무기 전해질의 독특한 이온 전도 특성은 리튬 금속 계면에서 보다 낮은 농도 분극을 가능하게 하여, 고속 배터리 충전 및 방전을 가능하게 한다. 고밀도화된 질량상(densified mass phase)에서의 높은 이온 전도도에도 불구하고, 세라믹 고체 전해질을 사용하는 완전 전지는 세라믹 입자의 입자 경계에서 그리고 활성 재료 입자, 탄소 첨가제 및 고체 전해질의 혼합물로 만들어지는 복합 전극의 입자들 간에서의 상당한 계면 저항으로 인하여 전기화학적 성능이 불량하게 되는 문제점이 있다. Li^+ 이온 전도가 입자-대-입자 모드로 실행되어야 하기 때문에, 입자들 간의 공극의 존재와 마찬가지로 고체 전해질 입자들의 불량한 분포로 전기화학적 성능이 제한된다.

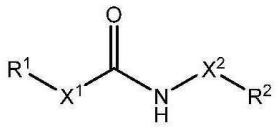
[0007] 폴리머 및 고체 전해질 입자를 포함하는 다양한 복합형 전해질에 대한 최근의 리뷰가 S. Tang과 그의 동료들(*Adv. Energy Mater.*, 2021, 11, 2000802 (1 내지 29페이지))에 의해 발표되었다. 이온 전도도를 개선하기 위해, 다양한 유기 용매(카보네이트 에스테르(carbonate esters)) 및 기타 가소제(1-프로펜-1,3-술톤(1-propene-1,3-sultone), 글리세린(glycerine), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether) 또는 헥사플루오로프로필렌(HFP: hexafluoropropylene))가 복합체에 첨가될 수 있다. 그러나, 이들은, 예를 들어, 과량으로 존재하는 경우, 기계적 강도를 감소시킬 수 있다. 전기화학적 불안정성 문제는 또한 이러한 복합 전해질에 대해, 특히 전해질 층과 리튬 금속 전극과 같은 전극들 중의 하나의 전극 사이의 계면에서 또한 직면할 수 있다. 실제로, Tang과 그의 동료들에 따르면, 복합 전해질에서 달성된 진전에도 불구하고, 이들 전해질들은 여전히 이온 전도도, 전기화학적 안정성 및 계면 상호작용의 측면에서 여전히 다양한 도전에 직면하고 있다.

[0008] Zhu와 그의 동료들은 또한 최근 고체 무기-유기 복합 전해질의 이온 전도도 및 계면 적합성을 증가시키기 위해서 사용될 수 있는 몇 가지 전략을 기술하였다(*Energy Storage Materials*, 2021, 36, 291-308 참조). 이온 전도도를 증가시키기 위한 전략에는 무기 입자 함량의 조정, 입자 크기 및 형태 최적화, 무기 입자의 배향, 무기 입자의 표면의 개질(예를 들어, 폴리도파민(polydopamine), 실란(silanes) 등으로의) 또는 작은 분자(숙시노니트릴(succinonitrile), TEGDME 등과 같은)의 형태의 가소제와 같은 첨가제의 첨가가 포함된다. 고체 복합 전해질의 계면 적합성을 개선하기 위해 기술된 전략에는 대칭 또는 비대칭적 다층 구성, 폴리머(폴리카프로락톤(polycaprolactone)과 같은)와 무기 입자 사이의 상호작용, 2가지의 상이한 폴리머(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO: poly(ethylene oxide))와 붕소화 폴리(에틸렌 글리콜)(BPEG: boronized poly(ethylene glycol)))와 입자의 혼합물 등이 포함된다.

[0009] 따라서 위에서 언급되는 양태들 중의 적어도 하나를 개선하면서, 일반적으로 이와 관련된 이점을 갖는 고체 전해질의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

[0010] 제1의 양태에 따르면, 본 기술은 무기 입자, 불화 화합물 및 임의선택적으로 폴리머를 포함하고, 불화 화합물이 화학식 I의 화합물인 복합 재료에 관한 것이다:



화학식 I

[0011]

[0012] 여기에서:

[0013] R^1 및 R^2는 독립적으로 각 발생에서 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_6아릴 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}헤테로사이클로알킬 기 및 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0014] X^1은 O 및 NH로부터 선택되거나 X^1은 부재이고;

[0015] X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되고, 여기에서 R^3 및 R^4는 독립적으로 각 발생에서 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기이거나 X^2는 부재이고;

[0016] 여기에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4 중의 적어도 하나는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기임.

[0017] 일 구현예에 따르면, X^1은 부재이고 X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되거나, X^1은 O 및 NH로부터 선택되고 X^2는 부재이거나, X^1 및 X^2 둘 모두 부재이다.

[0018] 다른 구현예에 따르면, R^1은 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기이고, 예를 들어, R^1은 과불화 기일 수 있다. 하

나의 구현예에서, R^1은 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기이다.

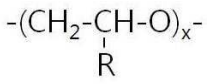
[0019] 일부 구현예에서, R^2는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기이고, 예를 들어, R^2는 과불화 기일 수 있다. 하나의 구현예에 따르면, R^2는 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기이다. 달리, R^2는 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기 또는 임의선택적으로 치환된 C_{3-6}사이클로알킬 기 또는 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}사이클로알킬 기이다.

[0020] 일부 구현예에서, 불화 화합물은 *N*-메틸트리플루오로아세트아미드(NMTFAm: *N*-methyltrifluoroacetamide), *N*-메틸펜타프로피온아미드(NMPPPAm: *N*-methylpentaproprionamide), *N*-사이클로펜틸트리플루오로아세트아미드(NCPTFAm: *N*-cylcopentyltrifluoroacetamide), *N*-트리플루오로메틸술포닐 트리플루오로아세트아미드(NTFMSTFAm: *N*-trifluoromethylsulfonyl trifluoroacetamide), *N*-트리메틸실릴 트리플루오로아세트아미드(NTMSTFAm: *N*-trimethylsilyl trifluoroacetamide) 및 비스트리플루오로아세트아미드(BTFAm: bistrifluoroacetamide)로부터 선택된다.

[0021] 일 구현예에서, 복합 재료 중의 화합물의 농도는 1중량% 내지 90중량% 또는 1중량% 내지 70중량% 또는 1중량% 내지 50중량% 또는 1중량% 내지 40중량% 또는 5중량% 내지 30중량% 또는 10중량% 내지 25중량% 또는 15중량% 내지 20중량%의 범위 이내이다.

[0022] 다른 구현예에서, 폴리머가 존재하고 가교-결합된 비양성자성 폴리머 및/또는 분지형 폴리머, 바람직하게는 다-분지형 폴리머일 수 있다. 하나의 구현예에 따르면, 폴리머에는 이온 전도성 단편 폴리에테르(polyether), 폴리티오에테르(polythioether), 폴리에스테르(polyester), 폴리티오에스테르(polythioester), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리티오카보네이트(polythiocarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리술폰이미드(polysulfonimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리술폰아미드(polysulfonamide), 폴리포스파젠(polyphosphazene)으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머 단편 및 이온적으로 비-전도성인 단편 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 이들 중 2 이상의 코폴리머 또는 조합이 포함된다.

[0023] 다른 구현예에 따르면, 폴리머에는 가교결합된 폴리머의 결정성을 감소시키기 위하여 적어도 2개의 상이한 반복 단위와의 블록 코폴리머를 포함하는 적어도 하나의 폴리머 단편이 포함되며, 예를 들어, 폴리머 단편은, 가교결합에 앞서, 가교결합가능한 단위를 포함하는 가교결합가능한 단편 및 적어도 하나의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편을 포함하는 블록 코폴리머를 포함한다. 하나의 예에 따르면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편은 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 호모폴리머 및 코폴리머로부터 선택된다:



화학식 II

[0024]

[0025] 여기에서,

[0026] R은 H, C_1-C_{10}알킬 및 $-(CH_2-O-R_aR_b)$로부터 선택되고;

[0027] R_a는 $(CH_2-CH_2-O)_y$이고; 그리고

[0028] R_b는 C_1-C_{10}알킬 기임.

[0029] 일 구현예에서, 가교결합가능한 단위에는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알릴, 비닐, 하이드록사이드, 에폭시드, 알데히드, 카르복실산, 할로페닐, 할로벤질, 알킨, 아지드, 아민, 티올 및 이들 중의 임의의 조합으로부터 선택되는 관능 기가 포함된다.

[0030] 일부 구현예에서, 폴리머는 복합 재료 중에 1중량% 내지 80중량%, 5중량% 내지 70중량% 또는 10중량% 내지 50중량% 또는 20중량% 내지 40중량%의 범위의 농도로 존재한다.

[0031] 다른 구현예에 따르면, 무기 입자에는 비정질, 세라믹 또는 유리-세라믹 형의 무기 화합물, 예를 들어, 산화물

(oxide), 황화물(sulfide) 또는 산황화물(oxysulfide)이 포함된다. 바람직하게는, 비정질, 세라믹 또는 유리-세라믹 형의 무기 화합물은 산화물이다. 다른 구현예에서, 무기 입자에는 Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체(molecular sieves) 및 제올라이트(zeolites)(예를 들어, 알루미노실리케이트(aluminosilicate), 메조다공성 실리카(mesoporous silica)), 황화물 세라믹(sulfide ceramics)($Li_7P_3S_{11}$)와 같은), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 기타 세라믹과 마찬가지로 이들의 조합들로부터 선택되는 세라믹이 포함된다. 바람직하게는, 세라믹은 Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미노실리케이트, 메조다공성 실리카), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0032] 일 구현예에 따르면, 무기 입자는 구상 입자, 봉형 입자, 침상 입자, 나노튜브형 입자 또는 이들의 조합들 중의 하나의 형태이다.

[0033] 일 구현예에 따르면, 무기 입자는 화학식 $Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$의 화합물로부터 선택되는 화합물을 포함하며, 여기에서 M은 Ti, Ge 또는 이들의 조합이고, $0 < z < 1$이고, 예를 들어, 여기에서 z는 0.1 내지 0.9 또는 0.3 내지 0.7 또는 0.2 내지 0.4의 범위 이내일 수 있다.

[0034] 다른 구현예에서, 무기 입자는 화학식 $Li_{7-x}La_3Zr_2M^x_xO_{12}$ 및 $Li_{3y}La_{(2/3)-y}Ti_{1-y'}M^y_{y'}O_3$의 화합물로부터 선택되는 화합물을 포함하고 여기에서 M^x는 Al, Ga, Ta, Fe 및 Nb로부터 선택되고; M^y는 Ba, B, Al, Si 및 Ta로부터 선택되고; x는 $0 \leq x \leq 1$이 되도록 하고; y는 $0 < y < 0.67$이 되도록 하고; 그리고 y'는 $0 \leq y' < 1$이 되도록 한다. 예를 들어, x는 0 내지 0.5의 범위 이내가 될 수 있거나 x는 0이고 M^x는 부재이다.

[0035] 일 구현예에 따르면, 무기 입자 함량은 1중량% 내지 95중량% 또는 5중량% 내지 90중량% 또는 5중량% 내지 80중량% 또는 5중량% 내지 70중량% 또는 5중량% 내지 60중량% 또는 5중량% 내지 50중량% 또는 5중량% 내지 40중량% 또는 5중량% 내지 25중량% 또는 5중량% 내지 15중량%의 범위 이내이다.

[0036] 다른 구현예에 따르면, 복합 재료는 폴리머 및 추가적으로 가소제를 포함한다. 예를 들어, 가소제는 액체 글리콜 디에테르(glycol diethers)(테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether)), 카보네이트 에스테르(carbonate esters), 이온성 액체 등으로부터 선택될 수 있다. 하나의 구현예에서, 가소제는 복합 재료 중에 0.1중량% 내지 50중량 또는 10중량% 내지 50중량% 또는 20중량% 내지 40중량%의 범위의 농도로 존재할 수 있다.

[0037] 다른 구현예에 따르면, 복합 재료는 염을 추가로 포함한다. 예를 들어, 염은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 알칼리 금속(바람직하게는 Li)의 양이온 및 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)(PF_6^-), 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)($TFSI^-$), 비스(플루오로술포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)(FSI^-), (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드((flurosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide)((FSI)(TFSI)$^-$), 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트(2-trifluoromethyl-4,5-dicyanoimidazolate)(TDI^-), 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(4,5-dicyano-1,2,3-triazolate)($DCTA^-$), 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl)imidure)($BETI^-$), 디플루오로포스페이트(difluorophosphate)(DFP^-), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)(BF_4^-), 비스(옥살라토)보레이트(bis(oxalato)borate)(BOB^-), 질산화물(NO_3^-), 염화물(Cl^-), 브롬화물(Br^-), 불화물(F^-), 과염소산(ClO_4^-), 헥사플루오로아르세네이트(hexafluoroarsenate)(AsF_6^-), 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethanesulfonate)($SO_3CF_3^-$)(Tf^-), 플루오로알킬포스페이트(fluoroalkylphosphate) [$PF_3(CF_2CF_3)_3^-$] (FAP^-), 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트(tetrakis(trifluoroacetoxy)borate) [$B(OCOCF_3)_4$]$^-$ ($TFAB^-$

), 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-O,O')보레이트(bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate) $[B(C_6O_2)_2]^-$ (BBB^-), 디플루오로(옥살라토)보레이트(difluoro(oxalato)borate)($BF_2(C_2O_4)^-$)(FOB^-), 화학식 $BF_2O_4R_x^-$(여기에서 R_x = C_{2-4} 알킬)의 음이온 및 이들의 조합들 중의 하나, 예를 들어 LiTFSI 또는 LiFSI로부터 선택되는 음이온을 포함할 수 있다.

[0038] 제2의 양태에 따르면, 본 문헌은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료의 층을 포함하는 고체 전해질에 관한 것이다.

[0039] 제3의 양태에 따르면, 본 기술은 음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것이며, 여기에서 양극, 음극 및 전해질들 중의 적어도 하나는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 포함한다. 하나의 구현예에 따르면, 전기화학적 전지는 음극, 양극 및 고체 전해질을 포함하며, 여기에서 고체 전해질이 본 명세서에서 정의되는 바와 같다. 다른 구현예에 따르면, 고체 전해질이 본 명세서에서 정의되는 바와 같고 음극 및 양극들 중의 적어도 하나가 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 포함한다.

[0040] 일 구현예에 따르면, 양극이 임의선택적으로 전류수집기 상의 양극 재료를 포함하고, 여기에서 양극 재료가 전기화학적으로 활성인 양극 재료를 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 양극 재료는 금속 인산염(metal phosphates), 리튬화 금속 인산염(lithiated metal phosphates), 금속 산화물(metal oxides) 및 리튬화 금속 산화물(lithiated metal oxides)로부터 선택된다. 또 다른 구현예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 양극 재료는 $LiM'PO_4$ 여기에서 M'는 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임, LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$ 여기에서 M''는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합임(NMC, x+y+z = 1로 $LiMn_xCo_yNi_zO_2$와 같은), $Li(NiM''')O_2$(여기에서 M'''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 셀레늄 또는 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화 리튬, 흑연과 같은 탄소 기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드(polyimide), 폴리(2,2,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트(PTMA: poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate)), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi4: tetra-lithium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 무수물(NTCDA: naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride), π-공액화 디카르복실레이트(π-conjugated dicarboxylates) 및 안트라퀴논(anthraquinone)과 같은) 또는 서로에 대해 적합한 경우 이들 재료들 중의 2 이상의 조합이다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 양극 재료는 임의선택적으로 코팅된(예를 들어 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2이상의 조합으로) 입자의 형태이다.

[0042] 다른 구현예에 따르면, 양극 재료는, 예를 들어, 카본 블랙(예를 들어, Ketjenblack™ 또는 Super P™), 아세틸렌 블랙(예를 들어, Shawinigan black 및 Denka™ black), 흑연, 그래핀, 탄소 섬유 또는 나노섬유(예를 들어, 기상 성장 탄소 섬유(VGCFs: vapor grown carbon fibers)), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNT: single-walled carbon nanotubes), 다중-벽 탄소 나노튜브(MWNT: multi-walled carbon nanotubes)) 또는 금속 분말들 중의 적어도 하나를 포함하는 전기적으로 전도성인 재료를 추가로 포함한다.

[0043] 일부 구현예에서, 양극 재료는 결합제를 추가로 포함하고, 예를 들어, 결합제는 위에서 정의되는 바와 같은 폴리머이거나, 임의선택적으로 CMC(카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose))와 같은 첨가제를 포함하여, 고무-형 결합제(SBR(스티렌-부타디엔 고무), NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무)와 같은) 또는 불화 폴리머-형 결합제(PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 및 이들의 조합과 같은)로부터 선택되는 결합제를 추가로 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 양극 재료는 염, 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자 또는 기타 적합한 활물질(예를 들어, 황)을 추가로 포함하고/하거나 양극 재료는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 추가로 포함한다.

[0044] 다른 구현예에서, 전기화학적 전지의 음극은 전기화학적으로 활성인 음극 재료를 포함한다.

[0045] 일 구현예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 음극 재료는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 금속 필름을 포함한다. 예를 들어, 금속 필름은 1000 ppm 미만(또는 0.1질량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬을 포함한다. 달리(alternatively), 금속 필름은 리튬 이외의 알칼리 금속(Na, K, Rb 및 Cs와 같은), 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr 및 Ba와 같은), 희토류 금속(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu와

같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)로부터 선택되는 원소와 리튬의 합금을 포함하고, 합금은 바람직하게는 적어도 75중량%의 리튬 또는 85중량% 내지 99.9중량%의 리튬을 포함한다.

[0046] 다른 구현예에서, 음극 전기화학적으로 활성인 재료는 금속간 화합물(예를 들어, SnSb, TiSnSb, Cu_2Sb, AlSb, $FeSb_2$, $FeSn_2$ 및 $CoSn_2$), 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 인화물, 금속 인산염(예를 들어, $LiTi_2(PO_4)_3$), 금속 할로겐화물(예를 들어, 금속 불화물), 금속 황화물, 금속 산황화물, 탄소(예를 들어, 흑연, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 박리된 흑연(exfoliated graphite) 및 비정질 탄소), 규소(Si), 실리콘-탄소 복합체(Si-C), 규소 산화물(SiO_x), 규소 산화물-탄소 복합체(SiO_x-C), 주석(Sn), 주석-탄소 복합체(Sn-C), 주석 산화물(SnO_x), 주석 산화물-탄소 복합체(SnO_x-C) 및 적합한 경우, 이들의 조합으로부터 선택된다. 예를 들어, 금속 산화물은 화학식 M''''_bO_c(여기에서 M''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합이고; b 및 c가 c:b 비율이 2 내지 3의 범위 이내가 되도록 하는 수임)(예를 들어, MoO_3, MoO_2, MoS_2, V_2O_5 및 $TiNb_2O_7$), 스피넬 산화물(spinel oxides: 예를 들어, $NiCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$ 및 $CoFe_2O_4$) 및 $LiM'''''O$(여기에서 M'''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합임)(예를 들어, 티탄산리튬(lithium titanate: $Li_4Ti_5O_{12}$와 같은) 또는 리튬 몰리브덴 산화물(lithium molybdenum oxide: $Li_2Mo_4O_{13}$와 같은))의 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0047] 일부 구현예에서, 전기화학적으로 활성인 음극 재료는 임의선택적으로 코팅된(예를 들어 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2이상의 조합으로) 입자의 형태이다.

[0048] 일 구현예에서, 음극 재료는, 예를 들어, 카본 블랙(예를 들어, Ketjenblack™ 또는 Super P™), 아세틸렌 블랙(예를 들어, Shawinigan black 및 Denka™ black), 흑연, 그래핀, 탄소 섬유 또는 나노섬유(예를 들어, 기상 성장 탄소 섬유(VGCFs: vapor grown carbon fibers)), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNT: single-walled carbon nanotubes), 다중-벽 탄소 나노튜브(MWNT: multi-walled carbon nanotubes)) 또는 금속 분말들 중의 적어도 하나를 포함하는 전기적으로 전도성인 재료를 추가로 포함한다.

[0049] 다른 구현예에서, 음극 재료는 결합제를 추가로 포함하며, 예를 들어, 결합제는 위에서 정의되는 바와 같거나, 임의선택적으로 CMC(카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose))와 같은 첨가제를 포함하여, 고무-형 결합제(SBR(스티렌-부타디엔 고무), NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무)와 같은) 또는 불화 폴리머-형 결합제(PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 및 이들의 조합과 같은)로부터 선택되는 결합제를 추가로 포함한다.

[0050] 또 다른 구현예에 따르면, 음극 재료는 염, 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자 또는 다른 적합한 활물질 및/또는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 추가로 포함한다.

[0051] 제4의 양태에 따르면, 본 기술은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 전기화학적 축전지(electrochemical accumulator)에 관한 것이다. 하나의 구현예에 따르면, 전기화학적 축전지는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리이다.

[0052] 제5의 양태에 따르면, 본 문헌은 모바일 기기, 예를 들어, 휴대폰, 카메라, 태블릿 또는 랩톱에서, 전기차 또는 하이브리드차에서 또는 재생가능 에너지 저장장치에서 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학적 축전지의 용도에 관한 것이다.

[0053] 마지막 양태에 따르면, 본 기술은 또한 무기 입자, 불화 화합물 및 임의선택적으로 폴리머를 혼합하는 단계를 포함하는, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 하나의 구현예에 따르면, 혼합 단계는 폴리머 및 임의선택적으로 가교화제를 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 혼합 단계는 폴리머 및 가교화제를 포함하며, 방법은 폴리머 가교결합 단계를 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 하기들에 대한 적외선 분광분석 결과를 나타내고 있다: (a) LATP; (b) NMTFAm; (c) DAEDAm; (d) NMTFAm/LATP 혼합물; 및 (e) DAEDAm/LATP 혼합물.

도 2는 하기들의 고체-상태의 NMR 결과를 나타내고 있다: (a) 1H NMTFAm과 NMTFAm/LATP의 혼합물; (b) 6Li LATP; (c) 6Li NMTFAm/LATP 혼합물.

도 3은 실시예 1 (d)에서 제조된 막의 영률을 나타내고 있다.

도 4는 LATP 분말에 비하여 (a)에 전지 1 내지 전지 6 및 전지 8 내지 전지 15에 대한; 그리고 (b)에 전지 7에 대한 온도의 함수로서의 이온 전도도 결과를 나타내고 있다.

도 5는 C/3 내지 5C의 범위의 전류 밀도에서 사이클링한 전지 4에 대한 시간의 함수로서의 전위를 나타내고 있다.

도 6은 3.5 V 내지 5 V의 범위의 전압에서 실행된 전지 4에 대한 전기화학적 안정성 결과를 나타내고 있다.

도 7은 실시예 3 (e)에 따른 사이클의 수의 함수로서의 NMC/Li 전지의 용량 및 쿨롱 효율을 나타내고 있다.

도 8은 실시예 3 (e) (ii)에 따른 사이클의 수의 함수로서의 LFP/Li 전지의 C/6에서의 정전류 충전 및 방전 곡선을 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

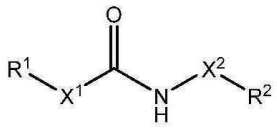
[0055] 여기에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들 및 표현들은 본 발명의 기술 분야에서 당업자가 이해하는 일반적인 정의와 동일하다. 이에 불구하고 사용된 용어 및 표현 중 일부의 정의가 다음에 제공된다.

[0056] 본 명세서에서 용어 "약"이 사용되는 경우, 이는 대략적으로, 그 가까이에 및 주변을 의미한다. 용어 "약"이 수치 값과 관련하여 사용되는 경우, 예를 들어 이는 그의 공칭 값의 10%의 편차로 수치 값을 상하로 변경한다. 이러한 용어는 또한, 예를 들어, 측정 기구의 실험적 오차 또는 일 값의 반올림을 고려할 수도 있다.

[0057] 일정 범위의 값이 본원에서 언급되는 경우, 범위의 하한 및 상한은, 달리 표시되지 않는 한, 항상 정의 내에 포함된다.

[0058] 여기에서 기술되는 화학 구조는 당해 분야의 관례에 따라 도시된다. 또한, 탄소 원자와 같은 원자가 불완전한 원자가를 포함하는 것으로 나타나는 경우, 원자가가 명시적으로 도시되지 않는 경우에서 조차도 원자가가 하나 이상의 수소 원자에 의해 충족되는 것으로 가정될 수 있다.

[0059] 본 출원은 무기 입자, 불화 아미드 및 임의선택적으로 폴리머를 포함하는 복합 재료를 제시한다. 바람직하게는, 불화 아미드는 화학식 I의 화합물이다:



[0060] 화학식 I

[0061] 여기에서:

[0062] R^1 및 R^2는 독립적으로 각 발생에서 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기, 임의선택적으로 치환된 C_6아릴 기, 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}헤테로사이클로알킬 기 및 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}헤테로아릴 기로부터 선택되고;

[0063] X^1은 O 및 NH로부터 선택되거나 또는 X^1은 부재이고;

[0064] X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되고, 여기에서 R^3 및 R^4는 독립적으로 각 발생에서 임의선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기이거나 X^2는 부재이고;

[0065] 여기에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4 중의 적어도 하나는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기임.

[0066] 화학식 I의 화합물의 일부 예들은 화합물을 포함하며, 여기서:

[0067] - X^1은 부재이고, X^2는 C(O), $S(O)_2$ 및 $Si(R^3R^4)$로부터 선택되거나;

[0068] - X^1은 O 및 NH로부터 선택되고, X^2는 부재이거나; 또는

[0069] - X^1 및 X^2 는 부재이다.

[0070] 일부 예에 따르면, R^1은 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기이고, 예를 들어, R^1은 과불화 기일 수 있다. 이 기는 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기이다.

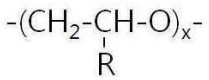
[0071] R^2기는 하나 이상의 불소 원자로 치환된 기일 수 있고, 예를 들어, 과불화 기일 수 있다. 이 기는 선형 또는 분지형 C_{1-8}알킬 기 또는 선형 또는 분지형 C_{1-4}알킬 기 또는 C_{1-2}알킬 기일 수 있다. 달리, R^2는 임의선택적으로 치환된 C_{3-8}사이클로알킬 기 또는 임의선택적으로 치환된 C_{3-6}사이클로알킬 기 또는 임의선택적으로 치환된 C_{5-6}사이클로알킬 기일 수 있다.

[0072] 불화 화합물의 비제한적 예들은 화합물 *N*-메틸트리플루오로아세트아미드(NMTFAm: *N*-methyltrifluoroacetamide), *N*-메틸펜타프로피온아미드(NMPPPAm: *N*-methylpentaproprionamide), *N*-사이클로펜틸트리플루오로아세트아미드(NCPTFAm: *N*-cylcopentyltrifluoroacetamide), *N*-트리플루오로메틸술포닐 트리플루오로아세트아미드(NTFMSTFAm: *N*-trifluoromethylsulfonyl trifluoroacetamide), *N*-트리메틸실릴 트리플루오로아세트아미드(NTMSTFAm: *N*-trimethylsilyl trifluoroacetamide) 및 비스트리플루오로아세트아미드(BTFAm: bistrifluoroacetamide)를 포함한다.

[0073] 복합 재료 중의 화합물의 농도는 예를 들어 1 중량% 내지 90 중량%, 또는 1 중량% 내지 70 중량%, 또는 1 중량% 내지 50 중량%, 또는 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 5 중량% 내지 30 중량%, 또는 10 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 20 중량%의 범위 이내이다.

[0074] 복합 재료에 존재할 때 폴리머는, 이온 전도성 단편 폴리에테르(polyether), 폴리티오에테르(polythioether), 폴리에스테르(polyester), 폴리티오에스테르(polythioester), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리티오카보네이트(polythiocarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리술폰이미드(polysulfonimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리술폰아미드(polysulfonamide), 폴리포스파젠(polyphosphazene)으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머 단편, 및 이온적으로 비-전도성인 단편 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 이들 중 2 이상의 코폴리머 또는 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머 단편을 포함할 수 있다. 이 코폴리머는 랜덤 코폴리머(random copolymer), 통계적 코폴리머(statistical copolymer), 교대 코폴리머(alternating copolymer), 블록 코폴리머(block copolymer) 등일 수 있다.

[0075] 폴리머는 바람직하게는 가교결합된 비양성자성 폴리머 및/또는 분지형 폴리며, 바람직하게는 다-분지형 폴리머(별형 배열, 빗형 배열, 등)이다. 예를 들어, 폴리머는 가교결합된 폴리머의 결정성을 감소시키기 위하여 적어도 2개의 상이한 반복 단위와의 블록 코폴리머를 포함하는 적어도 하나의 폴리머 단편이 포함한다. 예를 들어, 폴리머 단편은, 가교결합에 앞서, 적어도 하나의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편을 포함하는 블록 코폴리머 및 가교결합가능한 단위를 포함하는 가교결합가능한 단편을 포함한다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 용매화 단편의 일 예는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 호모폴리머 및 코폴리머로부터 선택된다:



[0076] 화학식 II

[0077] 여기에서,

[0078] R은 H, C_1-C_{10}알킬 및 $-(CH_2-O-R_aR_b)$로부터 선택되고;

[0079] R_a는 $(CH_2-CH_2-O)_y$이고; 그리고

[0080] R_b는 C_1-C_{10}알킬 기임.

[0081] 가교결합가능한 단위의 비제한적 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알릴, 비닐, 하이드록사이드, 에폭시드, 알데히드, 카르복실산, 할로페닐, 할로벤질, 알킨, 아지드, 아민, 티올 및 이들 중의 임의의 조합으로부터 선택되는 관능 기를 포함한다.

[0082] 복합 재료 중 폴리머 농도는 일반적으로 1 중량% 내지 80 중량%, 5 중량% 내지 70 중량% 또는 10 중량% 내지 50 중량% 또는 20 중량% 내지 40 중량%의 범위 이내일 수 있다.

[0083] 무기 입자는 바람직하게는 비정질, 세라믹 또는 유리-세라믹 형의 무기 화합물, 예를 들어, 산화물(oxide), 황화물(sulfide) 또는 산황화물(oxysulfide), 바람직하게는 산화물(oxide)의 무기 화합물을 포함한다. 무기 화합물은 이온 전도성이거나 또는 비이온전도성일 수 있으며, 바람직하게는 이온 전도성이다.

[0084] 무기 입자의 비제한적 예는 화합물 또는 세라믹, Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체(molecular sieves) 및 제올라이트(zeolites)(예를 들어, 알루미노실리케이트(aluminosilicate)의, 메조다공성 실리카(mesoporous silica)의), 황화물 세라믹(sulfide ceramics)($Li_7P_3S_{11}$와 같은), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 다른 세라믹, 및 이들의 조합들을 포함하며, 바람직하게는, Al_2O_3, $Mg_2B_2O_5$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $xMgO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$, TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ti_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3, CeO_2, B_2O_3, B_2O, $SrBi_4Ti_4O_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3, $BaTiO_3$, γ-$LiAlO_2$, 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미노실리케이트, 메조다공성 실리카), 유리 세라믹(예를 들어 LIPON 등) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 무기 화합물은 바람직하게는 입자 형태이며, 입자는 다양한 형태, 예를 들어 구상 입자, 봉형 입자, 침상 입자, 나노튜브형 입자 또는 이들의 조합들 중의 하나의 형태이다.

[0085] 예를 들어, 무기 입자는 화학식 $Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$의 화합물로부터 선택되는 화합물을 포함하며, 여기에서 M은 Ti, Ge 또는 이들의 조합이고, $0 < z < 1$이고, 예를 들어, 여기에서 z는 0.1 내지 0.9 또는 0.3 내지 0.7 또는 0.4 내지 0.6 또는 0.2 내지 0.5 또는 0.2 내지 0.4의 범위 이내일 수 있다.

[0086] 다른 예에 따르면, 무기 입자는 화학식 $Li_{7-x}La_3Zr_2M^x_xO_{12}$ 및 $Li_{3y}La_{(2/3)-y}Ti_{1-y'}M^y_{y'}O_3$의 화합물로부터 선택되는 화합물을 포함하고, 여기에서 M^x는 Al, Ga, Ta, Fe 및 Nb로부터 선택되고; M^y는 Ba, B, Al, Si 및 Ta로부터 선택되고; x는 $0 \leq x \leq 1$이 되도록 하고; y는 $0 < y < 0.67$이 되도록 하고; 그리고 y'는 $0 \leq y' < 1$이 되도록 하며, 바람직하게는 x는 0 내지 0.5의 범위 이내이거나, 또는 x는 0이고 M^x는 부재이고, 바람직하게는 y'는 0 내지 0.5의 범위 이내이거나, 또는 y'는 0이고 M^y는 부재이다.

[0087] 복합 재료의 무기 입자의 함량은 1 중량% 내지 95 중량% 또는 5 중량% 내지 90 중량% 또는 5 중량% 내지 80 중량% 또는 5 중량% 내지 70 중량% 또는 5 중량% 내지 60 중량% 또는 5 중량% 내지 50 중량% 또는 5 중량% 내지 40 중량% 또는 5 중량% 내지 25 중량% 또는 5 중량% 내지 15 중량%의 범위 이내일 수 있다.

[0088] 일부 예에 따르면, 복합 재료는 폴리머 및 가소제를 포함한다. 가소제의 비제한적 예는 액체 글리콜 디에테르형(테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether)), 카보네이트 에스테르(carbonate esters), 이온성 액체 등을 포함한다. 복합 재료에 가소제가 존재하는 경우, 그 농도는 0.1 중량% 내지 50 중량% 또는 10 중량% 내지 50 중량% 또는 20 중량% 내지 40 중량%의 범위내 일 수 있다.

[0089] 바람직한 예에 따르면, 복합 재료는 리튬 염, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 알칼리 금속(바람직하게는 Li)의 양이온 및 음이온을 추가로 포함한다. 음이온의 비제한적 예는 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)(PF_6^-), 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)($TFSI^-$), 비스(플루오로술포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)(FSI^-), (플루오로술포닐)(트리플루오로메탄술포닐)이미드((flurosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide)((FSI)(TFSI)$^-$), 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트(2-trifluoromethyl-4,5-dicyanoimidazolate)(TDI^-), 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(4,5-dicyano-

1,2,3-triazolate)(DCTA$^-$), 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl)imidure)(BETI$^-$), 디플루오로포스페이트(difluorophosphate)(DFP$^-$), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)(BF_4^-), 비스(옥살라토)보레이트(bis(oxalato)borate)(BOB$^-$), 질산화물(NO_3^-), 염화물(Cl^-), 브롬화물(Br^-), 불화물(F^-), 과염소산(ClO_4^-), 헥사플루오로아르세네이트(hexafluoroarsenate)(AsF_6^-), 트리플루오로메탄술포네이트(trifluoromethanesulfonate)($SO_3CF_3^-$)(Tf^-), 플루오로알킬포스페이트(fluoroalkylphosphate) [$PF_3(CF_2CF_3)_3^-$](FAP$^-$), 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트(tetrakis(trifluoroacetoxy)borate) [$B(OCOCF_3)_4$]$^-$ (TFAB$^-$), 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-O,O')보레이트(bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate) [$B(C_6O_2)_2$]$^-$ (BBB$^-$), 디플루오로(옥살라토)보레이트(difluoro(oxalato)borate)($BF_2(C_2O_4)^-$)(FOB$^-$), 화학식 $BF_2O_4R_x^-$(여기에서 R_x = C_{2-4} 알킬)의 음이온 및 이들의 조합들 중의 하나, 예를 들어 LiTFSI 또는 LiFSI로부터 선택되는 음이온을 포함한다.

[0090] 본 발명의 복합 재료는 무기 입자, 불화 화합물, 및 선택적으로 폴리머 및 여기서 기술된 바와 같은 다른 선택적 요소들을 혼합하는 적어도 하나의 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되었다. 따라서, 상기 방법의 혼합 단계는 폴리머와 선택적으로 가교결합제를 포함할 수 있다. 그러한 방법의 혼합 단계는 다음으로 가교결합 단계가 이어질 수 있다.

[0091] 복합 재료는 고체 전해질 층 또는 전극 재료의 조성에 내포될 수 있다.

[0092] 예를 들어, 전해질은 고체 층 내에 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 복합 재료를 포함한다. 이 층은, 임의의 순서로, 무기 입자, 전해질 폴리머 또는 그의 전구체, 불화 아미드 및 임의선택적으로 용매, 가소제 및/또는 염을 혼합하고, 그 혼합물을 지지체 상에 코팅함으로써 형성될 수 있다. 지지체는 일시적인 것(스테인레스 강, 폴리프로필렌 등의 지지체와 같은)일 수 있고 전기화학적 전지의 나머지와 조립되기 이전에 제거될 수 있다. 지지체는 또한 전극 재료의 표면이 될 수 있고, 이는 사전에 제조될 수 있다.

[0093] 폴리머 전구체가 사용되는 경우, 코팅 층은 개시제의 존재 중에서, 예를 들어, 열처리, 조사(UV, 마이크로파, 감마선, X-선, 전자 빔과 같은) 또는 이들 둘의 조합에 의해 폴리머를 중합 또는 가교결합되도록 처리된다. 용매가 존재하는 경우, 재료는 바람직하게는, 예를 들어, 가교결합 또는 전기화학적 전지의 다른 요소와 조립되기 이전에 건조된다.

[0094] 본 복합 재료는 전기화학적 전지에, 전해질, 양극 또는 음극들 중의 적어도 하나에, 바람직하게는 전해질 층에 존재한다.

[0095] 양극 재료는 일반적으로 전기화학적으로 활성인 재료를 포함하고 자가-지지형이거나 전류수집기 상에 적용될 수 있다. 전기화학적으로 활성인 양극 재료는 다른 것들 중 금속 인산염(metal phosphates), 리튬화 금속 인산염(lithiated metal phosphates), 금속 산화물(metal oxides) 및 리튬화 금속 산화물(lithiated metal oxides)로부터 선택될 수 있다.

[0096] 전기화학적으로 활성인 양극 재료의 예는, $LiM'PO_4$ (여기에서 M'는 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8, V_2O_5F, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$ (여기에서 M''는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합임(NMC, x+y+z = 1로 $LiMn_xCo_yNi_zO_2$와 같은)), $Li(NiM''')O_2$ (여기에서 M'''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 셀레늄 또는 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화 리튬, 흑연과 같은 탄소 기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드(polyimide), 폴리(2,2,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트(PTMA: poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate)), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트($PTCLi_4$: tetra-lithium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 무수물(NTCDA: naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA: perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride), π-공액화 디카르복실레이트(π-conjugated dicarboxylates) 및 안트라퀴논(anthraquinone)과 같은) 또는 서로 적합한 경우 이들 재료들 중의 2 이상의 조합을 포함한다.

[0097] 전기화학적으로 활성인 양극 재료는 바람직하게는 임의선택적으로 코팅된(예를 들어 폴리머, 세라믹, 탄소 또는

이들 중의 2 이상의 조합으로) 입자의 형태이다.

[0098] 전극 재료는 또한, 예를 들어, 카본 블랙(예를 들어, Ketjenblack™ 또는 Super P™), 아세틸렌 블랙(예를 들어, Shawinigan black 및 Denka™ black), 흑연, 그래핀, 탄소 섬유 또는 나노섬유(예를 들어, 기상 성장 탄소 섬유(VGCFs)), 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNT), 다중-벽 탄소 나노튜브(MWNT)) 또는 금속 분말 중의 적어도 하나를 포함하는 전기적으로 전도성인 재료를 추가로 포함할 수 있다.

[0099] 전극 재료는 확산을 위한 지지체가 고체 전해질 층의 표면 또는 전류수집기가 될 수 있다는 것을 제외하고는, 전해질 층과 동일한 방식으로 제조될 수 있다.

[0100] 양극 재료가 복합 재료를 포함하지 않는 경우, 양극 재료는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학적으로 활성인 재료, 결합제 및 임의선택적으로 전기적으로 전도성인 재료 및/또는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 염을 포함할 수 있다.

[0101] 전극 재료 결합제의 비제한적 예는 복합 재료와 관련하여 위에서 기술된 폴리머를 포함하나, 또한 고무-형 결합제(SBR(스티렌-부타디엔 고무), NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 고무), ACM(아크릴레이트 고무)와 같은) 또는 불화 폴리머-형 결합제(PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 및 이들의 조합과 같은)를 포함한다. 고무 결합제와 같은 일부 결합제는 또한 CMC(카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose)와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[0102] 세라믹 또는 유리와 같은 무기 입자, 또는 다른 적합한 활성 물질(예를 들어 황)과 같은 다른 첨가제가 또한 양극 재료 중에 존재할 수 있다.

[0103] 음극은 금속 필름으로부터 형성될 수 있는, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 전기화학적으로 활성인 음극 재료를 포함한다. 일 예에 따르면, 금속 필름은 1000 ppm 미만(또는 0.1질량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬으로 이루어진다. 달리, 금속 필름은 리튬 이외의 알칼리 금속(Na, K, Rb 및 Cs와 같은), 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr 및 Ba와 같은), 희토류 금속(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu와 같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)로부터 선택되는 원소와 리튬의 합금을 포함한다. 합금은 적어도 75 중량%의 리튬, 또는 85 중량% 내지 99.9 중량%의 리튬을 포함한다.

[0104] 음극 전기화학적으로 활성인 재료는 금속간 화합물(예를 들어, SnSb, TiSnSb, Cu_2Sb, AlSb, $FeSb_2$, $FeSn_2$ 및 $CoSn_2$), 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 인화물, 금속 인산염(예를 들어, $LiTi_2(PO_4)_3$), 금속 할로겐화물(예를 들어, 금속 불화물), 금속 황화물, 금속 산황화물, 탄소(예를 들어, 흑연, 그래핀, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 박리된 흑연(exfoliated graphite) 및 비정질 탄소), 규소(Si), 실리콘-탄소 복합체(Si-C), 규소 산화물(SiO_x), 규소 산화물-탄소 복합체(SiO_x-C), 주석(Sn), 주석-탄소 복합체(Sn-C), 주석 산화물(SnO_x), 주석 산화물-탄소 복합체(SnO_x-C) 및 적합한 경우, 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 금속 산화물은 화학식 M''''_bO_c(여기에서 M''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합이고; b 및 c가 c:b 비율이 2 내지 3의 범위 이내가 되도록 하는 수임)(예를 들어, MoO_3, MoO_2, MoS_2, V_2O_5 및 $TiNb_2O_7$), 스피넬 산화물(spinel oxides: 예를 들어, $NiCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$ 및 $CoFe_2O_4$) 및 LiM'''''O(여기에서 M'''''이 Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb 또는 이들의 조합임)(예를 들어, 티탄산리튬(lithium titanate: $Li_4Ti_5O_{12}$와 같은) 또는 리튬 몰리브덴 산화물(lithium molybdenum oxide: $Li_2Mo_4O_{13}$와 같은))의 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0105] 음극이 금속 필름의 형태가 아닌 경우, 음극은 오히려 임의선택적으로 코팅된(예를 들어, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중의 2 이상의 조합으로) 전기화학적으로 활성인 음극 재료의 입자를 포함한다. 음극 재료는 또한 음극에 대해 기술된 것과 같은(전기적으로 전도성인 재료, 본 복합 재료, 염, 결합제, 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자 또는 다른 적합한 활물질과 같은) 다른 성분도 포함할 수 있다.

[0106] 본 문헌은 또한 적어도 하나의 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학적 전지를 포함하는 전기화학적 축전지에 관한 것이다. 예를 들어, 전기화학적 축전지는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리이다.

[0107] 제5의 양태에 따르면, 본 출원의 전기화학적 축전지의 용도는 모바일 기기, 예를 들어, 휴대폰, 카메라, 태블릿

또는 랩톱에서, 전기차 또는 하이브리드차에서 또는 재생가능 에너지 저장장치에서 사용을 위해 의도된 것이다.

[0108] **실시예**

[0109] 아래의 실시예들은 예시를 목적으로 하며 기술되는 바와 같이 본 발명의 범주를 추가로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0110] 달리 특정되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 성분의 양, 제조 조건, 농도, 특성 등을 표현하는 수는 각 경우에서 용어 "약"으로 수정되는 것으로 해석되어야 한다. 최소한, 각 수치 매개변수는 보고된 유효숫자의 수에 비추어 그리고 일반적인 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다. 따라서, 달리 표시되지 않는 한, 본 명세서에서 언급되는 수치 매개변수는 추구하는 속성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 그럼에도 불구하고, 가장 넓은 구현예들을 정의하는 매개변수들이 근사치들이기는 하나, 아래의 실시예들에 제시되는 수치 값들은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값들은 본질적으로 실험, 측정, 통계학적 분석 등에서 편차로 인한 일정한 오차 한계를 포함한다.

[0111] 아래의 실시예들에서 사용되는 가교결합가능한 폴리머는 미국 특허 7,897,674호(이는 가교결합가능한 단위를 포함하는 분지된 다분지-형 폴리머이며, 이하에서는 "폴리머 US'674"라 칭함) 또는 미국 특허 6,903,174호(이는 선형이고 가교결합가능한 펜던트 기를 포함하며, 이하에서는 "폴리머 US'174"라 칭함)에서 기술되는 바와 같은 가교결합가능한 단위를 포함하는 폴리에테르이다.

[0112] **실시예 1 - 전해질의 제조**

[0113] *(a) 폴리머 전해질(비교예)*

[0114] 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 2 g, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 8 g 및 Irgacure™ 0.08 g을 실온에서 플라스크 내에서 혼합하였다. 일단 균질한 용액이 수득되면, 용액을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 질소 하에서 3분 동안 UV 조사한 후, 고체 폴리머 전해질 막이 그에 따라 수득되었다.

[0115] *(b) HNT 및 DAEDAm을 수반하는 복합 전해질(비교예)*

[0116] LiTFSI 0.5 g, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether) 0.77 g, *N,N'*-디아세틸에틸렌디아민(DAEDAm: *N,N'*-diacetylethylenediamine) 0.25 g 및 Halloysite 나노튜브(HNT: Halloysite nanotubes) 0.24 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.75 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0117] *(c) HNT 및 NMTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0118] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.69 g, *N*,-메틸트리플루오로아세트아미드(NMTFAm: *N*-methyltrifluoroacetamide) 0.44 g 및 HNT 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0119] *(d) LATP 및 NMTFAm를 수반하는 복합 전해질*

[0120] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, NMTFAm 0.44 g 및 $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$(LATP) 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0121] *(e) LATP 및 DAEDAm을 수반하는 복합 전해질(비교예)*

[0122] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, DAEDAm 0.25 g 및 LATP 0.24 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.75 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0123] *(f) NMTFAm을 수반하는 폴리머 전해질(비교예)*

[0124] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g 및 NMTFAm 0.25 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 용액이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.99 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 용액을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0125] *(g) LATP 및 NMTFAm을 수반하는 세라믹 전해질*

[0126] LATP 0.35g 및 NMTFAm 0.15g을 철저하게 혼합하고 막자사발에서 실온에서 분쇄하였다. 계속해서, 분말을 120 psi의 압력에서 16 ㎜의 직경 및 420 ㎛의 두께를 갖는 둥근 펠릿으로 압축시켰다. 순수한 LATP 분말을 수반하는 비교 샘플을 또한 동일한 방식으로 제조하였다.

[0127] *(h) LLZO 및 NMTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0128] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g 및 NMTFAm 0.44 g 및 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0129] *(i) LATP, NMTFAm 및 polymer 미국 특허 6,903,174호 폴리머를 수반하는 복합 전해질*

[0130] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g 및 NMTFAm 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 6,903,174호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0131] *(j) LATP 및 NMPPPAm을 수반하는 복합 전해질*

[0132] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, *N*-메틸펜타프로피온아미드(NMPPPAm: *N*-methylpentaproprionamide) 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0133] *(k) LATP 및 NCPTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0134] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, *N*-사이클로펜틸트리플루오로아세트아미드(NCPTFAm: *N*-cylcopentyltrifluoroacetamide) 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0135] *(l) LATP 및 NTFMSTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0136] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, *N*-트리플루오로메틸술포닐 트리플루오로아세트아미드(NTFMSTFAm: *N*-trifluoromethylsulfonyl trifluoroacetamide) 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0137] *(m) LATP 및 NTMSTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0138] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, *N*-트리메틸실릴 트리플루오로아세트아미드(NTMSTFAm: *N*-trimethylsilyl trifluoroacetamide) 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0139] *(n) LATP 및 BTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0140] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, 비스트리플루오로아세트아미드(BTFAm: bistrifluoroacetamide) 0.44 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0141] *(o) LATP 및 NMTFAm을 수반하는 복합 전해질*

[0142] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.65 g, 1,1'-헥사메틸렌 비스(1-메틸피롤리디늄) 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(1,1'-hexamethylene bis(1-methylpyrrolidinium) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 0.37 g, NMTFAm 0.11 g 및 LATP 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.60 g 및 Irgacure™ 0.01 g을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 교반한 후, 분산물을 얇은 스테인레스 강 시트 상에 코팅하였다. 그에 따라 수득된 복합 전해질 막을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다.

[0143] **실시예 2 - 물리화학적 특성**

[0144] *(a) 입자-아미드 혼합물의 적외선 분광분석*

[0145] 불화 아미드의 존재의 영향을 보다 더 잘 이해하기 위해, 화학적 분석을 실행하였다. Agilent-Cary 630® FTIR 분광분석기에서 고체-상태의 적외선 분광분석을 수행하였다. 입자-아미드 혼합물은 막자사발에서 분쇄하여 NMTFAm/LATP에 대해서는 1.7:1의 중량비로 그리고 DAEDAm/LATP에 대해서는 1:1의 중량비로 준비하였다. LATP, NMTFAm, DAEDAm의 적외선 스펙트럼 및 LATP/NMTFAm 및 LATP/DAEDAm 혼합물의 적외선 스펙트럼을 도 1의 (a) 내지 (e)에 나타내었다.

[0146] 도 1의 (d)는 LATP/NMTFAm 혼합물에 대한 3550 cm^{-1} 부근에 출연한 새로운 신호를 나타내고 있으며, 이는 도 1의 (e)에서의 LATP/DAEDAm의 경우에서는 부재하였다. 이 새로운 신호는 불화 아미드와 LATP 세라믹 사이에 상호작용이 존재한다는 것을 나타내며, 이러한 상호작용은 비-불화 아미드 DAEDAm의 경우에는 존재하지 않는다.

[0147] *(b)* NMTFAm/LATP 혼합물의 NMR 화학적 구조

[0148] 적외선 분광분석에 의해 관찰된 결과를 확증하기 위해, 최대 15 ㎑의 MAS(매직 앵글 스피닝(magic angle spinning))을 갖는 4 ㎜ 삼중 공명 탐침(triple resonance probe)이 장착된 500 ㎒ NMR 분광분석기로 NMTFAm 및 NMTFAm/LATP 혼합물의 고체 NMR 분석을 실행하였다. NMTFAm/LATP 혼합물을 실시예 2의 (a)에서 기술된 바와 같이 준비하였다. NMTFAm, LATP의 ^{1}H 및 ^{6}Li NMR 스펙트럼을 그리고 NMTFAm/LATP 혼합물의 ^{1}H 및 ^{6}Li NMR 스펙트럼을 도 2의 (a) 내지 (c)에 나타내었다.

[0149] 도 2의 (a)는 NMTFAm 신호가 NMTFAm/LATP 혼합물의 신호 보다 더 넓다는 것을 나타내어, NMTFAm와 LATP 사이의 상호작용이 NMTFAm의 분자 이동성의 제한을 유의미하게 감소시킨다는 것을 나타내고 있다. 게다가, NMTFAm NH 양성자에 해당하는 피크의 보다 더 높은 주파수 쪽으로의 이동은 혼합물 중에서 더 많은 NH 양성자가 수소 결합에 관여한다는 것을 나타낼 수 있다.

[0150] 도 2의 (c)는 도 2의 (b)에 비하여 1일 저장 후 혼합물의 ^{6}Li NMR 스펙트럼에서 1.2 ppm에서의 추가 신호가 출현하였음을 나타내어, NMTFAm 와 LATP 사이의 상호작용에 의해 새로운 Li^{+} 이온이 생성되었다는 것을 나타내고 있다.

[0151] *(c) 막의 영률*

[0152] 실시예 1의 (d)에서 제조된 막에 대한 영률을 20℃에서 TA Discovery DMA850으로 평가하였다. 측정을 위한 필름 크기는 10.7 ㎜ x 5.3 ㎜ x 0.167 ㎜(길이 x 폭 x 두께)이었다. Rate Control Strain Ramp 절차를 사용하였다. 도 3은 실시예 1의 (d)에서 제조된 막의 영률(Young modulus)의 그래프를 나타내고 있다.

[0153] *(d) 확산 계수*

[0154] ^{1}H, ^{7}Li 및 ^{19}F 핵의 펄스장 경사 고체 상태 NMR 분광분석법(pulsed field gradient solid-state NMR

spectroscopy) 실시예 1의 (d)에서 제조된 막의 다양한 원소의 이온 확산 계수(ionic diffusion coefficients)를 평가하였다. Diff50™ 탐침 및 이중-공명 ^{7}Li-^{19}F RF 삽입물and ^{1}H-^{19}F RF 인서트(RF inserts)가 장착된 500 ㎒ NMR 분광분석기로 NMR 실험이 실행되었다.

[0155] 측정은 25℃ 및 50℃에서 실행되었다. 경사 펄스는 0.6 내지 2.0 ㎳의 범위이었고 확산 시간은 핵에 따라 40 내지 100 ㎳의 범위이었다. 경사 강도는 100 G/㎝ 내지 2500 G/㎝까지 16 단계로 다양하였다.

[0156] 확산 측정에는 0.06 내지 0.6 ㎳의 에코 지연(echo delay)을 갖는 CPMG 펄스 시퀀스(CPMG pulse sequence)를 사용하는 T2 관계 실험(T2 relation experiments)이 동반되었다. 실험 당 최대 64개의 에코가 수집되었다. 결과를 표 1에 제시하였다.

표 1

NMR 분광분석에 의해 측정된 확산 계수

[0157]

온도	폴리머 (m^2/s)	NMTFAm ^{1}H (m^2/s)	NMTFAm ^{19}F (m^2/s)	$TFSI^-$ (m^2/s)	Li^+ (m^2/s)	LATP 중의 Li (m^2/s)
50°C	$3,1x10^{-13}$	$3,8x10^{-11}$	$3,7x10^{-11}$	$1,7x10^{-11}$	$1,1x10^{-11}$	$5,7x10^{-12}$
25°C	$5,7x10^{-14}$	$1,4x10^{-11}$	$1,4x10^{-11}$	$6,6x10^{-12}$	$4,7x10^{-12}$	$2,9x10^{-12}$

[0158] 대부분의 화학종들은 샘플 중에서 이동성이 높아 NMR 스펙트럼의 더 높은 해상도를 가능하게 하였다.

[0159] ^{1}H 및 ^{19}F NMR로부터 측정된 NMTFAm의 확산 계수는 서로 완벽하게 일치한다.

[0160] 25℃ 및 50℃에서의 LATP 중의 Li의 확산 계수는 다른 LATP-함유 샘플에 대해 수득된 값과 일치한다. 특히 NMR 실험 동안의 화학종의 평균 제곱 변위가 대략 0.5 내지 1 ㎛(대략 10 ㎛인 LATP 입자 크기 보다 훨씬 작음) 임을 고려할 때, 이러한 관찰은 LATP 중에서의 리튬 확산이 폴리머로 둘러싸인 LATP 입자에 의존적이지 않다는 것을 확증하고 있다.

[0161] **실시예 3 - 전기화학적 특성**

[0162] *(a) 전지 조립(대칭형 배터리)*

[0163] 임계 전류 밀도(CCD: critical current density) 측정을 위한 Li/전해질/Li 형 및 이온 전도도 측정을 위한 스테인레스 강/전해질/스테인레스 강 형의 대칭형 코인셀(symmetrical coin cells)을 조립하였다. 폴리머 전해질 막 디스크를 16 ㎜의 직경(이온 전도도 측정용) 및 14 ㎜의 직경(CCD 측정용)으로 절단하고 2개의 전극들 사이에서 압착하였다. 각 전지의 구성은 다음과 같이 제시된다:

[0164] - 전지 1: 전극/실시예 1 (a)/전극

[0165] - 전지 2: 전극/실시예 1 (b)/전극

[0166] - 전지 3: 전극/실시예 1 (c)/전극

[0167] - 전지 4: 전극/실시예 1 (d)/전극

[0168] - 전지 5: 전극/실시예 1 (e)/전극

[0169] - 전지 6: 전극/실시예 1 (f)/전극

[0170] - 전지 7: 전극/실시예 1 (g)/전극

[0171] - 전지 8: 전극/실시예 1 (h)/전극

[0172] - 전지 9: 전극/실시예 1 (i)/전극

[0173] - 전지 10: 전극/실시예 1 (j)/전극

[0174] - 전지 11: 전극/실시예 1 (k)/전극

[0175] - 전지 12: 전극/실시예 1 (l)/전극

[0176] - 전지 13: 전극/실시예 1 (m)/전극

[0177] - 전지 14: 전극/실시예 1 (n)/전극

[0178] - 전지 15: 전극/실시예 1 (o)/전극

[0179] 전극 = 금속 리튬 또는 스테인레스 강

[0180] *(b) 이온 전도도*

[0181] Bio-logic® VMP-300 시스템으로 100 mV의 진폭 및 1 ㎒ 내지 200 ㎐의 주파수 범위에서 전기화학 임피던스 분광분석(electrochemical impedance spectroscopy)을 수행하였다.

[0182] 도 4의 (a) 및 도 4의 (b)는 전지 1 내지 전지 15에 대한 이온 전도도 결과를 나타내고 있다. 50℃ 및 25℃에서의 전도도 결과 또한 아래의 표 2에 나타내었다.

[0183] 예를 들어, 20℃에서의 LATP/불화 아미드 전해질(NMTFAm, 3.62 x 10^{-4} S/cm) 중에서의 이온 전도도가 LATP/비-불화 아미드(DAEDAm, 9.29 x 10^{-5} S/cm) 및 Halloysite 나노튜브/NMTFAm(2.64 x 10^{-5} S/cm)의 이온 전도도 보다 훨씬 더 높다는 것을 확인할 수 있다. 20℃에서의 이온 전도도 또한 일반적으로 불화 아미드를 수반하지 않는 전해질에 비해 불화 아미드를 포함하는 모든 전해질에 더 높다.

[0184] *(c) 임계 전류 밀도*

[0185] Bio-logic® VMP-3 시스템을 사용하여 임계 전류 밀도를 평가하였다. 시험은 C/24(1C = 3.0 mA/㎠)의 전류 밀도에서 시작하여 점진적으로 증가시켰다. 배터리의 충전과 방전에 동일한 전류 밀도를 적용하였다.

[0186] 도 5는 실시예 1의 (d)로부터의 LATP/NMTFAm 전해질을 수반하는 전지인 전지 4가 25℃에서 5C(1C = 3.0 mA/㎠)까지 안정하다는 것을 나타내고 있다. 결과를 아래의 표 2에 요약하였다.

표 2

[0187] 전지 1 내지 15에 대한 전해질 조성(중량%) 및 결과

#	LiTFSI (%)	폴리머[a] (%)	TEGDME (%)	첨가제 (%)	세라믹 (%)	전도도 (x10^{-4} S/cm)		25℃에서의 CCD
						50℃	25℃	
1	20	80	0	0	0	1.35	0.163	C/6
2	20	30	30	10DAEDAm	10 HNT	4.66	1.14	C/3
3	20	26	27	17NMTFAm	10 HNT	0.842	0.264	1C
4	20	26	27	17NMTFAm	10 LATP	9.08	3.62	5C
5	20	30	30	10DAEDAm	10 LATP	4.0	0.929	C/3
6	20	36	27	17NMTFAm	0	2.1	1.1	C/2
7	0	0	0	30NMTFAm	70 LATP	8.1	0.32	NM[b]
8	20	26	27	17NMTFAm	10 LLZO	7.8	4.01	NM[b]
9	20	26	27	17NMTFAm	10 LATP	4.93	3.04	C/12
10	20	26	27	17NMPPPAm	10 LATP	1.02	0.801	C/2
11	20	26	27	17NCPTFAm	10 LATP	4.54	2.61	1C
12	20	26	27	17NTFMSTFAm	10 LATP	8.8	4.15	C/2

13	20	26	27	17NTMSTFAm	10 LATP	8.01	3.67	C/2
14	20	26	27	17BTFAm	10 LATP	8.3	3.3	C/2
15[c]	20	24	26	5NMTFAm	10 LATP	9.78	4.13	1C

[0188] [a. 폴리머 US'174가 사용된 전지 9를 제외하고는 US'674 폴리머임

[0189] b. NM: 측정되지 않음

[0190] c. 전해질은 또한 1,1'-헥사메틸렌 비스(1-메틸피롤리디늄)비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 15 중량%를 포함함.]

[0191] *(d) 전기화학적 안정성*

[0192] 실시예 1의 (d)에서 제조된 막의 전기화학적 안정성을 평가하기 위해, 카본 블랙(Ketjenblack™)이 20중량%인 용액을 제조하였다.

[0193] LiTFSI 0.5 g, TEGDME 0.77 g, NMTFAm 0.44 g 및 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) 0.26 g을 실온에서 플라스크 내에서 철저하게 혼합하였다. 일단 균질한 분산물이 수득되면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 0.67 g 및 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) 0.01 g 및 6 ml 중의 카본 블랙 0.528 g의 분산물을 첨가하였다. 1시간 동안 실온에서 유성 원심혼합기(planetary centrifugal mixer)로 교반한 후, 분산물을 전도성의 탄소-코팅 알루미늄박 상에 코팅하였다. 계속해서 용매를 진공 하에서 40℃에서 증발시키고, 계속해서 막을 오븐 내에서 100℃에서 질소 하에서 10분 동안 위치시켰다. 실시예 1의 (a) 또는 실시예 1의 (d)로부터의 전해질의 층을 탄소 막 상에 코팅하였다. 전해질 층을 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다. 그에 따라 전기화학적 안정성 측정을 위한 완전한 막이 수득되었다.

[0194] 코인셀을 조립하기 위해, 막 디스크를 16 mm의 직경으로 절단하였다. 전해질 측을 리튬박(lithium foil)으로 덮었다. 그에 따라 형성된 전지를 각각 실시예 1의 (a) 및 실시예 1의 (d)를 포함하는 전지 8 및 전지 9로 명명하였다.

[0195] Bio-logic® VMP-3 시스템을 사용하여 전기화학적 안정성을 평가하였다. 전압은 매 2시간 마다 0.1 V의 증가 속도로 3.5 V 내지 5 V로 변화하였다.

[0196] 도 6은 실시예 1의 (d)에서 제조된 막을 포함하는 전지 9에 대한 그리고 실시예 1의 (a)에서 제조된 막을 포함하는 전지 8에 대한 전기화학적 안정성을 나타내고 있다.

[0197] 요약하면, 미국 특허 7,897,674호의 폴리머 및 LATP(인산염-형 산화물 세라믹)에 기반하는 복합 전해질에의 N-메틸트리플루오로아세트아미드(NMTFAm)를 첨가하면 최대 4.5 V에 달하는 산화 안정성과 함께 25℃에서 Li/전해질 계면(도 1 참조)에서의 이온 전도도 및 안정성을 크게 개선할 수 있다는 것이 관찰될 수 있다. 이러한 관찰은 다른 세라믹 또는 아미드와 비교하여 전해질을 포함하는 대칭형 전지에서의 이온 전도도 및 임계 전류 밀도(CCD)에 의해 확증된다.

[0198] *(e) 완전 전지의 조립 및 성능*

[0199] 실시예 1의 (d)의 전해질을 사용하는 완전 전지를 조립하고 이러한 전지의 성능을 평가하였다.

[0200] (i) 전지 NMC811/전해질/Li

[0201] 특허 출원 PCT/CA2022/050159호에서 기술된 바와 같이 리튬화 니켈 망간 코발트 옥사이드(NMC811) 73.2중량%를 포함하고 대략 8 mg/㎠의 로딩 속도를 부여하여 캐소드(cathode)를 제조하였다. 실시예 1의 (d)의 전해질 분산물을 직접 캐소드에 코팅하고 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다. 전해질 두께는 대략 40 ㎛이다. 50㎛ 두께를 갖는 리튬 금속박을 애노드(anode)로 사용하였다. 3.8 ㎠ 코인셀을 조립하여 성능을 평가하였다.

[0202] Bio-Logic BCS-810 시스템에서 45℃에서 2.75 내지 4.2 V의 전압과 C/6 내지 1C(1C = 1.2 mA/㎠)의 충-방전 속도로 성능 평가를 실행하였다. 전지 용량은 대략 4.4 mAh(1.2 mAh/㎠)이다.

[0203] 도 7은 사이클의 수의 함수로서 전지 용량 및 쿨롱 효율을 나타내고 있다.

[0204] (ii) 전지 LFP/전해질/Li

[0205] 활물질로서 70중량%의 농도의 LFP로 NMC811를 대체하고 대략 12 mg/㎠의 로딩 속도를 부여하여 실시예 3의 (e)(i)에서와 마찬가지로 $LiFePO_4$(LFP) 캐소드를 제조하였다. 실시예 1의 (d)의 전해질 분산물을 직접 캐소드에 코팅하고 질소 하에서 3분 동안 UV 조사에 의해 경화시켰다. 전해질 두께는 대략 40 ㎛이다. 40㎛ 두께를 갖는 리튬 금속박을 애노드로 사용하였다. 3.8 ㎠ 코인셀을 조립하여 성능을 평가하였다.

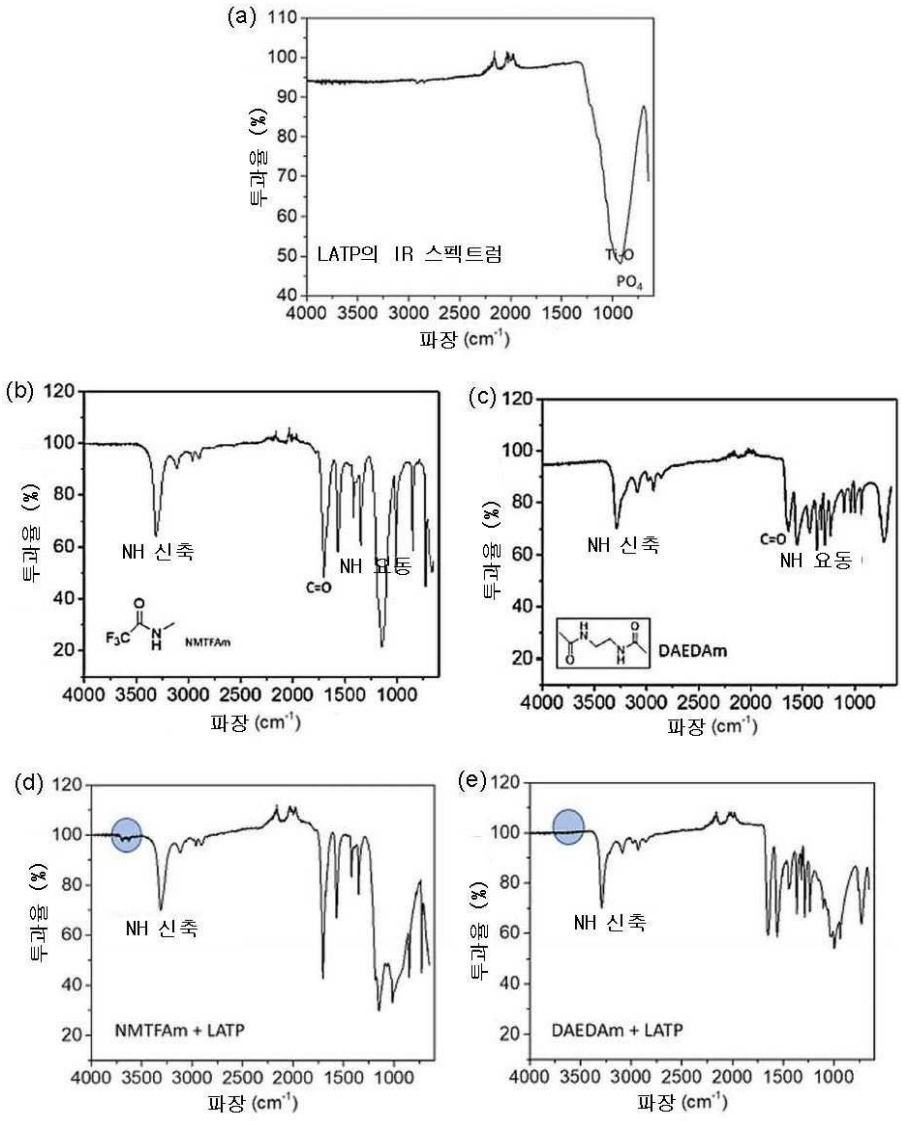
[0206] Bio-Logic BCS-810 시스템에서 45℃에서 2 내지 3.8 V의 전압과 C/6 내지 C/6(1C = 1.2 mA/㎠)의 충-방전 속도로 성능 평가를 실행하였다. 전지 용량은 약 3 mAh(0.8 mAh/㎠)이다.

[0207] 도 8은 C/6의 충전 및 방전 속도에서 정전류 충전 및 방전 곡선을 나타내고 있다.

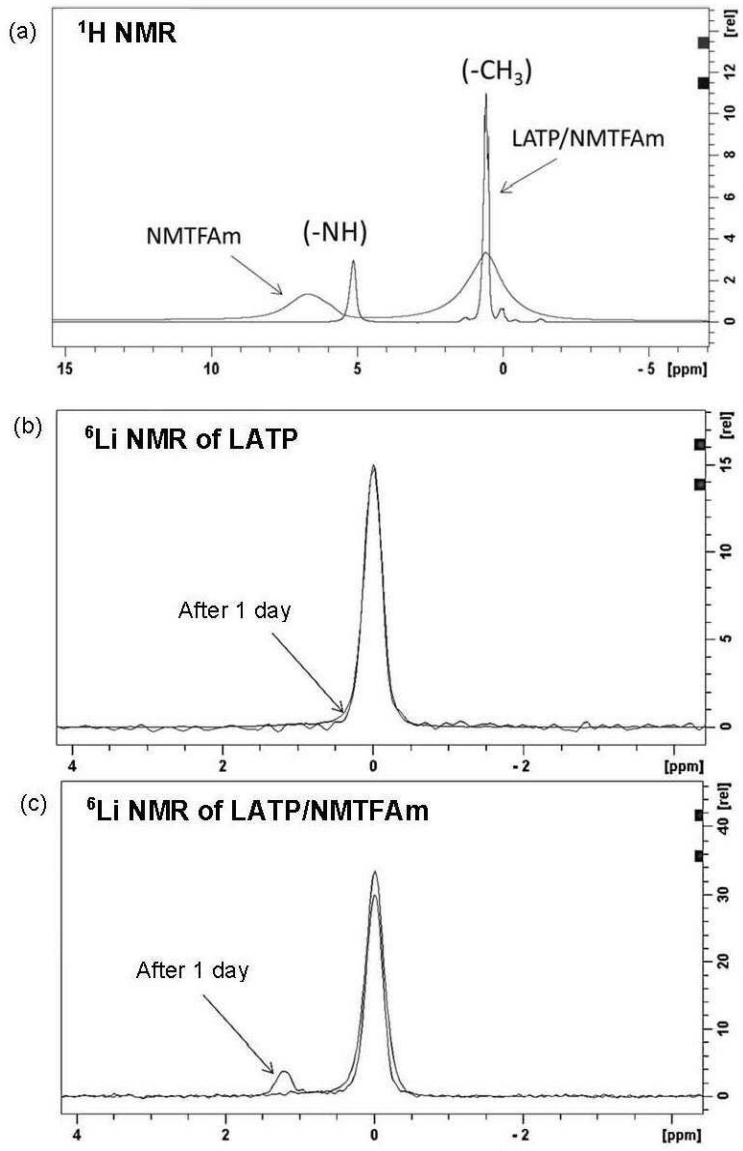
[0208] 상기된 구현예들 중의 임의의 구현예에 대해 고려되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 여러 변형들이 이루어질 수 있다. 본원에서 언급된 참고 문헌들, 특허들 또는 과학 문헌의 기록들은 그 전체로서 모든 목적들에 위하여 본 명세서에 참조로서 통합된다.

도면

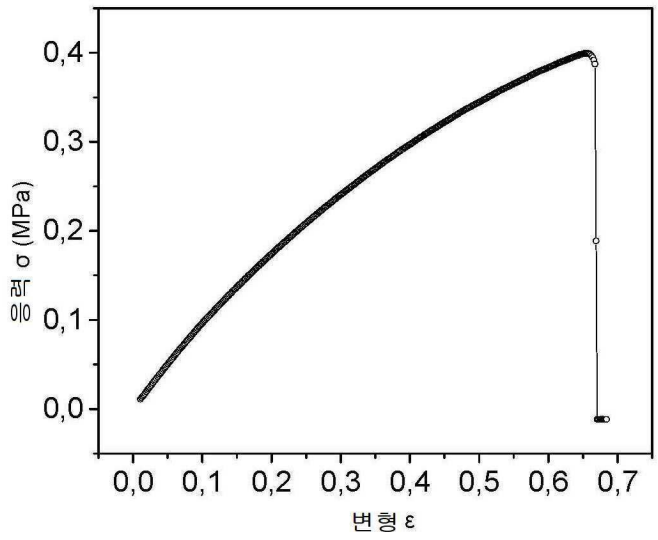
도면1



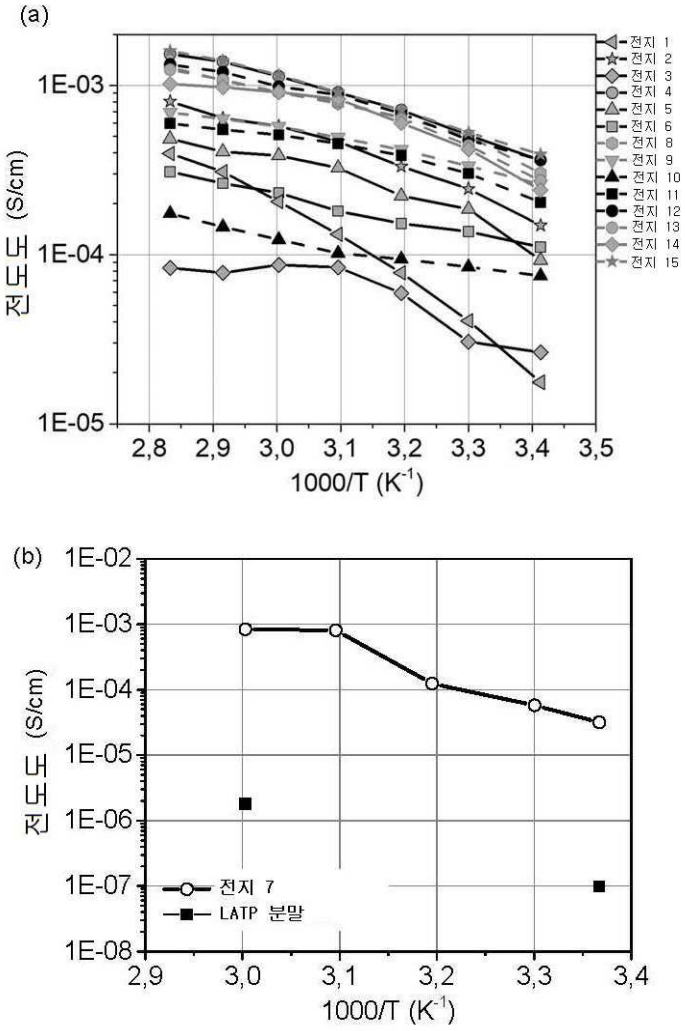
도면2


(a)
^{1}H NMR
(-CH$_3$)
LATP/NMTFAm
NMTFAm
(-NH)
[rel]
[ppm]
(b)
^{6}Li NMR of LATP
After 1 day
[rel]
[ppm]
(c)
^{6}Li NMR of LATP/NMTFAm
After 1 day
[rel]
[ppm]

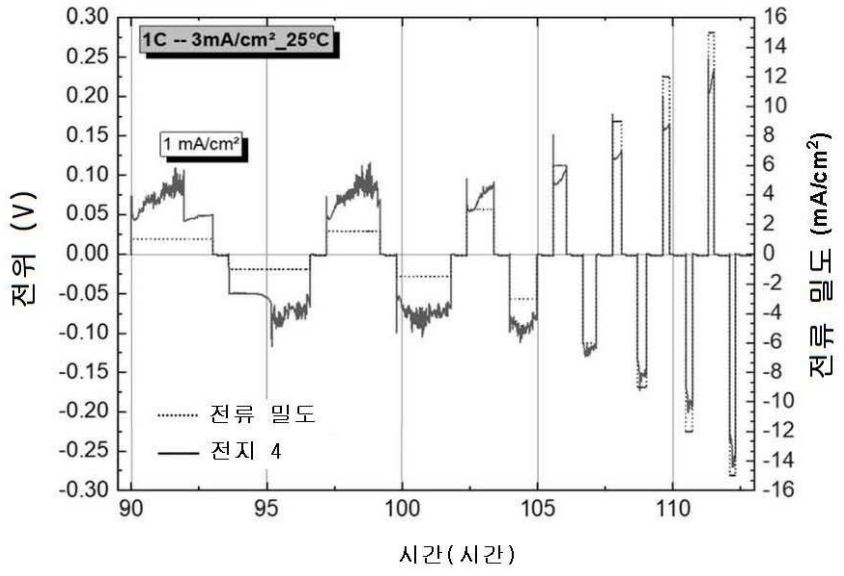
도면3


응력 σ (MPa)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
변형 ε

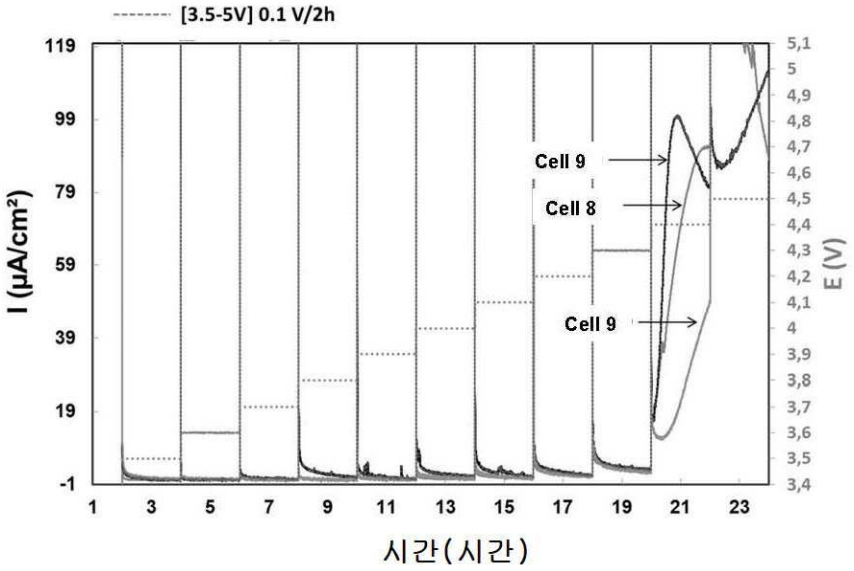
도면4


(a)
1E-03
1E-04
1E-05
전도도 (S/cm)
2,8 2,9 3,0 3,1 3,2 3,3 3,4 3,5
1000/T (K-1)
전지 1
전지 2
전지 3
전지 4
전지 5
전지 6
전지 8
전지 9
전지 10
전지 11
전지 12
전지 13
전지 14
전지 15
(b)
1E-02
1E-03
1E-04
1E-05
1E-06
1E-07
1E-08
전도도 (S/cm)
2,9 3,0 3,1 3,2 3,3 3,4
1000/T (K-1)
전지 7
LATP 분말

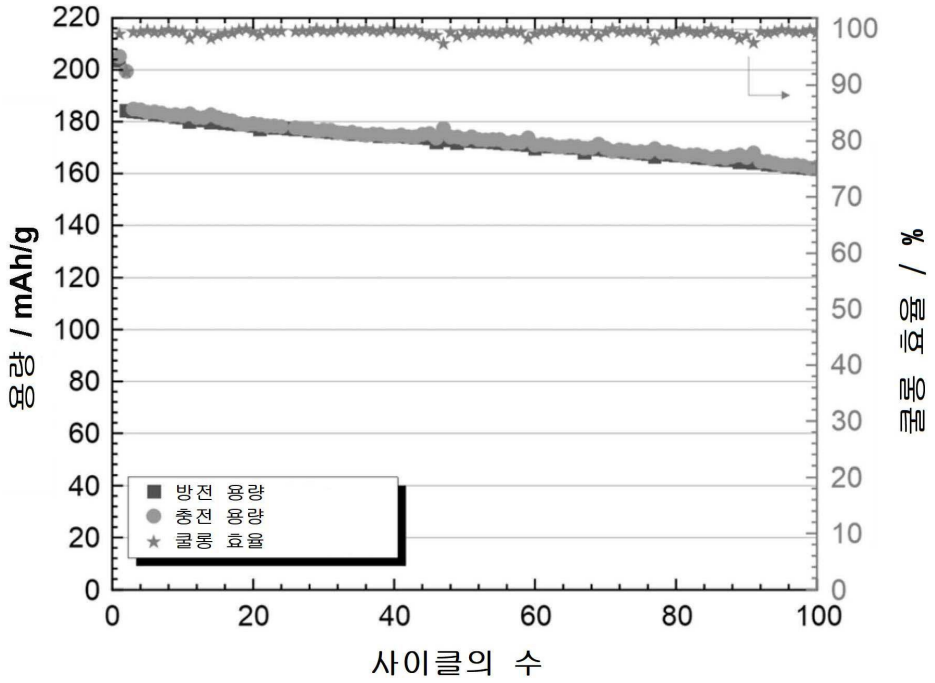
도면5


1C -- 3mA/cm²_25°C
1 mA/cm²
전위 (V)
0.30 0.25 0.20 0.15 0.10 0.05 0.00 -0.05 -0.10 -0.15 -0.20 -0.25 -0.30
전류 밀도 (mA/cm²)
16 14 12 10 8 6 4 2 0 -2 -4 -6 -8 -10 -12 -14 -16
90 95 100 105 110
시간(시간)
전류 밀도
전지 4

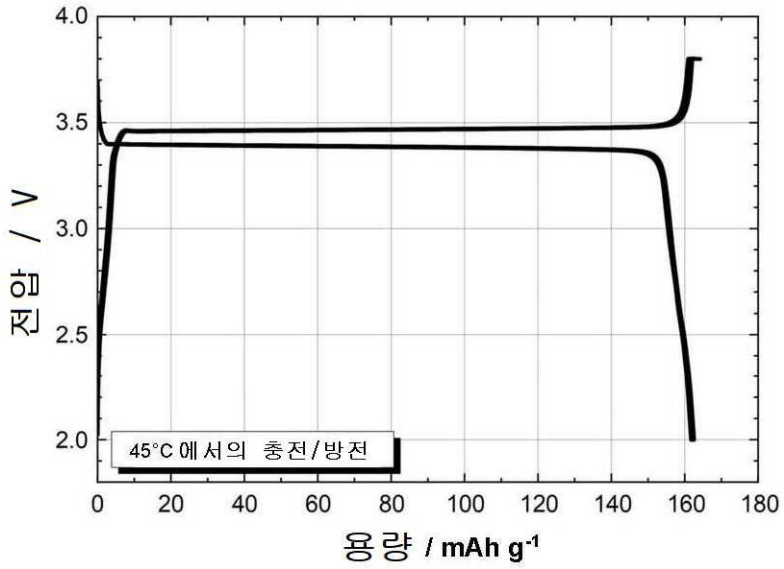
도면6


[3.5-5V] 0.1 V/2h
I (μA/cm²)
E (V)
Cell 9
Cell 8
Cell 9
시간(시간)

도면7


용량 / mAh/g
쿨롱 효율 / %
방전 용량
충전 용량
쿨롱 효율
사이클의 수

도면8


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
전압 / V
45°C 에서의 충전/방전
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
용량 / mAh g-1