



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0084635
(43) 공개일자 2010년07월27일

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-7008752

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월23일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년04월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/012042

(87) 국제공개번호 WO 2009/054987

국제공개일자 2009년04월30일

(30) 우선권주장

61/000,582 2007년10월26일 미국(US)

61/035,845 2008년03월12일 미국(US)

(71) 출원인

시온 파워 코퍼레이션

미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900 이.

(72) 발명자

왕 영중

미국, 아리조나 85715, 텍슨, 알란테일 플레이스 7944 이.

추 제송

미국, 아리조나 85710, 텍슨, #417, 팬타노 로드 600 엔.

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김학수, 문경진

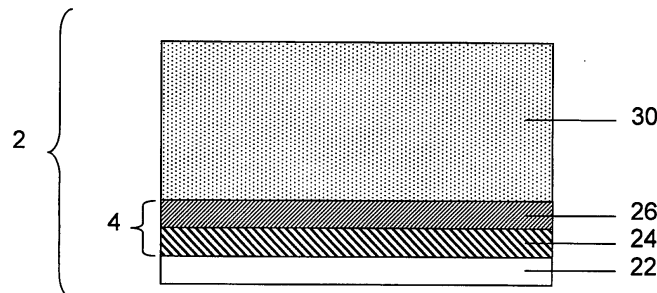
전체 청구항 수 : 총 62 항

(54) 배터리 전극용 프라이머

(57) 요약

전기 활성 물질과 집전체 사이의 전기 전도 및 접착성 연결을 용이하게 하는 프라이머 장치가 제공된다. 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 장치는 제 1 및 제 2 프라이머 층을 포함한다. 제 1 프라이머 층은 전도성 지지부에 우수한 접착을 제공하도록 설계될 수 있다. 하나의 특정한 실시예에서, 제 1 프라이머 층은 히드록실 작용기를 갖는 실질적으로 가교 결합되지 않은 폴리머, 예를 들어 폴리비닐 알코올을 포함한다. 제 2 프라이머 층을 형성하는데 사용된 물질은, 제 2 프라이머 층이 제 1 프라이머 층 및 전기 활성 층 모두에 잘 부착하도록 선택될 수 있다. 제 1 및 제 2 프라이머 층의 조합을 포함하는 특정한 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 30wt% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 중합 물질의 단일 층만을 포함하는 프라이머도 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

아피니토 존 디.

미국, 아리조나 85718, 텍손, 노스 캠프벨 에비뉴
5745

스캅스 칼스 디.

미국, 아리조나 85712, 텍손, 타우너 스트리트,
5602 이.

특허청구의 범위

청구항 1

전극으로서,

전도성 지지부와;

전도성 지지부에 인접하게 위치하고, 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머(primer) 층으로서, 상기 제 1 프라이머 층은 30 미만의 중합비의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 제 1 프라이머 층과;

제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고, 제 2 중합 물질을 포함하는 제 2 프라이머 층으로서, 상기 제 2 프라이머 층은 30 미만의 중합비의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 제 2 프라이머 층과;

제 2 프라이머 층과 전기적 연결 상태에 있는(in electrical communication) 전기 활성 층을 포함하는, 전극.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1 중합 물질은 히드록실 작용기를 포함하는, 전극.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제 1 중합 물질은 폴리비닐 알코올인, 전극.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 중합 물질은 폴리비닐 알코올을 포함하는, 전극.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층은 실질적으로 가교 결합되지 않은 중합 물질을 포함하는, 전극.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 제 2 프라이머 층은 실질적으로 가교 결합되지 않은 중합 물질을 포함하는, 전극.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층의 적어도 일부분은 상기 제 2 프라이머 층의 적어도 일부분에 가교 결합되는, 전극.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 제 2 중합 물질은 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴레이트, 또는 폴리비닐 부티랄을 포함하는, 전극.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 제 2 프라이머 층은 전기 활성 층 바로 인접해있는, 전극.

청구항 10

제 1항에 있어서, 전기 활성 물질은 양의 전극 물질을 포함하는, 전극.

청구항 11

제 1항에 있어서, 전기 활성 물질은 전기 활성 설퍼-함유 물질을 포함하는, 전극.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 20w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 전극.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 10w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 전극.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층은 30 내지 60w%의 제 1 프라이머 층의 범위에 있는 중합 물질의 총량을 포함하는, 전극.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 제 2 프라이머 층은 30 내지 60w%의 제 2 프라이머 층의 범위에 있는 중합 물질의 총량을 포함하는, 전극.

청구항 16

집전체(current collector)로서,

전도성 지지부와;

전도성 지지부에 인접하게 위치하고 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머 층과;

제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고 제 2 중합 물질을 포함하는 제 2 프라이머 층을 포함하고,

상기 제 1 및/또는 제 2 중합 물질은 히드록실 작용기를 포함하는, 집전체.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 제 1 중합 물질은 히드록실 작용기를 포함하는, 집전체.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 제 1 중합 물질은 폴리비닐 알코올인, 집전체.

청구항 19

제 16항에 있어서, 상기 제 2 중합 물질은 히드록실 작용기를 포함하는, 집전체.

청구항 20

제 16항에 있어서, 상기 제 2 중합 물질은 폴리비닐 알코올인, 집전체.

청구항 21

제 16항에 있어서, 상기 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 집전체.

청구항 22

제 16항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 집전체.

청구항 23

제 16항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층은 본질적으로 공유 결합의 가교 결합된 중합 물질이 없는, 집전체.

청구항 24

제 16항에 있어서, 상기 제 1 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 폴리비닐 알코올을 포함하는, 집전체.

청구항 25

제 16항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나는 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 다른 하나는 30w% 초과와 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 집전체.

청구항 26

제 16항에 있어서, 상기 제 2 중합 물질은 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴레이트, 또는 폴리비닐 부티랄인, 집전체.

청구항 27

제 16항에 있어서, 상기 전기 활성 물질은 양의 전극 물질을 포함하는, 집전체.

청구항 28

제 16항에 있어서, 상기 전기 활성 물질은 전기 활성 설퍼-함유 물질을 포함하는, 집전체.

청구항 29

제 16항에 있어서, 상기 제 2 프라이머 층은 상기 전기 활성 층에 바로 인접해있는, 집전체.

청구항 30

제 16항의 집전체를 포함하는 전극.

청구항 31

제 16항의 집전체를 포함하는 캐소드.

청구항 32

제 16항에 있어서, 상기 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 각각 상기 층(들)이 건조된 후에, 10 내지 90w%의 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층의 범위에서 전도성 충전제를 포함하는, 집전체.

청구항 33

전극으로서,

전도성 지지부와;

전도성 지지부에 인접하게 위치하고, 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머 층으로서, 상기 제 1 프라이머 층은 30 초과 중합비의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 제 1 프라이머 층과;

제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고, 제 2 중합 물질을 포함하는 제 2 프라이머 층으로서, 상기 제 2 프라이머 층은 30 초과 중합비의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 제 2 프라이머 층과;

제 2 프라이머 층과 전기적 연결 상태에 있는 전기 활성 층을

포함하는, 전극.

청구항 34

캐소드를 형성하는 방법으로서,

적어도 하나의 프라이머 층을 전도성 지지부에 인접하게 위치시키는 단계로서, 상기 프라이머 층은 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 포함하는, 위치시키는 단계와;

캐소드 슬러리(cathode slurry)를 프라이머 층에 인접하게 위치시키는 단계로서, 상기 캐소드 슬러리는 캐소드 활성 물질과, 전도성 충전제와, 용매를 포함하고, 상기 캐소드 슬러리는 10w% 초과와 물을 포함하는, 위치시키는 단계와;

캐소드 슬러리로부터 용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계를

포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 35

제 34항에 있어서, 상기 프라이머 층은 80℃보다 높은 온도로 용매에서 중합 물질을 혼합함으로써 처리되는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 36

제 34항에 있어서, 캐소드 활성 물질은 설퍼를 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 37

제 34항에 있어서, 상기 중합 물질의 적어도 일부분은 가교 결합되는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 38

제 34항에 있어서, 상기 프라이머 층은 30w% 초과와 60w% 이하의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 39

제 34항에 있어서, 상기 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 40

제 34항에 있어서, 상기 프라이머 층은 30 내지 60w%의 프라이머 층의 범위에서 중합 물질의 총량을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 41

제 34항에 있어서, 상기 캐소드 슬러리는 20w% 초과와 60w% 이하의 물을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 42

제 34항에 있어서, 상기 캐소드 슬러리는 30w% 초과와 60w% 이하의 물을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 43

제 34항에 있어서, 상기 중합 물질은 히드록실기를 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 44

제 34항에 있어서, 상기 중합 물질은 폴리비닐 알코올을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 45

제 34항에 있어서, 상기 프라이머 층은, 상기 층이 건조된 후에 10 내지 90w%의 프라이머 층의 범위에서 전도성 충전재를 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 46

제 34항에 있어서, 제 2 프라이머 층을 상기 프라이머 층에 인접하게 위치시키는 단계를 더 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 47

캐소드로서,

전도성 지지부와;

전도성 지지부에 인접하게 위치되고, 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 포함하는 프라이머 층과;

상기 프라이머 층과 전기적 연결 상태에 있는 캐소드 활성 층으로서, 상기 캐소드 활성 층은 건조되기 이전에 30w% 초과를 물을 포함하는 프로세스에 의해 만들어지는, 캐소드 활성 층을 포함하는, 캐소드.

청구항 48

제 47항에 있어서, 상기 캐소드 활성 층은 활성 캐소드 물질로서 설패를 포함하는, 캐소드.

청구항 49

제 47항에 있어서, 상기 중합 물질의 적어도 일부분은 가교 결합되는, 캐소드.

청구항 50

제 47항에 있어서, 상기 프라이머 층은 30w% 초과를 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 캐소드.

청구항 51

제 47항에 있어서, 상기 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는, 캐소드.

청구항 52

제 47항에 있어서, 상기 프라이머 층에 인접하게 위치한 제 2 프라이머 층을 더 포함하는, 캐소드.

청구항 53

캐소드를 형성하는 방법으로서,

히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 80℃보다 높은 온도로 용매에서 혼합하는 단계와;

프라이머 슬러리를 형성하기 위해 전도성 충전제를 중합 물질 및 용매에 첨가하는 단계와;

프라이머 층을 형성하기 위해 전도성 지지부 상에 프라이머 슬러리를 위치시키는 단계와;

캐소드 슬러리를 상기 프라이머 층에 인접하게 위치시키는 단계로서, 상기 캐소드 슬러리는 캐소드 활성 물질과, 전도성 충전제와, 용매를 포함하는, 위치시키는 단계와;

캐소드 슬러리로부터 용매의 적어도 일부분을 제거하는 단계를

포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 54

제 53항에 있어서, 상기 캐소드 슬러리는 30w% 초과를 물을 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

청구항 55

리튬 배터리로써,

활성 애노드 층으로서 리튬 금속을 포함하는 애노드와;

집전체에 의해 지지된 활성 캐소드 층으로서 설패를 포함하는 캐소드를 포함하며,

상기 리튬 배터리의 면적 비저항은 $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 미만인, 리튬 배터리.

청구항 56

제 55항에 있어서, 상기 면적 비저항은 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 미만인, 리튬 배터리.

청구항 57

제 55항에 있어서, 상기 활성 캐소드 층과 집전체 사이에 위치한 프라이머 층을 더 포함하는, 리튬 배터리.

청구항 58

제 57항에 있어서, 상기 프라이머 층은 히드록실 기를 포함하는 중합 물질을 포함하는, 리튬 배터리.

청구항 59

제 57항에 있어서, 상기 프라이머 층은 폴리비닐 알코올을 포함하는, 리튬 배터리.

청구항 60

제 58항에 있어서, 상기 폴리비닐 알코올은 적어도 부분적으로 가교 결합되는, 리튬 배터리.

청구항 61

제 58항에 있어서, 상기 폴리비닐 알코올은 실질적으로 가교 결합되지 않는, 리튬 배터리.

청구항 62

제 55항에 있어서, 적어도 250 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는, 리튬 배터리.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전기 화학 전지에 관한 것으로, 더 구체적으로 전기 화학 전지의 전극을 위한 프라이머(primer)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존의 전기 화학 전지는 전기 화학 반응에 참여하는 캐소드 및 애노드를 갖는다. 전극을 제조하기 위해, 전기 활성 물질은 전도성 지지부 상에 증착될 수 있고, 이러한 전도성 지지부는 전극을 위한 집전체의 역할을 할 수 있다. 전기 활성 물질과 전도성 지지부 사이에 전기 접촉을 유지하는 것은 전기 화학 전지의 효율적인 작동에 중요하다.

[0003] 전기 활성 물질과 전도성 지지부 사이에 증착된 접촉층(또한 "프라이머" 또는 "프라이머 층"으로 알려져 있음)이 전기 활성 물질과 전도성 지지부 사이에 부착할 수 있고 그 사이에 전기적 연결(electrical communication)을 제공하는 것이 알려져 있다. 현존하는 프라이머가 이용가능하지만, 많은 프라이머는 또한 층들 사이에 우수한 전기적 접촉을 제공하면서, 전기 활성 물질 및 전도성 지지부 양쪽 모두에 동시에 우수한 접착을 제공하지 못한다. 그 결과, 그러한 프라이머를 포함하는 몇몇 전기 화학 전지는 낮은 방전 용량을 갖는다. 따라서, 1) 전기 화학 전지에서 높은 방전 용량을 촉진시키기 위해 전기 활성 물질과 전도성 지지부 사이에 우수한 접착 및 전기 접촉을 제공하고, 2) 전해질과 호환가능하고, 3) 충전 및/또는 방전 동안 전기 화학 전지에서 전기 활성 층의 가능한 부식 효과로부터 집전체를 보호할 수 있는 프라이머가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 전기 화학 전지, 및 더 구체적으로 전기 화학 전지의 전극을 위한 프라이머가 제공된다.

과제의 해결 수단

[0005] 일실시예에서, 전극이 제공된다. 전극은 전도성 지지부와, 전도성 지지부에 인접하게 위치되고 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머 층을 포함하고, 제 1 프라이머 층은 30wt% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 전극은, 또한 제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고 제 2 중합 물질을 포함하는 제 2 프라이머 층을 포함하고, 제 2 프라이머 층은 30wt% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 전극은 또한 제 2 프라이머 층과 전기적 통신 상태로 전기 활성 층을 포함한다.

[0006] 다른 실시예에서, 집전체가 제공된다. 집전체는 전도성 지지부와, 전도성 지지부에 인접하게 위치하고 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머 층과, 제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고 제 2 중합 물질을 포함하는 제

2 프라이머 층을 포함하고, 제 1 및/또는 제 2 중합 물질은 히드록실 작용기를 포함한다.

[0007] 다른 실시예에서, 전극은 전도성 지지부와, 전도성 지지부에 인접하게 위치하고 제 1 중합 물질을 포함하는 제 1 프라이머 층을 포함하고, 제 1 프라이머 층은 30w% 초과와 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 전극은 또한 제 1 프라이머 층에 인접하게 위치하고 제 2 중합 물질을 포함하는 제 2 프라이머 층을 포함하고, 제 2 프라이머 층은 30w% 초과와 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 전극은 또한 제 2 프라이머 층과 전기적 연결 상태로 전기 활성 층을 포함한다.

[0008] 다른 실시예에서, 캐소드 형성 방법이 제공된다. 상기 방법은 전도성 지지부에 인접한 적어도 하나의 프라이머 층을 위치시키는 단계를 포함하고, 상기 프라이머 층은 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 포함한다. 선택적으로, 중합 물질의 적어도 일부분은 가교 결합될 수 있다. 상기 방법은 또한 프라이머 층에 인접한 캐소드 슬러리(slurry)를 위치시키는 단계를 포함하고, 캐소드 슬러리는 또한 캐소드 활성 물질과, 전도성 충전제와, 용매를 포함하고, 캐소드 슬러리는 30w% 초과와 물을 포함한다. 용매의 적어도 일부분은 캐소드 슬러리로부터 제거될 수 있다.

[0009] 다른 실시예에서, 캐소드가 제공된다. 캐소드는 전도성 지지부와, 전도성 지지부에 인접하게 위치하고 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 포함하는 프라이머 층을 포함한다. 선택적으로, 중합 물질의 적어도 일부분은 가교 결합될 수 있다. 캐소드는 또한 프라이머 층과 전기적 연결 상태로 캐소드 활성 층을 포함하고, 캐소드 활성 층은 건조되기 전에 30w% 초과와 물을 포함하는 프로세스에 의해 이루어진다.

[0010] 다른 실시예에서, 캐소드 형성 방법이 제공된다. 상기 방법은 80℃ 초과 온도로 용매에서 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 혼합하는 단계와, 프라이머 슬러리를 형성하기 위해 전도성 충전제를 중합 물질 및 용매에 첨가하는 단계와, 프라이머 층을 형성하기 위해 전도성 지지부 상에 프라이머 슬러리를 위치시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 캐소드 슬러리를 프라이머 층에 인접하게 위치시키는 단계를 포함하고, 상기 캐소드 슬러리는 캐소드 활성 물질과, 전도성 충전제와, 용매를 포함한다. 용매의 적어도 일부분은 캐소드 슬러리로부터 제거될 수 있다.

[0011] 다른 실시예에서, 리튬 배터리가 제공된다. 리튬 배터리는 활성 애노드 종으로서 리튬 금속을 포함하는 애노드와, 캐소드 집전체에 의해 지지된 활성 캐소드 종으로서 셀퍼를 포함하는 캐소드를 포함한다. 리튬 배터리의 면적 비저항은 $50\Omega\text{cm}^2$ 미만이다. 특정한 실시예에서, 면적 비저항은 40, 30, 20, 또는 $10\Omega\text{cm}^2$ 이다. 리튬 배터리는 활성 캐소드 종과 캐소드 집전체 사이에 위치한 프라이머 층을 더 포함할 수 있다. 일실시예에서, 프라이머 층은 히드록실 기를 포함하는 중합 물질을 포함한다. 예를 들어, 프라이머 층은 폴리비닐 알코올을 포함하거나 폴리비닐 알코올로 형성될 수 있는데, 상기 폴리비닐 알코올은 적어도 부분적으로 가교 결합되거나 실질적으로 가교 결합되지 않을 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 장점 및 새로운 특징은, 첨부 도면과 관련하여 고려될 때 본 발명의 다양한 비-제한 실시예의 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 참고용으로 병합된 본 명세서 및 문헌이 상충되고 및/또는 불일치하는 개시를 포함하는 경우에, 본 명세서가 제어할 것이다. 참고용으로 병합된 2개 이상의 문헌이 서로에 대해 상충되고 및/또는 불일치하는 개시를 포함하면, 나중의 유효 날짜를 갖는 문헌이 제어할 것이다.

[0013] 본 발명의 비-제한 실시예가 첨부 도면을 참조하여 예로서 설명될 것이며, 첨부 도면은 개략적이고 축적대로 도시된 것으로 의도되지 않는다. 도면에서, 예시된 각 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 일반적으로 하나의 번호로 표시된다. 명백함을 위해, 모든 구성요소, 또는 당업자가 본 발명을 이해하도록 하기 위해 예시가 필요 없는 도시된 본 발명의 각 실시예의 모든 구성요소마다 모든 도면에 참조 번호를 갖는 것은 아니다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 1) 전기 화학 전지에서 높은 방전 용량을 촉진시키기 위해 전기 활성 물질과 전도성 지지부 사이에 우수한 접촉 및 전기 접촉을 제공하고, 2) 전해질과 호환가능하고, 3) 충전 및/또는 방전 동안 전기 화학 전지에서 전기 활성 층의 가능한 부식 효과로부터 집전체를 보호할 수 있는 프라이머를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제 1 및 제 2 프라이머 층, 전기 활성 층, 및 전도성 지지부를 포함하는 전극을 도시한 도면.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제 1 및 제 2 프라이머 층 및 전도성 지지부에 부착된 중간 층을 포함하

는 프라이머를 도시한 도면.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따라 전도성 지지부에 부착된 단일-층 프라이머를 도시한 도면.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 1 및 비교예 1에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 2 및 비교예 2에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 4 및 비교예 3에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 4, 5, 6 및 비교예 4에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 7 및 비교예 5에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 9는 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 8 및 비교예 6에 기재된 전기 화학 전지를 위한 전지 사이클의 함수로서 비방전 용량을 도시한 도면.

도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따라 예 10 및 비교예 8에 기재된 전기 화학 전지를 위한 방전 전류의 함수로서 분극을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 일반적으로 전기 화학 전지에 관한 것으로, 더 구체적으로 전기 화학 전지의 전극을 위한 프라이머에 관한 것이다. 특히, 전기 활성 층과 집전체 사이의 전기 전도 및 접촉 연결을 용이하게 하는 프라이머 배치(arrangements) 및 조성물이 제공된다. 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 배치는 동일하거나 상이한 물질일 수 있는 제 1 및 제 2 프라이머 층을 포함한다. 제 1 프라이머 층은 전도성 지지부에 우수한 접착을 제공하도록 설계될 수 있고, 예를 들어 히드록실 작용기, 예를 들어 폴리비닐 알코올을 갖는 가교 결합되거나 실질적으로 가교 결합되지 않은 폴리머{예를 들어, 결합재(binder)}를 포함할 수 있다. 제 2 프라이머 층을 형성하는데 사용된 물질은, 제 2 프라이머 층이 제 1 프라이머 층 및 전기 활성 층 모두에 잘 부착하도록 선택될 수 있다. 제 1 및 제 2 프라이머 층의 조합을 포함하는 특정 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 30wt% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 다른 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 30 내지 60wt%의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 단지 하나의 중합 물질 층을 포함하는 프라이머가 또한 제공된다.

[0017] 본 발명의 하나의 양상은, 본 명세서에 기재된 디바이스를 위한 하나 이상의 프라이머 층에서 낮은 정도의 가교 결합도만이 잘 작용하거나, 본질적으로 어떠한 가교 결합도 작용하지 않는다는 발견이다. 당업자는, 프라이머 층의 가교 결합이 감소되거나 제거될 때, 사실상 디바이스가 받는 비교적 엄격한 조건 하에 프라이머 층의 접착이 디바이스가 일찍 실패하는 정도로 절충될 수 있고; 가교 결합이 튼튼함(robustness)을 증가시키기 위해 프라이머 층의 접착을 개선시키도록 예측된다는 것을 예측했다. 프라이머 층 내에서 가교 결합이 거의 없거나 전혀 없게 함으로써 용이하게 된 프라이머 층 사이(및/또는 프라이머 층과 전도성 지지부 또는 전기 활성 물질 사이)의 개선된 접착 특성은, 여전히 충분한 튼튼함에 필요한 인트라 프라이머 층 접착을 유지시키는 것과 동시에는 가능하지 않는 것으로 될 것이다. 그러므로, 본 발명의 특정한 양상은, 강력한 디바이스를 위해 프라이머 층 내에 그리고 그 사이에 충분한 접착 및 내부 접착 모두를 갖는 하나 이상의 프라이머 층의 감소되거나 본질적으로 제거된 가교 결합의 조합에서 놀랄만하다. 작용 예 및 첨부된 도면은 이러한 강력함을 설명한다.

[0018] 따라서, 특정 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 층은 다음 특징 중 하나 이상을 갖도록 구성되고 배치된다: 집전체와 프라이머 층(예를 들어, 제 1 프라이머 층) 사이의 우수한 접착 및 전기 전도, 다중-층 프라이머에서 제 1 프라이머 층과 제 2 프라이머 층 사이의 우수한 접착 및 전기 전도, 프라이머 층(예를 들어 제 2 프라이머 층)과 전기 활성 층(전기 활성 물질, 및 전기 전도 물질과 같은 다른 선택적 첨가물을 포함할 수 있는) 사이의 우수한 접착 및 전기 전도, 및 예를 들어 충전 및/또는 방전 동안, 집전체 상의 전기 활성 물질의 가능한 부식 효과의 방지. 더욱이, 본 발명의 프라이머를 포함하는 본 명세서에 기재된 배터리는 특정한 상업용 프라이머를 포함하는 배터리보다 낮은 면적 비저항을 가질 수 있다.

- [0019] 본 명세서에 기재된 프라이머 층(들)은 바람직하게 얇아서(예를 들어 약 10 마이크로 미만), 전체 배터리 중량을 감소시킨다. 더욱이, 프라이머 층(들)은 전해질에서 안정해야 하고, 전기 화학 전지가 높은 전기 화학 "용량" 또는 에너지 저장 능력(즉, 감소된 용량 페이드(fade))을 갖기 위해 전극의 구조적 무결성(integrity)과 간섭하지 않아야 한다.
- [0020] 본 명세서에 기재된 많은 실시예는 리튬-설퍼 재충전가능 배터리(즉, 설퍼-함유 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 배터리)를 수반한다. 그러나, 리튬-설퍼 배터리가 설명될 때마다, 임의의 유사한 알칼리 금속 배터리(알칼리 금속 애노드)가 사용된다는 것이 이해될 것이고, 활성 캐소드 중으로서 설퍼를 포함하는 캐소드가 본 명세서에 설명될 때마다, 임의의 적합한 캐소드 활성 층이 사용될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 추가적으로, 재충전 가능한 배터리가 본 발명으로부터 이익이 있도록 의도되지만, 재충전가능하지 않은(즉, 1차) 배터리도 또한 본 발명으로부터 이익이 있도록 의도된다. 더욱이, 본 발명의 실시예가 특히 전기 화학적 활성 층을 상이한 구조 및 표면 특성을 갖는 전기 전도 물질에 부착시키는데 유용하지만, 본 발명은 접착 및/또는 전기 연결이 바람직한 다른 응용에 적용가능할 수 있다.
- [0021] 전술한 바와 같이, 본 발명의 하나의 양상은 전도성 지지부 및 전기 활성 물질 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하는 다중-층 프라이머를 수반한다. 도 1의 예시 실시예에 도시된 바와 같이, 전극(2)은 전도성 지지부(22) 및 프라이머(4)를 포함한다. 프라이머(4)는 전도성 지지부에 인접한 제 1 프라이머 층(24) 뿐 아니라 제 1 프라이머 층에 인접한 제 2 프라이머 층(26)을 포함한다. 도시된 바와 같이, 제 2 프라이머 층(26)은 전기 활성 층(30)(예를 들어, 설퍼를 포함하는 캐소드 활성 층 또는 리튬 금속을 포함하는 애노드 활성 층)과 전기적 연결 상태에 있다. 선택적으로, 전해질로부터 전기 활성 물질을 보호하는 다중-층 구조와 같은 추가 층(미도시)은, 본 명세서에 그 전체가 참고용으로 병합된, Affinito 등의 "Rechargeable Lithium/Water, Lithium/Air Batteries"라는 명칭으로 2006년 4월 06일에 출원된 미국 특허 출원 번호 11/400,781에 더 구체적으로 기재된 바와 같이, 전기 활성 물질(30)의 상부에 존재할 수 있다.
- [0022] 몇몇 실시예에서, 제 1 프라이머 층(24) 및 제 2 프라이머 층(26) 중 하나 또는 양쪽 모두는 중합 물질로 형성된다. 2개의 층을 형성하는데 사용된 중합 물질은 동일하거나 상이할 수 있다. 몇몇 경우에, 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층의 중합 물질의 적어도 일부는 가교 결합되고; 다른 경우에, 중합 물질(들)은 실질적으로 가교 결합되지 않는다.
- [0023] 폴리머의 적어도 일부는, 2개 이상의 개별적인 폴리머를 폴리머 사슬의 하나의 종단부(terminal end)가 아닌 적어도 하나의 위치에서 서로 연결시키는 가교 결합 본드가(bonds) 있을 때 가교 결합된다. 예를 들어, 프라이머 층이 특정한 백분율 w%의 가교 결합된 중합 물질을 포함하는 경우에, 상기 층 내의 백분율 w%의 개별적인 폴리머 사슬은 상기 층 내의 다른 폴리머 사슬과 폴리머 사슬을 따라 적어도 하나의 중간(예를 들어, 비-종단) 위치에 링크될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 가교 결합은 전자 공유 결합(covalent bonds)이다. 다른 실시예에서, 가교 결합은 이온 결합이다. 함께, 가교 결합된 폴리머 사슬은 상호 연결된 3차원 폴리머 망을 생성한다. 독립적인 폴리머 사슬을 서로 부착시키는 가교 결합은 UV 복사선, 감마-복사선, 가교 결합제, 열 자극제, 광 화학 자극제, 전자빔, 자가-가교 결합, 자유 라디칼과 같은 방법, 및 당업자에게 알려진 다른 방법에 의해 생성될 수 있다.
- [0024] 몇몇 경우에, 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질(예를 들어, 프라이머 층이 건조된 후에 결정된)을 포함한다. 즉, 특정 층의 중합 물질을 형성하는 30w% 미만의 개별적인 폴리머 사슬은 상기 층 내의 다른 개별적인 폴리머 사슬과 상기 사슬을 따라 적어도 하나의 중간(예를 들어, 비-종단) 위치에서 가교 결합될 수 있다. 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 25w% 미만, 20w% 미만, 15w% 미만, 10w% 미만, 5w% 미만, 또는 2w% 미만, 또는 0w%의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 30w% 미만의 전자 공유의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 예를 들어, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 25w% 미만, 20w% 미만, 15w% 미만, 10w% 미만, 5w% 미만, 또는 2w% 미만, 또는 0w%의 전자 공유의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있다. 하나의 특정 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두는 본질적으로 전자 공유의 가교 결합된 물질이 없다.
- [0025] 프라이머 층이 예를 들어 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있지만, 프라이머 층에서의 중합 물질(예를 들어 조합된 가교 결합된 및 가교 결합되지 않은 중합 물질)의 총량은 아래에 더 구체적으로 설명되는 바와 같이, 예를 들어 프라이머 층의 20 내지 90w%로 변할 수 있다는 것이 이해되어야 한다.
- [0026] 하나의 특정 실시예에서, 제 1 프라이머 층(24)은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질(예를 들어 폴리비닐 알코올)을 포함하고, 제 2 프라이머 층(26)은 또한 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질(예를 들어, 폴리아크릴레이

트, 폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체, 및 폴리비닐 부티랄)을 포함한다. 다른 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 하나는 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 포함하고, 제 1 및 제 2 프라이머 층 중 다른 하나는 30w% 초과,의 가교 결합된 중합 물질을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 제 1 및 제 2 프라이머 층 양쪽 모두는 30w% 초과,의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있다.

[0027] 종종, 전극은 동일한 물질로 형성된 제 1 및 제 2 프라이머 층을 포함하지만, 제 1 및 제 2 프라이머 층은 상이한 가교 결합도를 갖는다. 예를 들어, 제 1 프라이머층은 실질적으로 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올을 포함할 수 있고, 제 2 프라이머 층은 가교 결합된 폴리비닐 알코올을 포함할 수 있다. 다른 배치가 또한 가능하다.

[0028] 몇몇 실시예에서, 프라이머의 하나 이상의 프라이머 층은 실질적으로 가교 결합되지 않은 폴리머 물질을 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "실질적으로 가교 결합되지 않은"은, 프라이머 층을 형성하기 위해 그리고 이와 연관된 전기 화학 전지를 제조하기 위해 중합 물질의 정상적인 처리 동안에, 자외선(UV) 복사선으로의 노출 및 가교 결합제의 첨가와 같이 중합 물질에서 가교 결합을 유도하기 위한 공통적으로 알려진 방법이 사용되지 않는다는 것을 의미한다. 실질적으로 가교 결합되지 않은 물질은, 중합 물질에 고유한 것보다 가교 결합도가 더 크지 않을 정도로 본질적으로 가교 결합된 물질이 없을 수 있다. 몇몇 실시예에서, 실질적으로 가교 결합되지 않은 물질은, 프라이머 층을 형성하기 위해 그리고 이와 연관된 전기 화학 전지를 제조하기 위해 중합 물질의 정상적인 처리 이후에 중합 물질에 고유한 것보다 가교 결합도가 크지 않을 정도로 본질적으로 가교 결합된 물질이 없다. 일반적으로, 실질적으로 가교 결합되지 않은 물질은 그 조성물에서 10w% 미만, 7w% 미만, 5w% 미만, 2w% 미만, 또는 1w% 미만의 가교 결합된 중합 물질을 갖는다. 특정 실시예에서, 실질적으로 가교 결합되지 않은 물질은 그 조성물에서 10w% 미만, 7w% 미만, 5w% 미만, 2w% 미만, 또는 1w% 미만의 전자 공유의 가교 결합된 중합 물질을 갖는다.

[0029] 일 실시예에서, 도 1의 제 1 프라이머 층(24)은 30w% 미만의 가교 결합된 중합 물질(예를 들어, 20w% 미만, 15w% 미만, 또는 10w% 미만의 가교 결합된 중합 물질)을 포함하고, 제 2 프라이머 층(26)은 실질적으로 가변도로 가교 결합된다. 제 1 프라이머 층은 실질적으로 가교 결합되지 않거나 예를 들어 30w% 미만으로 가교 결합되어, 제 2 프라이머 층에 적절한 접착을 갖도록 한다. 제 2 프라이머 층은 예를 들어, 10w% 초과, 20w% 초과, 30w% 초과, 40w% 초과, 50w% 초과, 60w% 초과, 70w% 초과, 80w% 초과, 또는 90w% 초과,의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있다. 물질의 UV 복사선 또는 가교 결합제로의 노출과 같은 가교 결합을 유도하는 전술한 하나 이상의 방법이 사용된다. 제 2 프라이머 층의 가교 결합은 몇몇 경우에, 전기 활성 층 및 제 1 프라이머 층 중 하나 또는 양쪽 모두와 제 2 프라이머 층의 더 나은 접착을 촉진시킬 수 있다. 아래에 더 구체적으로 설명되는 바와 같이, 가교 결합된 제 2 프라이머 층을 포함하는 전극의 형성은 선택적으로 바람직하게 제 2 프라이머 층에서의 구성요소와 상호 작용하는 전기 활성 층에서 구성요소(예를 들어, 용매)의 첨가를 수반할 수 있다. 제 2 프라이머 층은 전기 활성 층 및/또는 제 1 프라이머 층에 가교 결합될 수 있거나, 전기 활성 층 및/또는 제 1 프라이머 층에 실질적으로 가교 결합되지 않을 수 있다.

[0030] 다른 실시예에서, 제 1 프라이머 층의 중합 물질의 적어도 일부분은 가교 결합되고, 제 2 프라이머 층의 중합 물질은 선택적으로 가교 결합되거나 실질적으로 가교 결합되지 않는다. 제 1 프라이머 층(및, 선택적으로, 제 2 프라이머 층)은 예를 들어 10w% 초과, 20w% 초과, 30w% 초과, 40w% 초과, 50w% 초과, 60w% 초과, 70w% 초과, 80w% 초과, 또는 90w% 초과,의 가교 결합된 중합 물질을 포함할 수 있다. 가교 결합된 또는 실질적으로 가교 결합되지 않은 제 1 및 제 2 프라이머 층의 다른 배치가 또한 가능하다.

[0031] 중합 물질은 적어도 하나의 가교 결합에 수반된 사슬의 개수에 따라 가변도로 가교 결합될 수 있다. 중합 물질의 총 질량 중에서 백분율 w%의 가교 결합된 폴리머는 고려 중에 전체 질량에 대해 가교 결합에 참여하는 폴리머의 질량을 식별함으로써 결정될 수 있다. 그러한 결정은 예를 들어, FTIR 및 DCS(Differential Scanning Calorimetry)를 포함하는 다양한 과학적 방법에 의해 당업자에 의해 달성될 수 있다.

[0032] 다른 다중-층 프라이머 배치가 도 2에 도시된다. 도 2의 예시적인 실시예에 도시된 바와 같이, 전극(5)은 프라이머(8)를 포함하는 집전체(6)를 포함한다. 프라이머(8)는 중간 층(28)에 의해 제 2 프라이머 층(26)으로부터 분리된 제 1 프라이머 층(24)을 포함한다. 전기 활성 물질(30)은 제 2 프라이머 층과 전기적 연결 상태에 있다. 몇몇 실시예에서, 중간 층(28)은 제 3 프라이머 층이다. 따라서, 본 발명의 몇몇 실시예에서, 3개 이상의 프라이머 층을 포함하는 프라이머는 적절하게 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 중간 층(28)은 전도성 지지 물질, 금속 층, 플라즈마 처리 층, 이온 층 등이다. 층(28)의 조성물 및 두께는 예를 들어 전기 전도도, 접착력, 및/또는 다른 기계적 또는 물리적 특성에 기초하여 선택될 수 있다. 다른 실시예에서, 중간 층(28)은 전기 활성 물

질(30)과 제 2 프라이머 층(26) 사이에, 및/또는 제 1 프라이머 층(24)과 전도성 지지부(22) 사이에 위치된다. 몇몇 경우에, 본 발명의 전극은 전극의 다양한 층들 사이에 위치한 2개 이상의 중간 층을 포함한다.

[0033] 도 2에 도시된 바와 같이, 제 1 프라이머 층(24)은 제 3의 중간 층(28)을 통해 제 2 프라이머 층(26)에 인접한다. 다른 실시예에서, 예를 들어 도 1에 도시된 바와 같이, 제 1 프라이머 층(24)은 제 2 프라이머 층(26)에 바로 인접해 있다.

[0034] 본 발명의 다른 양상은, 전도성 지지부와 전기 활성 물질 층 사이에 위치한 단일-층 프라이머가 그러한 층들 사이에 우수한 접착 및 전기적 연결 상태를 제공할 수 있다는 것의 예기치 않은 발견이다. 일반적으로, 이러한 유형의 몇몇 배터리에서, 단일-층 프라이머는 전도성 지지부 및 전기 활성 물질 중 양쪽이 아닌 하나에 우수한 접착 및 전기적 연결 상태를 제공할 수 있다. 예를 들어, 실질적으로 가교 결합되지 않은 물질로 형성된 단일-층 프라이머는 몇몇 경우에, 전기 활성 물질에 우수한 접착을 갖지만, 전도성 지지부에 불량한 접착을 가질 수 있다. 다른 한 편으로, 가교 결합된 중합 물질로 형성된 특정한 단일-층 프라이머는 전도성 지지부에 우수한 접착을 갖지만, 전기 활성 물질에 불량한 접착을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명자는, 적절한 층들 사이에 물리적 및/또는 화학적 상호 작용을 촉진시키는 특정한 방식으로 단일-층 프라이머 및 전기 활성 물질 층을 처리함으로써, 전도성 지지부 및 전기 활성 물질 모두에 대한 단일-층 프라이머의 우수한 접착이 달성될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0035] 집전체와 전기 활성 물질 사이에 위치한 단일-층 프라이머를 포함하는 전극의 일례가 도 3에 도시된다. 도 3에 도시된 실시예에 도시된 바와 같이, 전극(10)은 프라이머 층(24)을 통해 전기 활성 물질(30)과 전기적 연결 상태에 있는 전도성 지지부(22)를 포함한다. 단일-층 프라이머는 몇몇 실시예에서 가교 결합될 수 있지만, 그 밖에서는 가교 결합되지 않을 수 있다. 유리하게, 전도성 지지부 및 전기 활성 물질 모두에 우수한 전기 연결 및 우수한 접착을 제공할 수 있는 단일-층 프라이머는 전체 배터리 중량 뿐 아니라, 배터리를 조립하는데 필요한 제조 단계의 회수를 감소시킬 수 있다. 몇몇 실시예에서, 전극(10)은 층(22 및 24) 사이 및/또는 층(24 및 30) 사이에 중간 층(예를 들어, 플라스마 처리 층)과 같은 다른 구성요소를 포함할 수 있다; 그러한 중간 층은 인접한 층들 사이의 접착을 개선시킬 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0036] 본 발명자는, 특정한 프라이머 층(들)이 예를 들어 처리 동안 하나 이상의 층들의 조성물을 변형시킴으로써, 전도성 지지부, 전기 활성 물질 및/또는 제 2 프라이머 층 사이에 우수한 접착을 제공할 수 있다는 것을 예기치 않게 발견하였다. 일실시예에서, 이것은, 접착을 촉진시키기 위해 바람직하게 서로 상호 작용하는 프라이머 층 및 전기 활성 물질 층 모두에서의 구성요소를 포함함으로써 달성된다. 예를 들어, 일실시예에서, 프라이머 층은 히드록실 작용기를 포함하고, 전기 활성 물질은 비교적 높은 양의 물(예를 들어, 20-80wt%의 물)을 포함하는 슬러리(즉, 적어도 2가지 구성요소의 혼합물)로서 형성된다. 추가적으로 또는 대안적으로, 특정 실시예에서, 비교적 높은 양의 물은 프라이머 조성물의 슬러리에 존재할 수 있다. 이론에 속박되지 않을지 모르나, 본 발명자는, 슬러리에서의 물이 슬러리 내의 폴리머의 적어도 부분을 용해할 수 있다는 것을 가정한다. 예를 들어, 물은 프라이머 층(또는 전기 활성 층)을 형성하는데 사용된 중합 물질(예를 들어, 폴리비닐 알코올)의 모든 부분 또는 일부분을 용해할 수 있다. 그런 후에 용해된 폴리머는 폴리머와 접촉하는 표면에 존재할 수 있는 히드록실 표면기와 수소 결합하는 것에 참여할 수 있는데, 이것은 폴리머와 표면 사이에 우수한 접착을 야기할 수 있다. 예를 들어, 전기 활성 층이 프라이머 층의 히드록실 기와 수소 결합할 수 있는 물질을 포함하면, 더 나은 접착이 달성될 수 있다. 다른 예에서, 프라이머 층과 접촉하는 표면은 알루미늄 산화물의 표면 층을 포함하는 알루미늄 집전체일 수 있다; 표면 층의 일부분은 또한 히드록실 기를 포함할 수 있다. 이들 히드록실 표면 기는 프라이머 층의 용매화된 폴리머의 히드록실 기와 수소 결합하는 것에 참여할 수 있다. 더욱이, 몇몇 실시예에서, 제 1 프라이머 층의 용해된 폴리머는, 각 층의 분자(예를 들어, 폴리머 사슬)가 경계면에서 서로 얽히게(entangled) 되도록 제 1 프라이머 층과 접촉하는 중합 물질(예를 들어 제 2 프라이머 층 또는 전기 활성 물질 층)과 물리적으로 상호 작용할 수 있다. 이러한 얽힘은, 층의 건조 이후에도(물 및/또는 다른 용매가 제거될 수 있을 때) 2개의 층의 접착을 초래할 수 있다.

[0037] 추가적으로 또는 대안적으로, 전기 활성 물질 층은 특정한 화학 조성물을 포함할 수 있는데, 이러한 특정한 화학 조성물은 프라이머 층과 바람직하게 상호 작용하고, 건조 이후에도 전기 활성 물질 층에 남아있다. 예를 들어, 전기 활성 물질 층은 프라이머 층의 작용기와 상호 작용할 수 있는 특정한 작용기(예를 들어 히드록실 또는 에테르 기)를 함유하는 중합 물질(예를 들어, 결합제) 또는 다른 물질을 포함할 수 있다. 하나의 특정한 실시예에서, 전기 활성 물질 층 및 프라이머 층 양쪽 모두는 서로 가교 결합할 수 있는 하나 이상의 폴리머를 포함한다. 프라이머 층은 비교적 높은 양(예를 들어, 과도한 양)의 가교 결합제를 갖도록 조절될 수 있다. 프라이머 층에 인접한 전기 활성 물질을 함유하는 슬러리의 위치 지정시, 2개의 층의 경계면에서의 가교 결합제는 전기

활성 물질 층에서의 폴리머와 프라이머 층에서의 폴리머 사이에 가교 결합을 야기할 수 있다.

- [0038] 본 발명의 일실시예에 따라, 전극(예를 들어, 캐소드) 형성 방법은 히드록실 작용기를 포함하는 중합 물질을 포함하는 프라이머 층을 위치시키는 단계를 포함하고, 중합 물질의 적어도 일부는 전도성 지지부에 인접하게 가교 결합된다. 전극 슬러리는 프라이머 층에 인접하게 위치될 수 있고, 전극 슬러리는 프라이머 층에서의 구성요소(예를 들어, 폴리비닐 알코올과 같은 히드록실-함유 폴리머)와 상호 작용할 수 있는 10w% 초과, 20w% 초과, 30w% 초과, 또는 40w% 초과 용매(예를 들어, 물)를 포함한다. 몇몇 경우에, 전극 슬러리는 30w% 내지 60w%의 그러한 용매(예를 들어, 물)를 포함한다. 그런 후에, 전극은 용매의 적어도 일부분을 제거하기 위해 부분적으로 또는 완전히 건조될 수 있다. 이러한 프로세스는 층들 사이에 우수한 접착을 초래할 수 있다.
- [0039] 다른 실시예에서, 전극 슬러리는 물 외에도, 또는 물 대신에 다른 용매(예를 들어, 수소 결합을 형성할 수 있는 다른 용매)를 포함할 수 있는데, 이것은 프라이머 층의 구성요소와 바람직한 상호 작용을 초래할 수 있다. 이들 및 다른 실시예에서, 프라이머 층은 또한 전기 활성 물질 층의 구성요소와 바람직하게 상호 작용하도록 하는 방식으로 처리될 수 있다. 예를 들어, 프라이머 층의 중합 물질의 용해 및/또는 분산을 촉진시키기 위해, 중합 물질은 프라이머 층을 위치시키기 전에 60℃ 초과, 70℃ 초과, 80℃ 초과, 또는 90℃ 초과 온도로 적절한 용매에서 혼합될 수 있다.
- [0040] 전술한 조성물 및 방법이 단일-층 프라이머, 다중-층 프라이머에 대한 우수한 접착, 및 우수한 접착 및/또는 전기 연결이 바람직한 다른 응용을 달성하는데 사용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.
- [0041] 전술한 바와 같이, 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 층(예를 들어, 각각 도 1 및 2의 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층 및/또는 도 3의 프라이머 층의 제 1 및/또는 제 2 중합 물질)은 히드록실 작용기를 포함한다. 히드록실 기는 알루미늄 포일 및/또는 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름과 같은 전도성 지지부에 우수한 접착을 제공할 수 있다. 히드록실-함유 폴리머의 비-제한적인 예는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포름알데하이드(polyvinyl formal), 비닐 아세테이트-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 및 비닐 알코올-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 포함한다. 히드록실-함유 폴리머는 가변 레벨의 가수 분해(이를 통해 가변양의 히드록실 기를 포함함)를 가질 수 있다. 예를 들어, 비닐-주원료의 폴리머는 50% 초과 가수 분해될 수 있고, 60% 초과 가수 분해될 수 있고, 70% 초과 가수 분해될 수 있고, 80% 초과 가수 분해될 수 있고, 90% 초과 가수 분해될 수 있고, 95% 초과 가수 분해될 수 있고, 또는 99% 초과 가수 분해될 수 있다. 더 큰 가수 분해 정도는 히드록실-함유 물질의 전도성 지지부로의 더 나은 접착을 허용할 수 있고, 몇몇 경우에, 폴리머가 전해질에서 덜 용해되도록 할 수 있다. 다른 실시예에서, 히드록실 기를 갖는 폴리머는 히드록실 작용기와 50% 미만으로 가수 분해될 수 있고, 40% 미만으로 가수 분해될 수 있고, 30% 미만으로 가수 분해될 수 있고, 20% 미만으로 가수 분해될 수 있고, 또는 100% 미만으로 가수 분해될 수 있다. 하나의 특정한 실시예에서, 제 1 프라이머 층은 히드록실 기를 포함하고, 제 2 프라이머 층은 제 1 프라이머 층의 물질 조성물과 다른 물질 조성물을 갖는다.
- [0042] 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 층은 폴리비닐 알코올을 포함한다. 프라이머 층에서의 폴리비닐 알코올은 몇몇 경우에 가교 결합될 수 있고, 다른 경우에 실질적으로 가교 결합되지 않을 수 있다. 하나의 특정한 실시예에서, 전도성 지지부(예를 들어, 제 1 프라이머 층)에 바로 인접한 프라이머 층은 폴리비닐 알코올을 포함한다. 다른 실시예에서, 프라이머 층은 본질적으로 폴리비닐 알코올로 구성된다. 그러한 실시예에서 폴리비닐 알코올은 실질적으로 가교 결합되지 않을 수 있거나, 다른 경우에, 제 1 프라이머 층을 형성하는데 사용된 물질의 30% 미만이 가교 결합된다. 예를 들어, 전도성 지지부에 바로 인접하고 폴리비닐 알코올을 포함하는 프라이머 층은 30w% 미만, 20w% 미만, 15w% 미만, 10w% 미만, 5w% 미만, 또는 2w% 미만의 가교 결합된 폴리비닐 알코올을 포함할 수 있다. 그러한 프라이머 층은 선택적으로 제 2 프라이머 층에 인접할 수 있는데, 이러한 제 2 프라이머 층은 제 1 프라이머 층의 물질 조성물과 다른 물질 조성물을 가질 수 있다. 몇몇 경우에, 제 2 프라이머 층은 가교 결합된다. 제 2 프라이머 층은 제 1 프라이머 층 및 전기 활성 물질에 잘 부착할 수 있는 임의의 적합한 물질을 포함할 수 있다. 그러한 물질의 예는 폴리비닐 부티랄, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 피롤리돈, 및 폴리비닐 아세테이트 뿐 아니라 이들의 공중합체를 포함하지만 여기에 한정되지 않는다. 다른 적합한 폴리머는 아래에 더 구체적으로 설명된다. 하나의 특정한 실시예에서, 제 2 프라이머 층을 형성하는데 사용된 물질은 가교 결합되어, 제 1 프라이머 층과 설퍼-함유 캐소드 사이에 우수한 접착을 제공하게 된다.
- [0043] 특정 실시예에서, 프라이머로 된 2개의 프라이머 층은 히드록실 작용기를 갖는 폴리머를 포함한다. 제 1 및 제 2 프라이머 층의 폴리머에서 히드록실 작용기의 백분율은 상이할 수 있다. 예를 들어, 일실시예에서, 제 1 프라이머 층은 제 2 프라이머 층보다 적어도 20% 이상, 적어도 40% 이상, 적어도 60% 이상, 적어도 80% 이상, 적어

도 100% 이상, 적어도 150% 이상, 또는 적어도 200% 이상의 히드록실 기를 포함한다. 하나의 특정한 예는 폴리비닐 알코올을 포함하는 제 1 프라이머 층과, 폴리비닐 부티랄을 포함하는 제 2 프라이머 층이다(예를 들어, 폴리비닐 알코올은 부탄 및/또는 다른 화합물과 가변도로 반응되었다).

[0044] 가교 결합제는 하나 이상의 폴리머 사슬 사이에 가교 결합 본드를 형성하는 방식으로 폴리머 사슬 상의 작용기와 상호 작용하도록 설계된 반응 부분(들)을 갖는 분자이다. 본 명세서에 기재된 프라이머 층에 사용된 중합 물질을 가교 결합할 수 있는 가교 결합제의 예는, 폴리아미드-에피클로로하이드린(폴리캡 172); 알데히드(예를 들어, 포름알데히드 및 요소-포름알데히드); 디알데히드(예를 들어, 글리옥살, 글루타르알데히드, 및 히드록시아디프알데히드); 아크릴레이트(예를 들어, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 테트라(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트, 트리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트); 아미드(예를 들어, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드, N-(1-히드록시-2,2-디메티옥시에틸) 아크릴아미드); 실란(예를 들어, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 테트라메톡시실란(TMOS), 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라프로폭시실란, 메틸트리스(메틸에틸테톡시)실란, 메틸트리스(아세톡시)실란, 메틸트리스(메틸리소부틸케톡시)실란, 디메틸디(메틸에틸테톡시)실란, 트리메틸(메틸에틸테톡시)실란, 비닐트리스(메틸에틸테톡시)실란, 메틸비닐디(메틸에틸테톡시)실란, 메틸비닐디(사이클로헥산오네옥시)실란, 비닐트리스(메틸리소부틸케톡시)실란, 메틸트리아세톡시실란, 테트라아세톡시실란, 및 페닐트리스(메틸에틸테톡시)실란); 디비닐벤젠; 멜라민; 지르코늄 암모늄 카르보네이트; 디사이클로헥실카르보디이미드/디메틸아미노피리딘(DCC/DMPA); 2-클로로피리디늄 이온; 1-히드록시사이클로헥실페닐 케톤; 아세토페논 디메틸케탈; 벤조일메틸 에테르; 아릴 트리플로로비닐 에테르; 벤조일사이클로부탄; 페놀 수지(예를 들어, 포름알데히드, 및 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 이소부탄올과 같은 낮은 알코올을 갖는 페놀의 응축물), 에폭사이드; 멜라민 수지(예를 들어, 포름알데히드, 및 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 이소부탄올과 같은 낮은 알코올을 갖는 멜라민의 응축물); 폴리이소시아네이트; 디알데히드; 및 당업자에게 알려진 다른 가교 결합제를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0045] 가교 결합된 중합 물질 및 가교 결합제를 포함하는 실시예에서, 가교 결합제에 대한 중합 물질의 w%는, 폴리머의 작용기 함량, 분자량, 가교 결합제의 반응도 및 작용성, 바람직한 가교 결합 비율, 중합 물질에서 바람직한 강성도/단단함의 정도, 가교 결합 반응이 발생할 수 있는 온도를 포함하는 광범위한 이유에 따라 변할 수 있다. 중합 물질과 가교 결합제 사이의 w%의 범위에 대한 비-제한적인 예는 100:1 내지 50:1, 20:1 내지 1:1, 10:1 내지 2:1, 및 8:1 내지 4:1을 포함한다.

[0046] 전술한 바와 같이, 프라이머 층은 바람직한 특성을 달성하기 위해 임의의 적합한 양의 중합 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 프라이머 층에서의 중합 물질의 총량(예를 들어, 가교 결합된 및 가교 결합되지 않은 결합된 중합 물질)은 예를 들어, 20-90w%의 프라이머 층(예를 들어, 프라이머 층을 건조시킨 후에 결정됨)의 범위에 있다. 몇몇 경우에, 프라이머 층은 예를 들어, 20-40w%, 30-60w%, 40-80w%, 또는 60-80w%의 프라이머 층의 범위에 있는 중합 물질의 총량을 포함한다. 프라이머 층을 형성하는데 사용된 나머지 물질은 전도성 충전제, 가교 결합제, 및/또는 본 명세서에 설명된 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0047] 특정 유형의 폴리머는 적절한 조건 하에서 가교 결합 본드를 형성하는 것으로 알려져 있다. 가교 결합가능한 폴리머의 비-제한적인 예는, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐부틸, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM), EPR, 클로리네이트 폴리에틸렌(CPE), 에틸렌비스아크릴아미드(EBA), 아크릴레이트(예를 들어, 알킬 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 아크릴레이트, 에틸렌 에틸 아크릴레이트(EEA)), 히드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR), 천연 고무, 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 특정한 플루오로폴리머, 실리콘 고무, 폴리이소프렌, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 클로로설폰 고무, 플루오르화 폴리(아릴렌 에테르)(FPAE), 폴리메테르 케톤, 폴리설폰, 폴리메테르 이미드, 디에폭시드, 디이소시아네이트, 디이소티오시아네이트, 포름알데히드 수지, 아미노 수지, 폴리우레탄, 불포화 폴리메테르, 폴리글리콜 비닐 에테르, 폴리글리콜 디비닐 에테르, 이들의 공중합체, 및 격리층을 위한 보호 코팅 층에 대한 공동 양수인인 Ying 등의 미국 특허 번호 6,183,901에 기재된 것을 포함한다. 당업자는 본 명세서의 설명과 조합하여 해당 분야의 일반적인 지식에 기초하여, 가교 결합될 수 있는 적절한 폴리머 뿐 아니라 적합한 가교 결합 방법을 선택할 수 있다.

[0048] 프라이머 층(가교 결합된 또는 가교 결합되지 않은)에 사용하는데 적합할 수 있는 다른 종류의 폴리머는, 폴리아민(예를 들어, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)); 폴리아미드(예를 들어, 폴리아미드(나일론), 폴리(ε-카프롤락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디아미드)(나일론 66)), 폴리아미드(예를 들어, 폴리아미드, 폴리아민, 및 폴리(피로멜리티미드-1,4-디페닐 에테르)(캡톤)); 비닐 폴리머(예를 들어, 폴리아

크릴아미드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVF₂ 또는 PVDF), 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리클로로트리플루오로 에틸렌, 폴리(이소핵실시아노아크릴레이트), 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, UV 경화가능 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트); 폴리아세탈; 폴리올레핀(예를 들어, 폴리(부탄-1), 폴리(n-헥센-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(테플론)); 폴리에스테르(예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리히드록시부티레이트); 폴리에테르(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO), 열 경화가능 디비닐 에테르); 폴리아라미드(예를 들어, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리에테로아로마틱 혼합물(예를 들어, 폴리벤지이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로사이클릭 혼합물(예를 들어, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀 폴리머(예를 들어, 페놀-포름알데히드); 폴리알킨(예를 들어, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예를 들어, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무); 폴리실록산(예를 들어, 폴리(디메틸실록산)(PDMS), 폴리(디에틸실록산)(PDES), 폴리디페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 폴리머(예를 들어, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라젠)을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이들 폴리머의 기계적 및 물리적 특성(예를 들어, 전도도, 저항)이 알려져 있다. 따라서, 당업자는, 예를 들어 폴리머 혼합물(blends)의 구성요소의 양에 맞추고, 가교-결합 정도(임의의 경우에)의 조정 등에 의해, 예를 들어 기계적 및/또는 전자 특성, 전도성 지지부 및/또는 전기 활성 물질에 대한 접착력, 비전해질 등에서의 용해성 등에 기초하여, 리튬 배터리에 사용하는 데 적합한 폴리머를 선택할 수 있다. 본 명세서에 기재된 것과 같은 간단한 스크리닝 테스트는 물리적/기계적 특성을 갖는 폴리머를 선택하는데 사용될 수 있다.

[0049] 가교 결합가능한 폴리머의 상기 예는 본 발명의 프라이머 층에서 가교 결합되거나, 실질적으로 가교 결합되지 않을 수 있다. 더욱이, 다른 유형의 폴리머는 본 발명의 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층으로서 사용될 수 있다. 폴리머의 상기 예는 본 명세서에 기재된 전기 활성 물질 층에 또한 사용될 수 있다.

[0050] 프라이머의 적합한 조성물, 구성(예를 들어, 가교 결합되거나 실질적으로 가교 결합되지 않는) 및 치수를 결정하는 것은 과도한 실험 없이 당업자에 의해 수행될 수 있다. 다중-층 프라이머와 관련하여 전술한 바와 같이, 제 1 프라이머 층은, 예를 들어 전기 전도 특성, 전해질에서의 불활성, 및 집전체 및 선택적으로 제 2 프라이머 층에 부착할 수 있는 능력에 기초하여 선택될 수 있다. 적합한 제 2 프라이머 층은 전기 활성 물질(및/또는 전기 활성 층의 다른 첨가제, 예를 들어 전기 전도 물질) 및 제 1 프라이머 층 사이에 우수한 접착을 제공할 수 있는 한편, 전해질에서 우수한 전기 전도도 및 불활성을 갖는다. 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층을 형성하는데 사용된 특정 물질은 예를 들어, 전도성 지지부의 물질 조성물, 전기 활성 물질, 및 전해질 뿐 아니라 층을 증착 시키는데 사용된 방법에 따라 좌우될 수 있다. 프라이머 층의 치수는, 전기 화학 전지가 낮은 전체 중량을 가지면서, 각각의 인접한 층에 적합한 접착을 제공하도록 선택될 수 있다.

[0051] 프라이머 층을 위한 적절한 물질을 선택하는 하나의 간단한 스크리닝 테스트는, 프라이머 층을 형성하는 단계와, 층을 전해질에 담그는 단계와, 대조 시스템에 비해 억제 또는 다른 파괴적인 행위(예를 들어, 갈라짐(delamination))가 발생할지를 관찰하는 단계를 포함할 수 있다. 이는 프라이머 층에 부착된 다른 층(예를 들어, 전도성 지지부, 전기 활성 물질, 및/또는 다른 프라이머 층 중 하나 이상)에서 이루어질 수 있다. 다른 간단한 스크리닝 테스트는 하나 이상의 프라이머 층을 포함하는 전극을 형성하는 단계와, 다른 배터리 구성요소의 존재시 배터리의 전해질에 전극을 담그는 단계와, 배터리를 방전/충전하는 단계와, 비방전 용량이 대조 시스템에 비해 더 높거나 더 낮은지를 관찰하는 단계를 포함할 수 있다. 높은 방전 용량은 배터리의 각 구성요소 사이에 우수한 접착 및/또는 전기 전도를 나타낼 수 있고, 낮은 방전 용량은 갈라짐, 층에서의 불량한 전기 전도도, 및/또는 전극 층들 사이의 불량한 전기적 연결을 나타낼 수 있다. 프라이머 층이 적절하게 부착할지를 테스트하기 위해, 와이프(wipe) 테스트가 수행될 수 있다. 와이프 테스트는 예를 들어, 용매(예를 들어 이소프로필 알코올)를 프라이머 층에 도포하는 단계와, 프라이머 층이 용매로 와이핑될 수 있을지를 결정하는 단계를 포함할 수 있다. 또한 갈라짐이 층들 사이에서 발생할지를 결정하기 위해 층들을 구부림으로써 부착이 테스트될 수 있다. 다른 간단한 스크리닝 테스트는 장력 테스트 장치 또는 다른 적합한 장치를 이용하여, N/m² 단위로 측정될 수 있는 표면의 단위 면적{예를 들어 필(peel) 테스트}으로부터 프라이머 층을 제거하는데 필요한 접착력 또는 힘을 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 그러한 실험은 선택적으로 접착에 대한 용매 및/또는 구성요소의 영향을 결정하기 위해 용매(예를 들어, 전해질) 또는 다른 구성요소(예를 들어, 충전제)의 존재시 수행될 수 있다. 다

른 가능한 스크리닝은, 테이프의 스트립이 프라이머 층상에 부착되고 제거되는 스카치 테이프 테스트이다. 프라이머가 전도성 층상에 있는 경우, 접착은 우수하다. 프라이머 층이 테이프의 스트립을 통해 벗겨지는 경우, 접착은 불량하다. 다른 간단한 테스트는 알려져 있고, 당업자에 의해 수행될 수 있다.

[0052] 프라이머 층(예를 들어, 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층)의 두께는 약 0.1미크론 내지 약 10미크론의 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 프라이머 층의 두께는 0.1 내지 1미크론의 두께, 1 내지 5미크론의 두께, 또는 5 내지 10미크론의 두께일 수 있다. 폴리머 층의 두께는 예를 들어 10 미크론 두께보다 크지 않거나, 7 미크론 두께보다 크지 않거나, 5 미크론 두께보다 크지 않거나, 3 미크론 두께보다 크지 않거나, 2.5 미크론 두께보다 크지 않거나, 1 미크론 두께보다 크지 않거나, 0.5 미크론 두께보다 크지 않거나, 0.3 미크론 두께보다 크지 않거나, 0.1 미크론 두께보다 크지 않다. 다중-층 프라이머를 포함하는 몇몇 실시예에서, 제 1 프라이머 층은 제 2 프라이머 층과 동일한 두께를 갖는다. 다른 실시예에서, 제 1 프라이머 층은 제 2 프라이머 층과 다른 두께를 가질 수 있다.

[0053] 몇몇 경우에, 전도성 충전제는 프라이머 층을 형성하는데 사용된 물질에 첨가될 수 있다. 전도성 충전제는 프라이머 층의 중합 물질의 전기 전도 특성을 증가시킬 수 있고, 예를 들어 카본 블랙(예를 들어, Vulcan XC72R 카본 블랙, Printex Xe-2, 또는 Akzo Nobel Ketjen EC-600 JD)과 같은 전도성 카본, 그래파이트 섬유, 그래파이트 파이버릴(fibrils), 그래파이트 분말(예를 들어, Fluka #50870), 활성화된 카본 섬유, 카본 직물, 비활성화된 카본 나노섬유를 포함할 수 있다. 전도성 충전제의 다른 비-제한적인 예는 금속 코팅된 유리 입자, 금속 입자, 금속 섬유, 나노입자, 나노튜브, 나노와이어, 금속 조각(flakes), 금속 분말, 금속 섬유, 금속 메쉬(mesh)를 포함한다. 존재시, 프라이머 층에서의 전도성 충전제의 양은 예를 들어, 10 내지 90wt% 또는 20 내지 80wt% 범위의 프라이머 층(예를 들어, 용매의 적절한 양이 프라이머 층으로부터 제거된 후에 및/또는 층이 적절히 경화된 후에 측정됨)으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 제 1 및/또는 제 2 프라이머 층은 20 내지 40wt%, 20 내지 60wt%, 40 내지 80wt%, 60 내지 80wt% 범위의 프라이머 층에서의 전도성 충전제를 포함할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 전도성 충전제는 전도성 폴리머를 포함할 수 있다. 적합한 전기 활성 전도성 폴리머의 예는, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜, 및 폴리아세틸렌으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전기 활성 및 전기 전도성 폴리머를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 특정 실시예에 대한 바람직한 전도성 폴리머는 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리아세틸렌이다. 당업자에게 알려진 다른 전도성 물질은 또한 전도성 충전제로서 사용될 수 있다.

[0054] 다양한 구성요소의 혼합은, 구성요소의 바람직한 용해 또는 분산이 얻어지는 한 종래 기술에 알려진 임의의 다양한 방법을 이용하여 달성될 수 있다. 적합한 혼합 방법은, 기계적 교반, 그라인딩, 초음파 처리, 볼 밀링(ball milling), 샌드 밀링(sand milling), 및 충돌 밀링(impingement milling)을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0055] 다양한 구성요소의 혼합은 다양한 온도에서 발생할 수 있다. 예를 들어, 구성요소의 바람직한 용해 또는 분산을 얻는데 적합한 시간의 양 동안에 다양한 구성요소는 25℃ 이상, 50℃ 이상, 75℃ 이상, 또는 90℃ 이상에서 혼합될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우에, 프라이머 층에 사용된 폴리머(예를 들어, 폴리비닐 알코올)는 25℃ 이상, 50℃ 이상, 75℃ 이상, 또는 90℃ 이상의 온도로 혼합된다. 그러한 온도에서의 혼합은, 폴리머가 원하는 경우 용해되고 및/또는 분산될 때까지 수행될 수 있다. 이 때 이러한 용해/분산은 프라이머 슬러리를 형성하기 위해 프라이머의 다른 구성요소(예를 들어, 전도성 충전제, 용매, 가교 결합제 등)와, 예를 들어 적합한 온도에서 혼합될 수 있다.

[0056] 전도성 지지부는 일반적으로 제 1 프라이머 층에 대한 우수한 접착 및 전기 전도 연결을 갖는 전도성 요소를 포함한다. 전도성 지지부는, 전극 전체에 생성된 전기 전류를 효과적으로 수집하고, 외부 회로로 안내된 전기 접점의 부착을 위한 유효 표면을 제공하는데 있어서 유용하게 집전체로서 작용할 수 있다. 광범위한 전도성 지지부가 종래 기술에 알려져 있다. 적합한 전도성 지지부는 금속 포일(예를 들어, 알루미늄 포일), 폴리머 필름, 금속화된 폴리머 필름(예를 들어, 알루미늄화된 폴리에스테르 필름과 같은 알루미늄화된 플라스틱 필름), 전기 전도성 폴리머 필름, 전기 전도성 코팅을 갖는 폴리머 필름, 전기 전도성 금속 코팅을 갖는 전기 전도성 폴리머 필름, 및 그 안에 분산된 전도성 입자를 갖는 폴리머 필름을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 본 발명의 몇몇 실시예에서, 전도성 지지부는 알루미늄, 구리 및 니켈과 같은 전도성 금속을 포함할 수 있다. 다른 전도성 지지부는 예를 들어, 팽창된 금속, 금속 메쉬, 금속 그리드, 팽창된 금속 그리드, 금속 울(wool), 직포 카본 직물, 직포 카본 메쉬, 부직포 카본 메쉬, 카본 펠트(felt)를 포함할 수 있다.

[0057] 본 명세서에 기재된 프라이머 층 및 전기 활성 층(예를 들어, 캐소드 활성 층)은 일반적으로 종래 기술에 알려

진 임의의 다양한 방법에 의해 증착될 수 있고, 그런 후에 종래 기술에 알려진 기술을 이용하여 건조될 수 있다. 적합한 핸드 코팅 기술은 코팅 로드 또는 갭 코팅 바의 이용을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 적합한 기계 코팅 방법은 롤러 코팅, 그라비아(gravure) 코팅, 슬롯 압출 성형 코팅, 커튼 코팅, 및 비드 코팅의 이용을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 폴리머 층은 또한 표면에 스핀-코팅될 수 있다. 웹 코팅도 또한 사용될 수 있다. 혼합물로부터 용매/액체의 몇몇 또는 전부의 제거가 바람직하지만, 이것은 종래 기술에 알려진 임의의 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 혼합물로부터 용매의 제거를 위한 적합한 방법의 예는 고온 공기 대류, 가열, 적외선 복사, 흐르는 가스(flowing gases), 진공, 감소된 압력, 추출, 및 간단히 공기 건조를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0058] 건조 및/또는 가교 결합은 일정 온도 범위에서 수행될 수 있다. 적합한 온도는, 일반적으로 끓는점 위에서 액체 매질이 휘발성이 되는 온도 이상의 온도와, 또한 적절한 기와 가교 결합체 사이의 가교 결합 반응이 허용가능한 비율로 발생하는 온도를 포함한다. 적합한 온도는 또한 전도성 지지부, 예를 들어 금속화된 플라스틱 필름이 변형되거나 손상을 받을 수 있는 온도 아래의 온도이다. 몇몇 실시예에서, 건조 및/또는 가교 결합 단계는 약 60 내지 170°C의 온도에서 수행된다.

[0059] 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 프라이머 층은 양의(positive) 또는 전기 활성 물질, 즉 캐소드를 형성하는 물질에 부착할 수 있다. 본 발명의 전기 화학 전지의 캐소드에서 캐소드 활성 물질로 사용하는데 적합한 전기 활성 물질은 전기 활성 전이 금속 동(chalcogenides), 전기 활성 전도성 폴리머, 전기 활성 설퍼-함유 물질, 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "동"이라는 용어는 산소, 설퍼 및 셀레늄의 요소 중 하나 이상을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 적합한 전이 금속 동의 예는 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, W, Re, Os, 및 Ir로 구성된 그룹으로부터 선택된 전이 금속의 전기 활성 산화물, 설퍼아이드, 셀레나이드를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 일실시예에서, 전이 금속 동은 니켈, 망간, 코발트, 및 바나듐의 전기 활성 산화물, 및 철의 전기 활성 설퍼아이드로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 일실시예에서, 캐소드는 다음의 물질 중 하나 이상을 포함한다: 망간 디옥사이드, 카본, 요오드, 은 크롬산염, 은 산화물 및 바나듐 펜톡사이드, 구리 산화물, 구리 옥시포스페이트, 납 설퍼아이드, 구리 설퍼아이드, 철 설퍼아이드, 납 비스무스화물, 비스무스 트리옥사이드, 코발트 디옥사이드, 구리 클로라이드, 망간 디옥사이드, 및 카본. 다른 실시예에서, 캐소드 활성 층은 전기 활성 전도성 폴리머를 포함한다. 적합한 전기 활성 전도성 폴리머의 예는, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜, 및 폴리아세틸렌으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전기 활성 및 전기적 전도성 폴리머를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 바람직한 전도성 폴리머는 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리아세틸렌을 포함한다.

[0060] 몇몇 실시예에서, 본 명세서에 기재된 전기 화학 전지에서 캐소드 활성 물질로 사용하기 위한 전기 활성 물질은 전기 활성 설퍼-함유 물질을 포함한다. 본 명세서에 사용된 "전기 활성 설퍼-함유 물질"은 임의의 형태로 요소 설퍼를 포함하는 캐소드 활성 물질에 관한 것으로, 전기 화학 활성도는 설퍼 원자 또는 모이머티(moieties)의 산화 또는 환원을 수반한다. 본 발명의 실시예 유용한 전기 활성 설퍼-함유 물질의 특성은 종래 기술에 알려진 바와 같이 크게 변할 수 있다. 예를 들어, 일실시예에서, 전기 활성 설퍼-함유 물질은 기본 설퍼를 포함한다. 다른 실시예에서, 전기 활성 설퍼-함유 물질은 기본 설퍼와 설퍼-함유 폴리머의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기 활성 설퍼-함유 물질은 중합화되거나 중합화되지 않을 수 있는, 기본 설퍼, 및 설퍼 원자 및 카본 원자를 포함하는 유기 물질을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 유기 물질은 헤테로 원자, 전도성 폴리머 세그먼트, 조성물, 및 전도성 폴리머를 더 포함하는 유기 물질을 포함한다.

[0061] 설퍼-함유 폴리머의 예는 Skotheim 등의 미국 특허 번호 5,601,947 및 5,690,702와; Skotheim 등의 미국 특허 번호 5,529,860 및 6,117,590과; 공동 양수인의 Gorkovenko 등의 2001년 3월 13일에 허여된 미국 특허 번호 6,201,100과, PCT 공보 WO 99/33130에 기재된 것을 포함한다. 폴리설퍼아이드 연쇄(linkages)를 포함하는 다른 적합한 전기 활성 설퍼-함유 물질은 Skotheim 등의 미국 특허 번호 5,441,831과; Perichaud 등의 미국 특허 번호 4,664,991과; Naoi 등의 미국 특허 번호 5,723,230, 5,783,330, 5,792,575 및 5,882,819에 기재되어 있다. 전기 활성 설퍼-함유 물질의 또 다른 예는 예를 들어, Armand 등의 미국 특허 번호 4,739,018과; 양쪽 모두 De Jonghe 등의 미국 특허 번호 4,883,048 및 4,917,974와; 양쪽 모두 Visco 등의 미국 특허 번호 5,162,175 및 5,516,598과; Oyama 등의 미국 특허 번호 5,324,599에 기재된 디설퍼아이드 기를 포함하는 전기 화학 설퍼-함유 물질을 포함한다.

[0062] 일실시예에서, 캐소드 활성 층의 전기 활성 설퍼-함유 물질은 50w% 초과 설퍼를 포함한다. 다른 실시예에서, 전기 활성 설퍼-함유 물질은 75w% 초과 설퍼를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 전기 활성 설퍼-함유 물질은

90w% 초과를 포함한다.

- [0063] 본 발명의 캐소드 활성 층은 약 20 내지 100w%의 전기 활성 캐소드 물질(예를 들어, 적절한 양의 용매가 캐소드 활성 층으로부터 제거된 후에 및/또는 층이 적절하게 경화된 후에 측정됨)을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 캐소드 활성 층에서의 전기 활성 설퍼-함유 물질의 양은 5 내지 30w%의 캐소드 활성 층의 범위에 있다. 다른 실시예에서, 캐소드 활성 층에서의 전기 활성 설퍼-함유 물질의 양은 20 내지 90w%의 캐소드 활성 층의 범위에 있다.
- [0064] 캐소드(뿐 아니라 본 명세서에 기재된 전극의 프라이머 층)의 조제를 위해 적합한 액체 매질(예를 들어, 용매)의 비-제한적인 예는 수용액, 비-수용액, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 예를 들어 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 아세톤, 톨루엔, 실렌, 아세토니트릴, 시클로헥산, 및 이들의 혼합물과 같은 액체가 사용될 수 있다. 물론, 다른 적합한 용매는 또한 필요한 경우 사용될 수 있다.
- [0065] 양의 전극 층은 종래 기술에 알려진 방법에 의해 조제될 수 있다. 예를 들어, 하나의 적합한 방법은, (a) 본 명세서에 기재된 바와 같이, 전기 활성 설퍼-함유 물질을 액체 매질에 분산시키거나 현탁시키는 단계와; (b) 단계 (a)의 혼합물에 전도성 충전제 및/또는 결합제를 선택적으로 첨가하는 단계와; (c) 전기 활성 설퍼-함유 물질을 분산시키기 위해 단계 (b)로부터 야기된 조성물을 혼합하는 단계와; (d) 단계 (c)로부터 야기된 조성물을 적합한 기재 상에 주조하는 단계와; (e) 캐소드 활성 층을 제공하기 위해 단계 (d)로부터 야기된 조성물로부터 액체의 일부 또는 전부를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0066] 본 명세서에 기재된 애노드 활성 층을 위한 적합한 음의 전극 물질은 전도성 기재 상에 증착된 리튬 포일 및 리튬과 같은 리튬 금속과, 리튬 합금(예를 들어, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이들이 바람직한 음의 전극 물질이지만, 집전체는 또한 다른 전지 화학 분야에 사용될 수 있다.
- [0067] 음의 전극 물질(예를 들어, 리튬과 같은 알칼리 금속 애노드)을 기재 상에 증착시키는 방법은 열 증착, 스퍼터링, 제트 증기 증착, 및 레이저 연마와 같은 방법을 포함할 수 있다. 대안적으로, 애노드가 리튬 포일, 또는 리튬 포일 및 기재를 포함하는 경우, 이들은 애노드를 형성하기 위해 종래 기술에 알려진 적층 프로세스에 의해 함께 적층될 수 있다.
- [0068] 양의 및/또는 음의 전극은, 선택적으로 본 명세서에 그 전체가 참고용으로 병합된, Mikhaylik 등의 2007년 12월 4일에 출원된 "separation of Electrolytes"라는 명칭의 국제 특허 출원 PCT/US2007/024805에 기재된 것과 같은 적합한 전해질과 바람직하게 상호 작용하는 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.
- [0069] 전기 화학 또는 배터리 전지에 사용된 전해질은 이온의 저장 및 운송을 위한 매질로서 작용할 수 있고, 고체 전해질 및 겔 전해질의 특수한 경우에, 이들 물질은 추가적으로 애노드와 캐소드 사이에 격리부로서 작용할 수 있다. 이온을 저장 및 운송할 수 있는 임의의 액체, 고체, 또는 겔 물질은, 물질이 애노드 및 캐소드에 대해 전기 화학적 및 화학적으로 반응하지 않는 한 사용될 수 있고, 물질은 애노드와 캐소드 사이에 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 운송을 용이하게 한다. 전해질은 애노드와 캐소드 사이의 단락을 방지하기 위해 전기적 비-전도성일 수 있다.
- [0070] 전해질은 이온 전도도를 제공하기 위한 하나 이상의 이온 전해질 염과, 하나 이상의 액체 전해질 용매와, 겔 폴리머 물질, 또는 폴리머 물질을 포함할 수 있다. 적합한 비-수용성 전해질은 액체 전해질, 겔 폴리머 전해질, 및 고체 폴리머 전해질로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 유기 전해질을 포함할 수 있다. 리튬 배터리를 위한 비-수용성 전해질의 예는 "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", Elsevier, 암스테르담, (1994)의 챕터 4, pp.137-165에 dorniney에 의해 기재되어 있다. 겔 폴리머 전해질 및 고체 폴리머 전해질의 예는 "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", Elsevier, 암스테르담, (1994)의 챕터 3, pp.93-136에 Alamgir 등에 의해 기재되어 있다. 본 명세서에 기재된 배터리에 사용될 수 있는 이중 전해질 조성물은 Mikhaylik 등의 "separation of Electrolytes"라는 명칭으로 2006년 12월 4일에 출원된 미국 가특허출원에 기재되어 있다.
- [0071] 유용한 비-수용성 액체 전해질 용매의 예는, 예를 들어 N-메틸 아세트아미드, 아세토니트릴, 아세탈, 케탈, 에스테르, 카르보네이트, 설펜, 설파이트, 설포산, 알파틱 에테르, 사이클릭 에테르, 글리메, 폴리에테르, 포스페이트 에스테르, 실록산, 디옥솔란, N-알킬피롤리돈과 같은 비-수용성 유기 용매, 이전 것의 치환된 형태, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 이전 것의 플루오르화 유도체는 또한 액체 전해질 용매로서 유용하다.

- [0072] 몇몇 경우에, 수용성 용매는 리튬 전지를 위한 전해질로서 사용될 수 있다. 수용성 용매는 이온 염과 같은 다른 구성요소를 포함할 수 있는 물을 포함할 수 있다. 전술한 바와 같이, 몇몇 실시예에서, 전해질은 전해질에서 수소 이온의 농도를 감소시키도록, 리튬 히드록사이드와 같은 중, 또는 전해질 염기를 나타내는 다른 중을 포함할 수 있다.
- [0073] 액체 전해질 용매는 또한 겔 폴리머 전해질, 즉 반-고체 망을 형성하는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 전해질을 위한 가소제로서 유용할 수 있다. 유용한 겔 폴리머 전해질의 예는, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에테르, 설폰화 폴리이미드, 퍼플루오르화 막(NAFION 수지), 폴리디비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 이전 것의 유도체, 이전 것의 공중합체, 이전 것의 가교 결합된 및 망 구조, 및 이전 것의 혼합물, 및 선택적으로 하나 이상의 가소제로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 폴리머를 포함하는 것을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 몇몇 실시예에서, 겔 폴리머 전해질은 10 내지 20%, 20 내지 40%, 60 내지 70%, 70 내지 80%, 80 내지 90%의 부피의 이중 전해질을 포함한다.
- [0074] 몇몇 실시예에서, 하나 이상의 고체 폴리머는 전해질을 형성하는데 사용될 수 있다. 유용한 고체 폴리머 전해질의 예는, 폴리에테르, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 이전 것의 유도체, 이전 것의 공중합체, 이전 것의 가교 결합된 및 망 구조, 이전 것의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 폴리머를 포함하는 것을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.
- [0075] 전해질을 형성하기 위해 종래 기술에 알려진 전해질 용매, 겔제(gelling agents), 및 폴리머 이외에, 전해질은 이온 전도도를 증가시키기 위해 또한 종래 기술에 알려진 하나 이상의 이온 전해질 염을 더 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 전해질에 사용하기 위한 이온 전해질 염의 예는 LiSCN , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , LiSO_3CH_3 , LiBF_4 , LiB(Ph)_4 , LiPF_6 , $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$, 및 $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 유용할 수 있는 다른 전해질 염은 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x), 및 유기 이온 폴리설파이드(LiS_xR)의 리튬 염, 및 Lee 등의 미국 특허 번호 5,538,812에 기재된 것을 포함하고, 여기서 x 는 1 내지 20의 정수이고, n 은 1 내지 3의 정수이고, R 은 유기 기이다.
- [0077] 몇몇 실시예에서, 전기 화학 전지는 캐소드와 애노드 사이에 삽입된 격리부를 더 포함할 수 있다. 격리부는 고체 비-전도성 또는 절연성 물질일 수 있고, 이러한 물질은 애노드 및 캐소드를 서로 분리시키거나 절연시켜, 단락을 방지하고, 애노드와 캐소드 사이에 이온의 운송을 허용한다.
- [0078] 격리부의 기공(pores)은 부분적으로 또는 실질적으로 전해질로 채워질 수 있다. 격리부는 전지의 제조 동안 애노드 및 캐소드와 인터리빙되는(interleaved) 다공성 자유 직립형(standing) 필름으로서 공급될 수 있다. 대안적으로, 다공성 격리부 층은, 예를 들어 Carlson 등의 PCT 공보 WO 99/33125 및 Bagley 등의 미국 특허 번호 5,194,341에 기재된 바와 같이, 전극들 중 하나의 표면에 직접 도포될 수 있다.
- [0079] 다양한 격리부 물질은 종래 기술에 알려져 있다. 적합한 고체 다공성 격리부 물질의 예는 예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 유리 섬유 필터 페이퍼, 및 세라믹 물질을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 본 발명에 사용하는데 적합한 격리부 및 격리부 물질의 추가 예는 미공성(microporous) 크세로겔 층, 예를 들어 미공성 허위-벽식 층을 포함하는 것이며, 이것은 공동 양수인인 Carlson 등의 미국 특허 번호 6,153,337 및 6,306,545에 기재된 바와 같이, 자유 직립 필름으로서 또는 전극들 중 하나 상의 직접 코팅 도포에 의해 제공될 수 있다. 고체 전해질 및 겔 전해질은 또한 그 전해질 기능 이외에 격리부로서 작용할 수 있다.
- [0080] 본 발명자는 또한 특정한 성능 특성을 갖는 리튬 배터리가 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 일 실시예에서, 활성 애노드 층으로서 리튬 금속을 포함하는 애노드 및 활성 캐소드 층으로서 설파를 포함하는 캐소드를 포함하는 리튬 배터리는 $50 \Omega\text{cm}^2$ 미만의 면적 비저항을 갖는다. 즉, 배터리의 임의의 전해질, 격리부, 또는 다른 구성요소(들)를 포함하는 전체 배터리 조립체의 면적 비저항은 $50 \Omega\text{cm}^2$ 미만이다. 특정 실시예에서, 리튬 배터리의 면적 비저항은 40, 30, 20, 10, 또는 $5 \Omega\text{cm}^2$ 미만이다. 그러한 면적 비저항은 몇몇 경우에, 배터리의 내부 저항 또는 분극을 감소시키는 구성요소를 이용함으로써, 및/또는 구성요소들 사이(예를 들어, 전극과 집전체 사이) 전자 전도를 촉진시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서, 리튬 배터리는 활성 캐소드 층과 캐소드 집전체 사이에 위치한 하나 이상의 프라이머 층을 포함하며, 프라이머 층의 적어도 하나는 히드록실 기를 포함하는 중합 물질을 포함한다. 프라이머 층(들)은 적어도 부분적으로 가교 결합되거나 실질적으로

가고 결합될 수 없는 폴리비닐 알코올을 포함하거나 본질적으로 폴리비닐 알코올로 형성될 수 있다. 프라이머 층(들)은 본 명세서에 기재된 다른 특성(예를 들어, 특정 w%의 가고 결합)을 가질 수 있다. 프라이머 층의 히드록실기는 집전체와 전기 활성 물질 사이의 접착을 증가시킬 수 있고, 및/또는 전극과 전기 활성 물질 사이의 전기 전도를 촉진시켜, 배터리의 낮은 면적 비저항을 초래한다. 더욱이, 배터리에서 그러한 프라이머 층의 포함은 배터리의 방전 용량 및 비에너지 밀도를 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 프라이머를 포함하는 배터리는 $50\Omega\text{cm}^2$ 미만의 면적 비저항, 및 적어도 150, 250, 350, 또는 500 Wh/kg의 에너지 밀도를 달성할 수 있다.

[0081] 당업자는 종래 기술에 알려진 방법에 의해 면적 비저항을 결정할 수 있다. 예를 들어, 특정 배터리의 면적 비저항은 다음과 같이 결정될 수 있다. 배터리는 특정 시간 동안 방전 및 충전될 수 있다. 다음 사이클에서, 완전-충전된 배터리는 특정 범위 내에서 상이한 전류(I)로 방전될 수 있다. 전지 전압(V(I))은 상이한 전류에서 방전의 중간에서 측정될 수 있다. 이 때, 전지 분극(P)은 수학적 식 1에 따라 방전의 중간에서의 전지 개방 회로 전압(OCV)과 특정 전류에서의 전압(V(I)) 사이의 차이로서 계산될 수 있다:

수학적 식 1

[0082] $P = OCV - V(I)$

[0083] 방전 전류에 대한 전지 분극은 그려질(plotted) 수 있다; 라인의 경사는 수학적 식 2에 도시된 바와 같이, 전지 직류 저항(DCR)을 나타낸다.

수학적 식 2

[0084] $DCR = dP/dI$

[0085] 캐소드-격리부-애노드 스택 면적 비저항(ASR)을 결정하기 위해, 전지 DCR은 먼저 탭(tab) 저항(R_{tab})(예를 들어, 전극 조립체에 사용된 임의의 탭의 저항)에 대해 수정될 수 있고, 그런 후에 수학적 식 3에 따라 활성 전극 영역(A)을 고려함으로써 ASR로 변환될 수 있다:

수학적 식 3

[0086] $ASR = (DCR - R_{\text{tab}}) * A$

[0087] 예 10은 폴리비닐 알코올을 포함하는 프라이머 층을 포함하는 리튬 배터리의 제조와, 본 발명의 일실시예에 따른 배터리의 면적 비저항의 측정을 기재한다.

[0088] 이러한 개시를 수반하는 도면은 단지 개략적이고, 실질적으로 평평한 배터리 장치를 도시한다. 임의의 전기 화학 전지 장치가 임의의 구성에서, 본 발명의 원리를 이용하여 구성될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 도 1을 참조하여, 전극(2)은, 구성요소(24, 26, 및 30)가 구성요소(24, 26, 30)의 유사하거나 동일한 세트에 도시된 층의 대향측 위에 덮일 수 있다. 이러한 장치에서, 실질적으로 미러-이미지 구조는 전극(2)을 통과하는 미러 평면으로 생성된다. 이것은, 예를 들어 전극(2)의 층이 구조(24, 26, 및 30)에 의해 각 측면 상에 둘러싸이는 "롤링된(rolled)" 배터리 구조에서(또는, 본 명세서의 다른 도면에 도시된 대안적인 장치의 층으로 된 구조에서)의 경우이다. 애노드의 각 보호 구조의 외부 상에, 전해질이 제공되고, 전해질에 마주보게, 대향 전극 {예를 들어, 전극(2)이 캐소드인 경우에서 애노드}이 제공된다. 롤링된 장치에서, 또는 교대로 된 애노드 및 캐소드 작용성의 다중 층을 포함하는 다른 장치에서, 구조는 애노드, 전해질, 캐소드, 전해질, 애노드, 등을 수반하며, 여기서 각 애노드는 본 개시의 임의의 부분에, 또는 본 명세서에 그 전체가 참고용으로 병합된, Affinito 등의 "Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries"라는 명칭으로 2006년 4월 06일에 출원된 미국 특허 출원 번호 11/400,025에 더 구체적으로 기재된 애노드 안정화 구조를 포함할 수 있다. 물론, 그러한 조립체의 외부 경계에서, "종단" 애노드 또는 캐소드가 존재할 것이다. 그러한 층으로 된 또는 롤링된 구조를 상호 연결하는 회로는 종래 기술에

잘 알려져 있다.

[0089] 다음 예는 본 발명의 특정 실시예를 예시하도록 의도되지만, 본 발명의 전체 범위를 한정하고 예시하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 다음 물질은 아래의 예에 수용된 것으로 사용되었다: Celanese Corporation으로부터의 Celvol 425(폴리비닐 알코올); Celanese Corporation으로부터의 Celvol 165(폴리비닐 알코올, 99.4% 가수 분해됨) 및 Celvol 425(폴리비닐 알코올, 96.0% 가수 분해됨); Cabot Corporation으로부터의 Vulcan XC72R(카본 블랙); Fluka로부터의 그래파이트(그래파이트 분말), 50870; Alfa Aesar로부터의 설퍼(요소 설퍼, 침지됨, 100 메쉬); Advanced Polymers International, Inc.로부터의 Gel Tac 100G(아크릴 접착제); Degussa corporation으로부터의 Printex XE-2(카본 블랙); Hercules로부터의 Polycup 172(양이온 아민 폴리머-에피클로로하이드린 부가 가교 결합제); Dow Chemicals로부터의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올); ISP로부터의 PVP/VA I-535(폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체); Solutia로부터의 Butvar B98(폴리비닐 부티랄); Rhom 및 Haas로부터의 Rhoplex GL 618(아크릴 결합제); Akzo Nobel로부터의 Ketjen EC-600 JD(카본 블랙); Bayer로부터의 다기능 아지리딘; Aldrich로부터의 암모늄 히드록사이드(29% 용액), cat#22122-8.

[0090] **예 1**

[0091] 이 예는 본 발명의 일 실시예에 따라, 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드{2-미크론-두께의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 제 1 프라이머 층 및 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Al/PET) 집전체를 포함}를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한 제 1 프라이머 층이 집전체에 대한 우수한 접착을 달성했다는 것을 보여준다.

[0092] 프라이머를 조제하기 위해, 6w%의 폴리비닐 알코올(Celvol 425) 및 94w%의 물은 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은, 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 프라이머 슬러리는 5.4w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 34.6w%의 이소프로필 알코올과, 60w%의 Celvol 425 용액을 세라믹 비드를 갖는 볼 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 12 피트/분의 웹 속도로 6 미크론 두께의 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Al/PET) 필름의 양쪽 면상에 슬롯 다이에 의해 코팅되었다. 코팅은 약 100℃로 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 Al/PET 기재의 각 면 상에 약 2미크론의 두께를 갖는다. 두께는 Mitutoyo 두께 게이지(일본)를 이용하여 측정되었다. 기재(Al/PET 기재)는 코팅되기 전에 측정되었고, 그런 후에 건조된 프라이머로 코팅된 후에 측정되었다. 프라이머 코팅의 두께는 코팅된 기재와 코팅되지 않은 기재 사이의 차이로써 측정되었다.

[0093] 캐소드 슬러리는 83.22w%의 이소프로필 알코올과, 11.52w%의 설퍼와, 3.52w%의 Printex XE-2(카본 블랙)와, 0.32w%의 그래파이트와, 1.42w%의 Gel Tac 100G(아크릴 접착제)를 Attritor 그라인더에서 밀링함으로써 조제되었다. 이러한 슬러리는 공동-용매(co-solvents)로서 30w%의 물과 70w%의 이소프로필 알코올을 함유하는 9w%의 고체를 갖는 캐소드 슬러리를 제작하기 위해 물과 이소프로필 알코올로 추가로 희석되었다. 슬러리는 프라이머 층의 상부에서 닥터 블레이드(doctor blade)를 통해 코팅되었다. 코팅된 캐소드는 3분 동안 80℃로 그리고 3분 동안 120℃로 건조되었다. 코팅된 캐소드는 1.80mg/cm²의 설퍼를 갖는다. 프라이머 층은 기재 및 캐소드 조성물 모두에 우수한 접착을 갖는다.

[0094] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 미크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치(pouch)에 위치되었다. 0.3ml의 전해질(86.4w%의 1.3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)은 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 4에 도시된 바와 같이 측정되었다.

[0095] **비교예 1**

[0096] 이 비교예는 예 1의 전기 화학 전지와 비교로서 사용하기 위해 표준 인텔리코트(Intelicoat) 프라이머를 포함하는 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 설퍼 캐소드는 2-층의 인텔리코트 프라이머를 갖는 6 미크론 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기재와: 제 1 가교 결합된 프라이머 층(1.5 미크론 두께) 및 기재의 각 면에 도포된 제 2 가교 결합되지 않은 아크릴레이트 프라이머 층(1.5 미크론 두께)을 포함했다.

[0097] 인텔리코트 프라이머(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)를 갖는 집전체가 캐소드를 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 집전체에 부착시키기 위해 폴리비닐 알코올 프라이머 대신에 사용되었다는 점을 제외하고, 예 1에 제공된 물질 및 절차가 사용되었고 뒤따른다. 기재의 양면 상의 프

라이머 층을 포함하는 인텔리코트 집전체의 두께는 12 마이크론이었다.

[0098] 비교 예의 전지의 비방전 용량은 도 4에 도시된 바와 같이 (설퍼의 그램당 mAh 단위로) 측정되었다. 도 4에 도시된 바와 같이, 예 1의 전기 화학 전지는 비교예 1의 전기 화학 전지보다 800 mAh/gS 이상의 비방전 용량을 갖는 더 많은 수의 사이클을 가졌다. 따라서, 예 1의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 제 1 프라이머 층은 캐소드 및 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 집전체 모두에 우수한 접착을 달성하였고, 비교예 1의 프라이머보다 전기 화학 전지에서의 더 나은 안정성을 갖는다는 것이 추론될 수 있다.

[0099] **예 2**

[0100] 이 예는 본 발명의 일실시예에 따라, 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드(2-마이크론-두께의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 제 1 프라이머 층 및 알루미늄 포일 집전체를 포함)를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한 제 1 프라이머 층이 집전체에 우수한 접착을 달성하였음을 보여준다.

[0101] 프라이머를 조제하기 위해, 4.5w%의 Celvol 165(폴리비닐 알코올) 및 95.5w%의 물이 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 프라이머 슬러리는 4.2w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 27.88w%의 이소프로필 알코올과, 5.70w%의 물과, 62.22w%의 Celvol 165 용액을 세라믹 비드를 갖는 볼 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 12 마이크론 두께의 알루미늄 포일의 한 면상에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 코팅은 3분 동안 85℃ 및 3분 동안 120℃로 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 코팅된 기재 및 코팅되지 않은 기재의 두께 사이의 차이에 의해 측정된 바와 같이 약 2마이크론의 두께를 갖는다.

[0102] 캐소드 슬러리는 83.22w%의 이소프로필 알코올과, 11.52w%의 설퍼와, 3.52w%의 Printex XE-2(카본 블랙)와, 0.32w%의 그래파이트와, 1.42w%의 Gel Tac 100G(아크릴 접착제)를 Attritor 그라인더에서 밀링함으로써 조제되었다. 이러한 슬러리는 공동-용매로서 30w%의 물과 70w%의 이소프로필 알코올을 함유하는 9w%의 고체를 갖는 캐소드 슬러리를 제작하기 위해 물과 이소프로필 알코올로 추가로 희석되었다. 슬러리는 프라이머 층의 상부에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 코팅된 캐소드는 3분 동안 80℃로 그리고 3분 동안 120℃로 건조되었다. 코팅된 캐소드는 2.10mg/cm²의 설퍼를 갖는다.

[0103] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 마이크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치에 위치되었다. 0.3ml의 전해질(86.4w%의 1.3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)은 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 5에 도시된 바와 같이 측정되었다.

[0104] **비교예 2**

[0105] 이 비교예는 예 2의 전기 화학 전지와 비교로서 사용하기 위해 표준 인텔리코트 프라이머를 포함하는 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 설퍼 캐소드는 2-층의 프라이머, 즉 제 1 가교 결합된 프라이머 층(1.5 마이크론의 두께) 및 집전체의 각 면에 도포된 제 2 가교 결합되지 않은 아크릴레이트 프라이머 층(1.5 마이크론의 두께)를 갖는 6 마이크론의 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 집전체를 포함했다.

[0106] 3 마이크론의 2 층의 인텔리코트 프라이머 코팅(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)이 폴리비닐 알코올 프라이머 층 대신에 사용되었고, 6 마이크론 알루미늄화된 PET 필름이 집전체로서 12 마이크론 두께의 알루미늄 포일 대신에 사용되었다는 점을 제외하고, 예 2에 제공된 물질 및 절차가 사용되었고 뒤따른다.

[0107] 비교 예의 전지의 비방전 용량은 도 5에 도시된 바와 같이 측정되었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 예 2의 전기 화학 전지는 비교예 2의 전기 화학 전지보다 더 오랜 사이클 수명을 가졌다. 따라서, 예 2의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머는 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 모두에 우수한 접착을 달성하였다.

[0108] **예 3**

[0109] 이 예는 본 발명의 일실시예에 따라, 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드(가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 층 및 가교 결합되지 않은 폴리비닐 부티랄/폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체 층을 포함하는 이중 층 프라이머와, 알루미늄 포일 집전체를 포함)를 포함하는 각형 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한, 이중 층 프라이머가 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 모두에 우수한 접착을 달성했다는 것을 보

여준다.

[0110] 폴리비닐 알코올을 포함하는 제 1 프라이머 층을 조제하기 위해, 6.00w%의 Celvol 425(폴리비닐 알코올) 및 94.00w%의 물은 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 제 1 프라이머 슬러리는 33.30w%의 이소프로필 알코올과, 4.20w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 2.00w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 25.50w%의 물과, 35.00w%의 Celvol 425 용액을 유리 비드를 갖는 에이거(Eiger) 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 9 마이크론 두께의 알루미늄 포일의 양쪽 면상에서 마이크로 그라비어 코팅 헤드를 통해 코팅되었다. 코팅은 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 약 1.4 마이크론의 두께를 갖는다.

[0111] 폴리비닐 부티랄/폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체를 포함하는 제 2 프라이머 층을 조제하기 위해, 제 2 프라이머 슬러리는 76.90w%의 이소프로필 알코올과, 4.2w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 9.80w%의 Butvar B98(폴리비닐 부티랄) 용액(이소프로필 알코올에서의 10w%의 고체)과, 9.10w%의 PVP/Va I-555(폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체) 용액(IPA에서 20w%의 고체)를 유리 비드를 갖는 에이거 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 제 1 프라이머 층의 양쪽 면상에서 마이크로 그라비어 코팅 헤드를 통해 코팅되었다. 건조된 제 2 프라이머 층은 약 0.6 마이크론의 두께를 갖는다.

[0112] 캐소드 슬러리는 88.00w%의 이소프로필 알코올과, 8.76w%의 셀퍼와, 0.60 폴리에틸렌 왁스와, 1.92w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 0.72w%의 Ketjen EC-600 JD 카본 블랙을 Attritor 그라인더에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 제 2 프라이머 층상에서 다이를 통해 코팅되었고, 오븐에서 건조되었다. 코팅된 캐소드는 $1.59\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 부하의 셀퍼를 갖는다.

[0113] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 9 마이크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 각형 전지를 형성하기 위해 함께 감겨졌고, 7.6 그램의 전해질(80.1w%의 1.3-디옥솔란, 12.3w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1.0w%의 리튬 니트레이트, 6.6w%의 Li_2S_6)을 갖는 파우치에 위치되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 6에 도시된 바와 같이 측정되었다.

[0114] 비교예 3

[0115] 비교예는 예 3의 전기 화학 전지와 비교로서 사용하기 위해 리튬 애노드 및 셀퍼 캐소드를 포함하는 각형 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 셀퍼 캐소드는 2-층 프라이머, 즉 기재의 각 면에 도포된 제 1 가교 결합된 프라이머 층(1.5 마이크론 두께) 및 제 2 가교 결합되지 않은 아크릴레이트 프라이머 층(1.5 마이크론 두께)을 갖는 12 마이크론 알루미늄 포일 기재를 포함했다.

[0116] 3 마이크론의 2 층의 인텔리코트 프라이머 코팅(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)이 이중 층 프라이머 대신에 사용되었고, 12 마이크론 두께의 알루미늄 포일이 집전체로서 9 마이크론 두께의 알루미늄 포일 대신에 사용되었다는 점을 제외하고, 예 3에 제공된 물질 및 절차가 전기 화학 전지를 제조하기 위해 사용되었고 뒤따른다.

[0117] 비교예 전지의 비방전 용량은 도 6에 도시된 바와 같이 측정되었다. 도 6에 도시된 바와 같이, 예 3의 전기 화학 전지는 비교예 3의 전기 화학 전지보다 더 긴 사이클 수명을 갖는다. 따라서, 예 3의 이중 층 프라이머가 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 모두에 우수한 접착을 달성했다는 것이 추론될 수 있다.

[0118] 예 4

[0119] 이 예는 본 발명의 일실시예에 따라, 리튬 애노드 및 셀퍼 캐소드(가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 층 및 가교 결합되지 않은 폴리비닐 피롤리돈 및 폴리비닐 아세테이트 공중합체 층을 포함하는 이중 층 프라이머와, 알루미늄 포일 집전체를 포함함)를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한, 이중 층 프라이머가 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 모두에 우수한 접착을 달성했다는 것을 보여준다.

[0120] 폴리비닐 알코올을 포함하는 제 1 프라이머 층을 조제하기 위해, 6.00w%의 Celvol 425(폴리비닐 알코올) 및 94.00w%의 물은 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 제 1 프라이머 슬러리는 33.30w%의 이소프로필 알코올과, 4.20w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 2.00w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 25.50w%의 물과, 35.00w%의 Celvol 425 용액을 유리 비드를 갖는 에이거 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 9 마이크론 두께의 알루미늄 포일의 양쪽 면상에서 슬롯 다이 코팅 헤드를 통해 코팅되었다. 코팅은 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 기재의 각 면상에서 약 2.0 마이크론

론의 두께를 갖는다.

[0121] 가교 결합되지 않은 폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체 및 아크릴 폴리머를 포함하는 제 2 프라이머 층을 조제하기 위해, 제 2 프라이머 슬러리는 8.8 그램의 이소프로필 알코올과, 8.4 그램의 물과, 0.4 그램의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 0.8 그램의 Vulcan XC 72R(카본 블랙)과, 0.8 그램의 PVP/VA I-535(폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체)와, 0.8 그램의 Rhoplex GL618(아크릴 폴리머 결합제)를 스테인리스 스틸 볼을 갖는 병에서 밀링함으로써 만들어졌다. 슬러리는 제 1 프라이머 층상에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 제 2 프라이머 층은 3분 동안 80℃로 오븐에서 건조되었다. 제 2 프라이머 층의 두께는 기재의 각 면에 적용된 바와 같이 약 2미크론이었다.

[0122] 캐소드 슬러리는 88.00w%의 이소프로필 알코올과, 8.76w%의 셀퍼와, 0.60 폴리에틸렌 왁스와, 1.92w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 0.72w%의 Ketjen EC-600 JD 카본 블랙을 Attritor 그라인더에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 제 2 프라이머 층상에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 캐소드 코팅은 3분 동안 80℃로 그리고 3분 동안 120℃로 오븐에서 건조되었다.

[0123] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 미크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치에 위치되었다. 0.3 ml의 전해질(86.4w%의 1.3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)가 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 7에 도시된 바와 같이 측정되었다.

[0124] **예 5**

[0125] 이 예는 이중 층 프라이머를 포함하는 셀퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재하며, 상기 이중 층 프라이머는 1.) 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 층과, 2.) 폴리비닐 피롤리돈/폴리비닐 아세테이트 공중합체 및 아크릴 폴리머를 포함하는 가교 결합된 층을 포함하며, 여기서 아크릴 폴리머에 대한 공중합체의 비율은 2.1:1이었다. 프라이머 층은 알루미늄 포일 집전체 상에 증착되었다. 이 예는, 이중 층 프라이머가 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였다는 것을 보여준다. 이 예는 또한, 아크릴 폴리머에 대한 폴리비닐 피롤리돈/폴리비닐 아세테이트 공중합체의 더 높은 비율(예를 들어, 예 6에 기재된 0.9:1에 비해 2.1:1의 비율)을 포함하는 제 2 프라이머 층이 제 2 프라이머 층과 캐소드 사이의 접착을 증가시켰다는 것을 예시한다.

[0126] 폴리비닐 알코올을 포함하는 제 1 프라이머 층을 조제하기 위해, 예 4에 기재된 절차가 뒤따른다.

[0127] 가교 결합된 폴리비닐 피롤리돈 비닐 아세테이트 공중합체 및 아크릴 폴리머를 포함하는 제 2 프라이머 층을 조제하기 위해, 예 4에 기재된 절차가 뒤따라서, 제 2 프라이머 슬러리를 얻게 된다. 아크릴 폴리머(Rhoplex GL 618)에 대한 폴리비닐 피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체(PVP/VA I-535)의 비율은 2.1:1이었다. 7 그램의 제 2 프라이머 슬러리에는 0.2 그램의 Pfaz 322(다기능 아지리딘) 용액(이소프로필 알코올에서 10%) 및 1 방울의 암모늄 히드록사이드(29%의 물 용액)이 첨가되었다. 슬러리는 제 1 프라이머 층상에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 제 2 프라이머 층은 3분 동안 80℃로 오븐에서 건조되었다. 제 2 프라이머 층의 두께는 기재의 각 면에 적용된 바와 같이 약 2 미크론이었다.

[0128] 캐소드 코팅 층을 조제하기 위해, 예 4에 기재된 캐소드 조성물 및 절차가 뒤따른다.

[0129] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 미크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치에 위치되었다. 0.3 ml의 전해질(86.4w%의 1.3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)가 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 7에 도시된 바와 같이 측정되었다.

[0130] **예 6**

[0131] 이 예는 이중 층 프라이머를 포함하는 셀퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재하며, 상기 이중 층 프라이머는 1.) 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 층과, 2.) 폴리비닐 피롤리돈/폴리비닐 아세테이트 공중합체 및 아크릴 폴리머를 포함하는 가교 결합된 층을 포함하며, 여기서 아크릴 폴리머에 대한 공중합체의 비율은 0.9:1이었다. 프라이머 층은 알루미늄 포일 집전체 상에 증착되었다. 이 예는, 이중 층 프라이머가 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였다는 것을 보여준다.

- [0132] 폴리비닐 알코올을 포함하는 제 1 프라이머 층을 조제하기 위해, 예 3에 기재된 절차가 뒤따른다.
- [0133] 가교 결합된 폴리비닐 피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체 및 아크릴 폴리머를 포함하는 제 2 프라이머 층을 조제하기 위해, 제 2 프라이머 슬러리 사전 혼합물(premix)은 8.6 그램의 이소프로필 알코올과, 8.6 그램의 물과, 0.4 그램의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 0.8 그램의 Vulcan XC72R(카본 블랙)과, 0.5 그램의 PVP/VA I-555(폴리비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체) 용액과, 1.2 그램의 Rhoplex GL 618(아크릴 폴리머 결합제)을 스테인리스 스틸 볼을 갖는 병에서 밀링함으로써 만들어졌다. 아크릴 폴리머(Rhoplex GL 618)에 대한 폴리비닐 피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체(PVP/VA I-535)의 비율은 0.9:1이었다. 사전 혼합물은 0.2 그램의 Pfaz 322(다기능 아지리딘) 용액(이소프로필 알코올에서 10w%) 및 1 방울의 암모늄 히드록사이드(물에서 29w%)로 혼합되었다. 제 2 프라이머 층의 두께는 집전체의 각 면에 적용된 바와 같이 약 2 마이크론이었다.
- [0134] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 9 마이크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 2 밀 두께의 리튬 포일은 각형 전지를 형성하기 위해 함께 적층되었고, 7.6 그램의 전해질(80.1w%의 1.3-디옥솔란, 12.3w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1.0w%의 리튬 리트레이트, 6.6w%의 Li_2S_6)로 파우치에 위치되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 7에 도시된 바와 같이 측정되었다.
- [0135] **비교예 4**
- [0136] 이 비교예는 예 4, 5, 및 6의 전기 화학 전지와 비교로서 사용하기 위해 리튬 애노드 및 설퍼 캐소드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 설퍼 캐소드는 2-층 프라이머, 즉 집전체의 각 면에 도포된 제 1 가교 결합된 프라이머 층(1.5 마이크론 두께) 및 제 2 가교 결합되지 않은 아크릴레이트 프라이머 층(1.5 마이크론 두께)을 갖는 6 마이크론 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 집전체를 포함했다.
- [0137] 집전체의 양 면상에 코팅된 3 마이크론의 2 층의 인텔리코트 프라이머(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)가 이중 층 프라이머 대신에 사용되었고, 6 마이크론의 알루미늄화된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 집전체가 9 마이크론 두께의 알루미늄 포일 집전체 대신에 사용되었다는 점을 제외하고, 예 3에 제공된 물질 및 절차가 전기 화학 전지를 제조하기 위해 사용되었고 뒤따른다.
- [0138] 비교예의 전지의 비방전 용량이 도 7에 도시된 바와 같이 측정되었다. 도 7에 도시된 바와 같이, 예 5의 전기 화학 전지는 가장 높은 비방전 용량을 갖고, 예 6의 전지가 그 다음으로 높은 비방전 용량을 갖고, 그 다음으로 높은 비방전 용량을 예 4의 전지가 갖는다. 이들 비방전 용량은 비교예 4의 전기 화학 전지의 비방전 용량보다 더 높았다. 따라서, 예 4, 5 및 6의 이중 프라이머 층이 캐소드 및 알루미늄 포일 집전체 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였음이 추론될 수 있다. 이 예는 또한, 예 6에 비해 아크릴 폴리머에 대한 폴리비닐 피롤리돈/폴리비닐 아세테이트 공중합체의 더 높은 비율을 포함하는 예 5의 제 2 프라이머 층이 제 2 프라이머 층과 캐소드 사이의 접착을 증가시켰다는 것을 보여준다.
- [0139] **예 7**
- [0140] 이 예는 본 발명의 일실시예에 따라, 알루미늄 포일 집전체에 의해 지지된 2-미크론-두께의 가교 결합된 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머를 포함하는 설퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한, 단일-층 프라이머가 집전체 및 캐소드 활성 물질 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였음을 보여준다.
- [0141] 가교 결합된 프라이머를 조제하기 위해, 4.5w%의 Celvol 165(폴리비닐 알코올) 및 95.5w%의 물이 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은, 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 90°C로 가열되었다. 프라이머 슬러리는 4.2w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙과, 23.99w%의 이소프로필 알코올과, 5.70w%의 물과, 62.22w%의 Celvol 165 용액을 세라믹 비드를 갖는 볼 밀에서 밀링함으로써 조제되었다. 2w%의 Polycup 172 용액(가교 결합제를 포함)은 16.67w%의 Polycup 172와 83.33w%의 물을 혼합함으로써 만들어졌다. 최종 프라이머 슬러리는 코팅 이전에 프라이머 슬러리를 2w%의 Polycup 172 용액과 혼합함으로써 조제되었다. 최종 프라이머 슬러리는 12 마이크론 두께의 알루미늄 포일의 한 면상에서 닥터 블레이드를 통해 코팅되었다. 코팅은 코팅기의 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 약 2 마이크론의 두께를 갖는다.
- [0142] 캐소드 슬러리는 40.50w%의 물과, 45.00w%의 이소프로필 알코올과, 4.50w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 6.50w%의 설퍼와, 2.00w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 1.50w%의 그래파이트를 스테인리스 스틸 비드를 갖는 유리병에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 상기 프라이머 층상에서 다이를 통해 코팅되었고, 코팅기의 오븐에서 건조되었다. 코팅된 캐소드는 1.66 mg/cm²의 설퍼를 갖는다.

- [0143] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 마이크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 및 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치에 위치되었다. 0.3 ml의 TEK1 전해질(86.4w%의 1,3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)은 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되었고, 전지의 비방전 용량은 도 8에 도시된 바와 같이 측정되었다.
- [0144] 도 8에 도시된 바와 같이, 예 7의 전기 화학 전지는, 특히 더 많은 수의 사이클 이후에, 비교예 5(표준 인텔리코트 프라이머를 포함함)의 전기 화학 전지의 비방전 용량보다 더 높은 비방전 용량을 갖는다. 따라서, 예 7의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머가 캐소드 활성 층 및 집전체 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였다는 것이 추론될 수 있다.
- [0145] **비교예 5**
- [0146] 작고 평평한 전지는, 캐소드 활성 물질이 6 마이크론의 알루미늄화된 PET 필름 상의 인텔리코트 프라이머 상에 코팅되었다는 것을 제외하고, 예 8에 기재된 동일한 절차에 의해 제조되고 테스트되었다.
- [0147] **예 8**
- [0148] 이 예는 본 발명의 일실시예에 따라, 알루미늄 포일 집전체에 의해 지지된 2-마이크론-두께의 가교 결합된 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머를 포함하는 셀퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는 또한, 단일-층 프라이머가 집전체 및 캐소드 활성 물질 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였음을 보여준다.
- [0149] 단일-층 프라이머를 조제하기 위해, 8w%의 폴리비닐 알코올(Celvol 165) 및 92w%의 물이 실온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은, 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 프라이머 슬러리는 Celvol 425 혼합물을 형성하기 위해 31.33w%의 이소프로필 알코올과, 5.00w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 20.20w%의 물과, 36.00w%의 Celvol 425 용액(물에서 8.00w%)을 컨테이너에서 혼합함으로써 조제되었다. 그런 후에, 4.8w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙은 교반 하에 Celvol 425 혼합물에 첨가되었다. 그런 후에, 이 슬러리는 40분 동안 에이저 밑에서 밀링되었다. 그런 후에, 밀링된 슬러리는 코팅 이전에 2.67w%의 Polycup 172 용액(가교 결합제를 포함)과 혼합되었다. 슬러리는 7 마이크론 두께의 알루미늄 포일의 양면 상에서 슬롯 다이 코팅 헤드를 통해 코팅되었다. 코팅은 약 100℃의 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 약 2.0 마이크론의 두께를 갖는다. 두께는 Mitutoyo 두께 게이지(일본)를 이용하여 측정되었다. 기재(A1/PET 기재)는 코팅되기 전에 측정되었고, 그런 후에 건조된 프라이머로 코팅된 후에 측정되었다. 프라이머 코팅의 두께는 코팅된 기재와 코팅되지 않은 기재 사이의 차이로서 측정되었다.
- [0150] 캐소드 슬러리는 40.50w%의 물과, 45.00w%의 이소프로필 알코올과, 4.50w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 6.50w%의 셀퍼와, 2.00w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 1.50w%의 그래파이트를 스테인리스 스틸 비드를 갖는 유리병에서 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 상기 프라이머 층상에서 다이를 통해 코팅되었고, 코팅기의 오븐에서 건조되었다. 코팅된 캐소드는 1.66 mg/cm²의 셀퍼를 갖는다.
- [0151] 전기 화학 전지를 제조하기 위해, 캐소드, 16 마이크론 두께의 Tonen 필름(격리부로서 사용됨), 및 2 밀 두께의 리튬 포일은 함께 적층되었고, 파우치(작고 평평한 전지)에 위치되었다. 0.3 ml의 전해질(86.4w%의 1,3-디옥솔란, 1w%의 리튬 니트레이트, 및 12.6w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)은 파우치에 주입되었다. 파우치는 밀봉되어 테스트되었다.
- [0152] 예 8 및 비교예 6에서 제조된 전지의 비방전 용량은 도 9에 도시된다. 도 9에 도시된 바와 같이, 예 8의 전기 화학 전지는, 특히 더 많은 수의 사이클 이후에, 비교예 6의 전기 화학 전지의 비방전 용량보다 더 높은 비방전 용량을 갖는다. 예 8의 전기 화학 전지는 또한 비교예 6의 전지의 사이클 수명보다 더 오랜 사이클 수명을 갖는다. 따라서, 예 8의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머가 캐소드 활성 층 및 집전체 양쪽 모두에 우수한 접착을 달성하였다는 것이 추론될 수 있다.
- [0153] **비교예 6**
- [0154] 이 비교예는, 예 8의 전기 화학 전지와 비교로서 사용하기 위해 2-마이크론-두께의 가교 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머를 포함하는 셀퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 각형 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다.
- [0155] 가교 결합되지 않은 단일-층 프라이머를 조제하기 위해, 8w%의 폴리비닐 알코올(Celvol 425) 및 92w%의 물이 실

온에서 혼합되었다. 그런 후에 혼합물은, 깨끗한 용액이 달성될 때까지 교반 하에 91℃로 가열되었다. 프라이머 슬러리는 Celvol 425 혼합물을 형성하기 위해 30.00w%의 이소프로필 알코올과, 5.00w%의 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)과, 20.20w%의 물과, 40.00w%의 Celvol 425 용액(물에서 8.00w%)을 콘테이너에서 혼합함으로써 조제되었다. 그런 후에, 4.8w%의 Vulcan XC72R 카본 블랙은 교반 하에 Celvol 425 혼합물에 첨가되었다. 그런 후에, 이 슬러리는 40분 동안 에이거 밀에서 밀링되었다. 슬러리는 7 미크론 두께의 알루미늄 포일의 양면 상에서 슬롯 다이 코팅 헤드를 통해 코팅되었다. 코팅은 코팅기의 오븐에서 건조되었다.

[0156] 건조된 프라이머 층은 약 2.0 미크론의 두께를 갖는다. 두께는 Mitutoyo 두께 게이지(일본)를 이용하여 측정되었다. 기재(Al/PET 기재)는 코팅되기 전에 측정되었고, 그런 후에 건조된 프라이머로 코팅된 후에 측정되었다. 프라이머 코팅의 두께는 코팅된 기재와 코팅되지 않은 기재 사이의 차이로서 측정되었다.

[0157] 예 8의 캐소드 슬러리와 동일한 캐소드 슬러리는 상기 프라이머 상에서 코팅되었다. 코팅된 캐소드는 1.60 mg/cm²의 설퍼의 부하를 갖는다. 전기 화학 전지는 예 8에 기재된 절차에 따라 제조되었다.

[0158] 예 9

[0159] 이 예는, 본 발명의 일실시예에 따라, 12-미크론-두께의 알루미늄 포일 집전체에 의해 지지된 2-미크론-두께의 가고 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머를 포함하는 설퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지를 조제하기 위한 계획서를 기재한다. 이 예는, 전술한 프라이머로 만들어진 전기 화학 전지가 상업적으로 이용가능한 인텔리코트 프라이머로 만들어진 전지보다 더 나은 성능 특성(예를 들어, 더 높은 방전 용량 및 비에너지 밀도)을 갖는다는 것을 보여준다.

[0160] 프라이머를 조제하기 위해, 물/이소-프로판올 혼합물에서 50w%의 Vulcan XC72R(카본 블랙)과, 10w%의 그래파이트와, 40w%의 폴리비닐 알코올(Celvol 425)의 조성물을 갖는 슬러리가 슬롯 다이를 이용하여 12-미크론-두께의 Al의 양면 상에서 코팅되었다. 코팅은 약 100℃에서 오븐에서 건조되었다. 건조된 프라이머 층은 Al 포일의 각 면상에서 약 2.0 미크론의 두께를 갖는다. 프라이머 층은 Al 포일에 우수한 접착을 갖는다.

[0161] 캐소드 슬러리는 이소-프로판올에서 68w%의 설퍼와, 12w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 10w%의 그래파이트와, 5w%의 Ketjen 블랙 카본과, 5w%의 EAA(아크릴 접착제)를 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 각 프라이머 층의 상부 상에서 코팅되었다. 코팅된 캐소드는 110℃로 건조되었다. 코팅된 캐소드는 1.57 mg/cm²의 설퍼를 갖는다.

[0162] 사용된 애노드 전극은 50-미크론-두께의 Li 포일이었다.

[0163] 캐소드 및 애노드는 9-미크론-두께의 폴리올레핀 격리부와 함께 젤리롤(jellyroll)에 감겨졌다. 활성 전극의 영역은 1141cm²이다. 캐소드 및 애노드 탭은 젤리롤에 부착되었다. 젤리롤은 부드러운 다중-층 패키지에 위치되고, 7.6g의 액체 전해질로 채워지고, 열적으로 밀봉되었다. 전해질은 다음의 조성물을 갖는다: 42.32w%의 1,3-디옥솔란과, 42.32w%의 1,2-디메톡시에탄과, 4w%의 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와, 3.77w%의 리튬 니트레이트와, 6.2w%의 Li₂S₈과, 1w%의 구아니늄 니트레이트와, 0.4w%의 피리디늄 니트레이트.

[0164] 새로운 전기 화학 전지는 AC 1kHz 임피던스 70 mΩ을 갖는다. 각형 전지 중량은 약 17.3g이다. 전지는 500mA(C/5 등급)의 전류에서 차단 전압 1.7V로 방전되었다. C/5 등급에서의 전지 방전 용량은 2656mAh이다. C/5 등급에서의 비에너지는 323 Wh/kg이다.

[0165] 비교예 7

[0166] 예 9에 기재된 프라이머 대신에, 12 미크론 Al 포일이 인텔리코트 프라이머 층(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)으로 양면 상에 코팅되었다는 점을 제외하고, 예 9에 기재된 것과 유사한 전기 화학 전지가 만들어졌다.

[0167] 새로운 전기 화학 전지는 AC 1kHz 임피던스 160 내지 200 mΩ을 갖는다. 전기 화학 전지는 예 9에 기재된 것과 동일한 조건에서 방전되었다. C/5 등급에서의 전지 방전 용량은 1868mAh이다. C/5 등급에서의 비에너지는 218 Wh/kg이다.

[0168] 예 10

[0169] 이 예는, 본 발명의 일실시예에 따라, 7-미크론-두께의 알루미늄 포일 집전체에 의해 지지된 2-미크론-두께의 가고 결합되지 않은 폴리비닐 알코올 단일-층 프라이머를 포함하는 설퍼 캐소드 및 리튬 애노드를 포함하는 전기 화학 전지의 조제 및 주기를 위한 계획서를 기재한다. 이 예는, 전술한 프라이머로 만들어진 전기 화학 전지

가 상업적으로 이용가능한 인텔리코트 프라이머로 만들어진 전지보다 더 나은 성능 특성(예를 들어, 더 높은 방전 용량 및 비에너지 밀도)을 갖는다는 것을 보여준다.

[0170] 예 9에 기재된 프라이머 층은 7-미크론-두께의 알루미늄 포일의 양면 상에 코팅되었다.

[0171] 캐소드 슬러리는 이소-프로판올에서 73w%의 셀퍼와, 16w%의 Printex XE-2(카본 블랙)과, 6w%의 Ketjen 블랙 카본과, 5w%의 폴리에틸렌 분말을 밀링함으로써 조제되었다. 슬러리는 각 프라이머 층의 상부 상에서 코팅되었다. 코팅된 캐소드는 1.58 mg/cm^2 의 셀퍼 부하를 갖는다.

[0172] 사용된 애노드 전극은 50-미크론-두께의 Li 포일이었다.

[0173] 캐소드 및 애노드는 9-미크론-두께의 폴리에틸렌 격리부와 함께 젤리롤에 감겨졌다. 활성 전극의 영역은 1165 cm^2 이다. 니켈 캐소드 및 애노드 탭은 젤리롤에 부착되었다. 니켈 캐소드와 애노드 탭 접점의 결합된 저항(R_{tab})은 $15 \text{ m}\Omega$ 이다. 전지는 예 9에 기재된 동일한 물질 및 방법을 이용하여 조립되고 채워졌다.

[0174] 전지는 4회 방전 및 충전되었다. 방전 조건은 다음과 같다: 500mA 전류, 1.7 V 차단 전압. 충전 조건은 다음과 같다: 315mA 전류, 2.5V 차단 전압. 5번째 사이클에서, 완전-충전된 전지는 0.5A 내지 8.8A 범위에서의 상이한 전류(I)에서 방전되었다. 전지 전압(V(I))은 상이한 전류에서 방전의 중간에서 측정되었다. 전지 분극은 수학적 식 1에 따라 이 지점에서의 전지 개방 회로 전압과 특정 전류에서의 전압 사이의 차이로서 계산되었다. 전지 분극에 대한 방전 전류는 도 10에 그려진다. 이러한 그래프의 경사(라인 50)는 수학적 식 2에 따라 전지 직류 저항을 나타낸다. DCR의 값은 $22.6 \text{ m}\Omega$ 이다.

[0175] 캐소드-격리부-애노드 스택 면적 비저항을 결정하기 위해, 전지 DCR은 수학적 식 3에 따라 먼저 탭 저항에 대해 수정되고, 그런 후에 활성 전극 영역(A)을 고려함으로써 ASR로 변환된다. ASR의 값은 $8.9 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이다.

[0176] 비교예 8

[0177] 예 10에 기재된 프라이머 대신에, 7-미크론-두께의 알루미늄 포일 집전체가 인텔리코트 프라이머 층(MA, South Hadley, 인텔리코트(공식적으로 Rexam Graphics)로부터 이용가능한)으로 양면 상에 코팅되었다는 점을 제외하고, 예 10에 기재된 것과 유사한 전기 화학 전지가 만들어졌다.

[0178] 예 10에 기재된 동일한 방법을 이용하여 전기 화학 전지가 조립되었고, 전기 테스트가 수행되었다. 방전 전류에 대한 인텔리코트 프라이머 전지의 분극 저항은 도 10의 라인 52에 표시된다. 이러한 그래프의 경사에 의해 표시된 DCR은 $72.3 \text{ m}\Omega$ 의 값을 갖는다. 전지의 ASR은 $66.8 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이고, 이것은 수학적 식 3을 이용하여 계산되었다.

[0179] 도 10에 도시되고 본 명세서에 기재된 바와 같이, 예 10의 전기 화학 전지는 비교예 8의 전지보다 전류 방전의 함수로서의 낮은 전지 분극(및, 그러므로, 낮은 직류 저항 및 면적 비저항)을 갖는다. 이것은, 폴리비닐 알코올 프라이머가 비교예 8의 프라이머보다 셀퍼 캐소드와 Al 포일 집전체 사이에 더 나은 접착 및 전기 전도를 촉진시켰음을 보여준다.

[0180] 본 발명의 여러 실시예가 본 명세서에 기재되고 예시되었지만, 당업자는, 본 명세서에 기재된 기능을 수행하고 및/또는 결과 및/또는 하나 이상의 장점을 얻기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 쉽게 구상할 것이고, 각각의 그러한 변경 및/또는 변형은 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 간주된다. 더 일반적으로, 당업자는, 본 명세서에 기재된 모든 파라미터, 치수, 물질, 및 구성이 예시적인 것을 의미하고, 실제 파라미터, 치수, 물질, 및/또는 구성이 본 발명의 가르침이 사용되는 특정한 응용 또는 응용들에 의존한다는 것을 쉽게 인식할 것이다. 당업자는, 단지 일상적 실험을 이용하여, 본 명세서에 기재된 본 발명의 특정 실시예의 많은 등가물을 인식하거나, 확인할 수 있을 것이다. 그러므로, 이전 실시예들이 단지 예로서 나타나고, 첨부된 청구 범위 및 그 등가물 내에서, 본 발명이 특별히 설명되고 청구된 것과 다른 방식으로 실시될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 각각의 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트, 및/또는 방법에 관한 것이다. 더욱이, 2개 이상의 그러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트, 및/또는 방법의 임의의 조합은, 그러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트, 및/또는 방법이 상호 연관되지 않으면, 본 발명의 범주 내에 포함된다.

[0181] 본 명세서에 한정되고 사용된 모든 정의는 사전적 정의, 참고용으로 병합된 문헌에서의 정의, 및/또는 정의된 용어의 통상적인 의미에 걸쳐 제어하는 것으로 이해되어야 한다.

[0182] 명세서 및 청구항에 사용된 단수 요소는 이에 반해 명백히 표시되지 않으면, "하나 이상"을 의미하는 것으로 이

해되어야 한다.

[0183] 명세서 및 청구항에 사용된 구문 "및/또는"은, 결합된 요소의 "어느 하나 또는 양쪽 모두", 즉 몇몇 경우에 접속어로 존재하고 다른 경우에 분리적으로 존재하는 요소를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. "및/또는"이 기술된 다수의 요소는 동일한 방식으로, 즉 "결합된 요소의 "하나 이상"으로 해석되어야 한다. 다른 요소는 선택적으로, 특별히 식별된 그러한 요소에 관련되거나 관련되지 않더라도, "및/또는" 구문에 의해 특별히 식별된 요소와 다르게 존재할 수 있다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "포함하는"과 같은 개방적인 언어와 관련하여 사용될 때, "A 및/또는 B"의 인용은 일실시예에서 A만(선택적으로 B 이외의 요소를 포함)을 나타낼 수 있고; 다른 실시예에서, B만(선택적으로 A 이외의 요소를 포함)을 나타낼 수 있고; 또 다른 실시예에서, A 및 B 모두(선택적으로 다른 요소를 포함) 등을 나타낼 수 있다.

[0184] 명세서 및 청구항에 사용된 바와 같이, "또는"은 위에서 정의된 "및/또는"과 동일한 의미를 가지는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 목록에서의 항목을 분리할 때, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적, 즉 요소의 개수 또는 목록, 및 선택적으로 추가로 기술되지 않은 항목의 2개 이상을 포함하는 적어도 하나의 포함으로 해석될 수 있다. "~중의 하나만" 또는 "~중의 정확히 하나", 또는 청구항에 사용된 경우, "~로 구성되는"과 같이, 명백히 반대로 표시된 용어만이 요소의 개수 또는 목록의 정확히 하나의 요소의 포함을 나타낼 것이다. 일반적으로, 본 명세서에 사용된 "또는"이라는 용어는, "어느 하나", "~중의 하나", "~중의 하나만", 또는 "~중의 정확히 하나"와 같이 독점적인 용어가 앞설 때 독점적인 선택(즉, "양쪽 모두가 아닌 하나 또는 다른 하나")을 나타내는 것으로만 해석될 것이다. "본질적으로 ~로 구성되는"은 청구항에 사용될 때, 특허법에 사용된 것으로서 통상적인 의미를 가질 것이다.

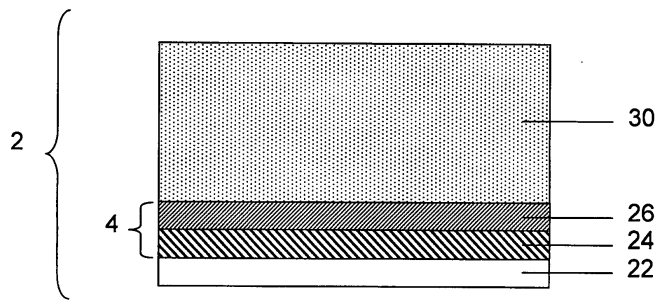
[0185] 명세서 및 청구항에 사용된 바와 같이, 하나 이상의 요소의 목록을 참조하여, 구문 "적어도 하나"는 요소의 목록에서 요소의 임의의 하나 이상으로부터 선택된 적어도 하나의 요소를 의미하지만, 요소의 목록 내에 특별히 기술된 각각의 요소 중 적어도 하나를 포함할 필요가 없고, 요소의 목록에서 요소의 임의의 조합을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 정의는 또한, 특별히 식별된 요소에 관련되거나 관련되지 않더라도, 요소가 구문 "적어도 하나"가 나타내는 요소의 목록 내에 특별히 식별된 요소와 다르게 선택적으로 존재할 수 있다는 것을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 적어도 하나"(또는, 등가적으로, "A 또는 B 중 적어도 하나", 또는, 등가적으로 "A 및/또는 B 중 적어도 하나")는 일실시예에서, 선택적으로 B가 존재하지 않으면서(선택적으로 B 이외의 요소를 포함) 하나보다 많은 A를 포함하는 적어도 하나를 나타내고; 다른 실시예에서, 선택적으로 A가 존재하지 않으면서(선택적으로 A 이외의 요소를 포함) 하나 보다 많은 B를 포함하는 적어도 하나를 나타내고; 또 다른 실시예에서, 선택적으로 하나보다 많은 A, 및 선택적으로 하나보다 많은 B(및 선택적으로 다른 요소를 포함)를 포함하는 적어도 하나 등을 나타낼 수 있다.

[0186] 또한 명백히 반하여 나타내지 않으면, 하나보다 많은 단계 또는 행위를 포함하는 본 명세서에 청구된 임의의 방법에서, 상기 방법의 단계 또는 행위의 순서는 상기 방법의 단계 또는 행위가 열거되는 순서로 반드시 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다.

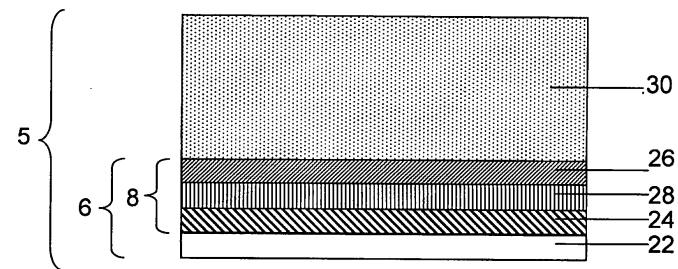
[0187] 청구항 및 상기 명세서에서, "포함하는," "포함(including)," "운반(carrying)", "갖는(having)," "함유하는(containing)," "수반하는(involving)," "고정하는(holding)," "구성되는(composed of)" 등과 같은 모든 전이구문은 개방적으로, 즉 포함하지만 여기에 한정되지 않는 것을 의미하도록 이해될 것이다. 전이구문 "구성하는(consisting of)" 및 "본질적으로 구성하는"만이 미국 특허청 특허 심사 절차 매뉴얼, 섹션 2111.03에 설명된 바와 같이, 각각 차단되거나 반-차단된 전이구문일 수 있다.

도면

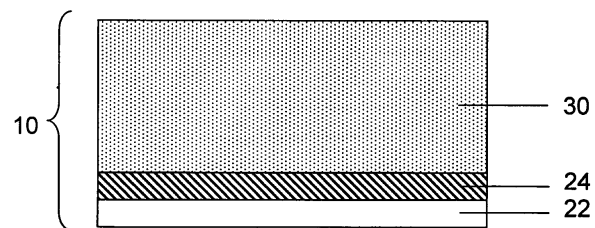
도면1



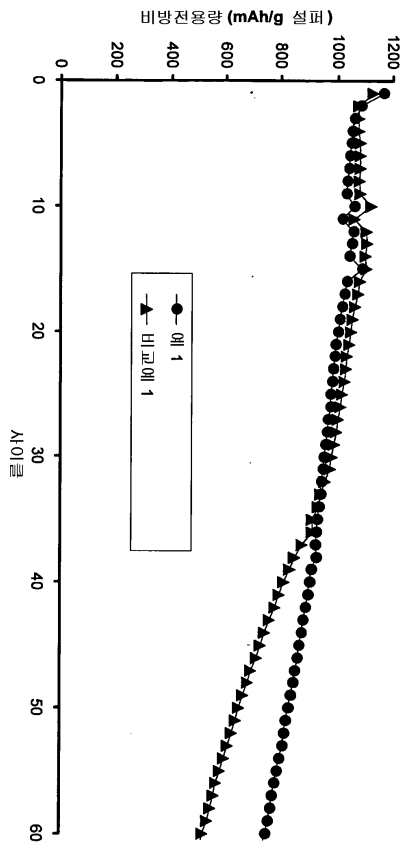
도면2



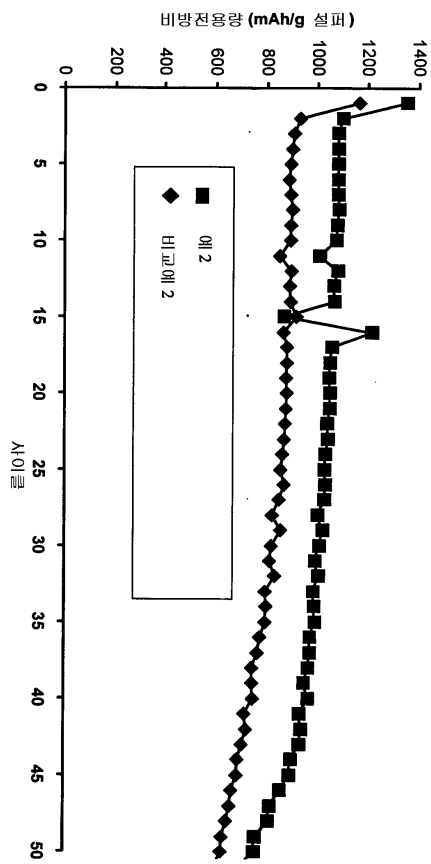
도면3



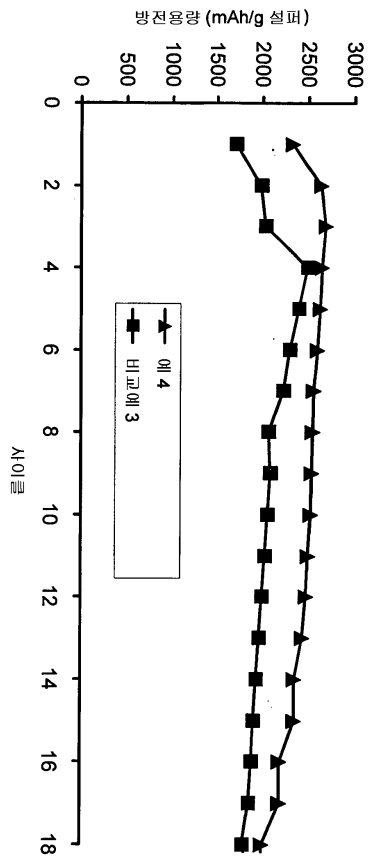
도면4



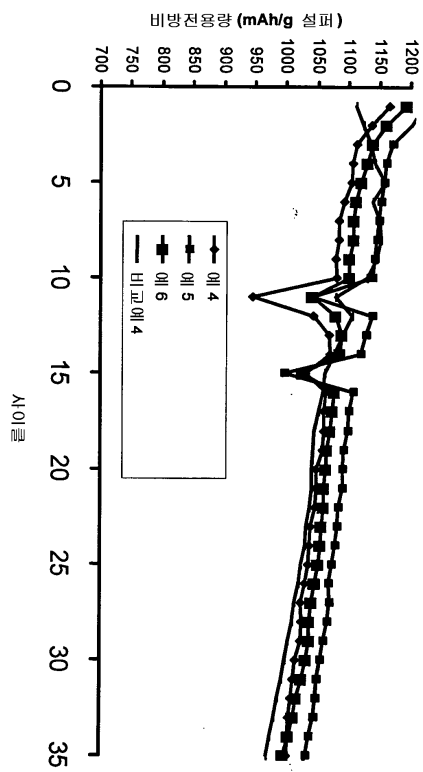
도면5



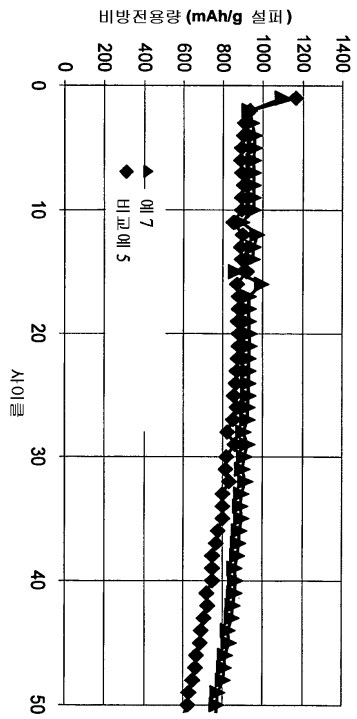
도면6



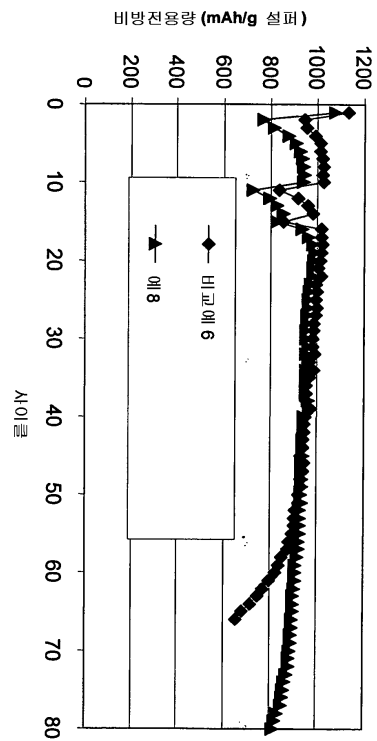
도면7



도면8



도면9



도면10

