



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일

(11) 등록번호 10-1357885

(24) 등록일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/24 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01) B32B 7/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7021238

(22) 출원일자(국제) 2007년01월31일

심사청구일자 2012년01월18일

(85) 번역문제출일자 2008년08월29일

(65) 공개번호 10-2008-0091499

(43) 공개일자 2008년10월13일

(86) 국제출원번호 PCT/CA2007/000141

(87) 국제공개번호 WO 2007/087714

국제공개일자 2007년08월09일

(30) 우선권주장

2,535,064 2006년02월01일 캐나다(CA)

(56) 선행기술조사문현

JP11067214 A

JP2004179005 A

JP2006004739 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

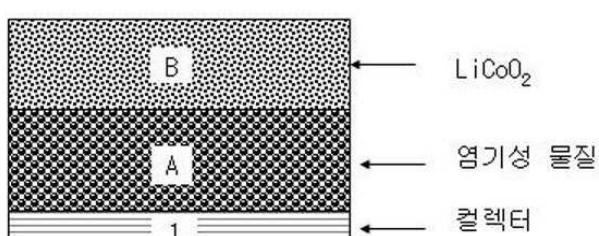
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 다층 물질, 이의 제조 방법 및 전극으로서의 용도

(57) 요 약

본 발명은 고체 지지체 및 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 함유하는 적어도 둘의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 다층 물질에 관한 것으로, 제1층은 고체 지지체에 부착하고 제2층은 제1고체층에 부착한다. 상기 다층 물질은 95% 이상인 상부층의 일정한 두께 및 제1층의 두께의 10% 이하인 제1층 내로의 제2층의 관통 깊이를 가지고, 전극 구성요소로서 가능하며, 발생기는 제조된 파다 분해(overload degradation)의 낮은 위험을 가진다.

대 표 도



(72) 발명자

샤례, 파트릭

캐나다 제이3이 1퍼2 케벡주 생트-줄리 칼릭사-라
바예 1662

구에르피, 아브렐바스트

캐나다 제이4엑스 1더블유2 케벡주 브로사르 불르
바르 리바르 8655

돈티뉴이, 마르탱

캐나다 제이3엑스 1와이1 케벡주 바렌느 불르바르
드 라 마린 125

특허청구의 범위

청구항 1

고체 지지체; 및

제1고체층은 고체 지지체에 부착되고, 제2고체층은 제1고체층에 부착되며, 이들 고체층 모두는 전기화학적으로 활성인 물질의 입자 및 결합제를 함유하되, 제1고체층에 존재하는 결합제는 제2고체층에 존재하는 결합제와 다른 성질의 것인, 둘 이상의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하고,

하기 3개의 특성:

- (1) 제1고체층은, 주사전자현미경 방법을 이용하여 측정된, 95% 이상의 두께 불변성을 가짐,
- (2) 제2고체층은, 주사전자현미경 방법을 이용하여 측정된, 95% 이상의 두께 불변성을 가짐, 및
- (3) 제1고체층 내로의 제2고체층의 평균 관통 깊이가 제1고체층의 두께의 10% 미만임

중 하나 이상을 갖는 다층 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질이 제2고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질의 성질과 다른 성질의 것인 다층 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 각각의 고체층에 존재하는 결합제가, 각각의 고체층의 중량의 2% 내지 55%를 나타내는 것인 다층 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 고체층이 중주제(thickener)를 함유하고, 고체층에 존재하는 이 중주제는 고체층의 중량의 5 내지 30%를 나타내는 것인 다층 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 25°C에서,

제1고체층에 존재하는 결합제가 용매 S₁에서 리터당 1 g 초과의 농도로 용해될 수 있고, 제2고체층에 존재하는 결합제가 용매 S₁에서 리터당 1 g 미만의 농도로 용해될 수 있고; 및

제2고체층에 존재하는 결합제가 용매 S₂에서 리터당 1 g 초과의 농도로 용해될 수 있고, 제1고체층에 존재하는 결합제가 용매 S₂에서 리터당 1 g 미만의 농도로 용해될 수 있는 것인 다층 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2고체층에 부착하는 Li₃PO₄ 계의 고체 물질의 제3층을 포함하는 것인 다층 물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 고체층 및 제2 고체층 중 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 LiFePO₄, 탄소-코팅 LiFePO₄, FePO₄, 탄소-코팅 FePO₄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

제1 고체층 및 제2 고체층 중 나머지 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂ (0 < x, y, z < 1), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 다층 물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 물질이 화학식 $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ 에 상응하는 복합체 산화물이고, 상기 화학식에서

- A는 알칼리 금속을 포함하고;
- M은 하나 이상의 전이 금속, 및 임의적으로 전이 금속 이외의 금속, 또는 이의 혼합물을 포함하며;
- Z는 하나 이상의 비금속을 포함하고;
- O는 산소이며; N은 질소이고, F는 플루오린이며; 및
- 계수 a, m, z, o, n, f는 0 이상이고, 전기중성도가 확보되도록 선택되는 것인

다층 물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 고체층 및 제2 고체층 중 하나에서의 결합제가 물에 용해되는 것이고, 제1 고체층 및 제2 고체층 중 나머지 하나에서의 결합제가 PVDF계 또는 PTFE 계인 다층 물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 제1 고체층 및 제2 고체층 중 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 천연흑연, 인공흑연, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

제1 고체층 및 제2 고체층 중 나머지 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 $Li_4Ti_5O_{12}$ 계, Sn계, Al계, Ag계, Si계, SiO_x 계, SiO_x -흑연계, SiO_x -탄소계, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며, x는 0 초과 2 이하인, 다층 물질.

청구항 11

제1항에 있어서, 고체 지지체가 구리, 익스팬디드 구리(expanded copper), 알루미늄 또는 니켈에 의해 형성된 것인, 양극에서 사용하기 위한 다층 물질.

청구항 12

제1항에 있어서, 고체 지지체가 알루미늄, 탄소-코팅 알루미늄, 익스팬디드 알루미늄, 익스팬디드 탄소-코팅 알루미늄, 티타늄 및 백금에 의해 형성된 것인, 음극에서 사용하기 위한 다층 물질.

청구항 13

제1항에 있어서, 탄소계, 흑연계 또는 섬유계, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물인 전자적으로 전도성인 물질을 상기 고체층들 중에 추가로 포함하는 다층 물질.

청구항 14

제1항에 있어서, 하나 이상의 전기화학적으로 활성인 물질이 $LiFePO_4$ 입자, Li_3PO_4 입자 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 염기성 물질의 층으로 코팅된 것인 다층 물질.

청구항 15

a) 제1전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제1전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물로 고체 지지체를 코팅하는 단계,

b) 코팅에 여전히 존재하는 용매를 증발시켜 제1고체층을 형성하는 단계,

c) 제2전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제2전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물로 제1고체층을 코팅하는 단계, 및

d) 제2코팅에 존재하는 용매를 증발시켜 제2고체층을 형성하는 단계

를 포함하는, 2개의 고체층이 결합제를 함유하는 제1항의 다층 물질의 제조 방법.

청구항 16

하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극 및 하나 이상의 전해질을 포함하는 전기화학 발생기로서, 이 발생기는 고체 지지체; 및

제1고체층은 고체 지지체에 부착되고, 제2고체층은 제1고체층에 부착되며, 이들 고체층 모두는 전기화학적으로 활성인 물질의 입자 및 결합제를 함유하되, 제1고체층에 존재하는 결합제는 제2고체층에 존재하는 결합제와 다른 성질의 것인, 둘 이상의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하고,

제1고체층 및 제2고체층 중 하나 이상이 주사전자현미경 방법을 이용하여 측정된, 95% 이상의 두께 불변성을 가지는 특성, 및 제1고체층 내로의 제2고체층의 평균 관통 깊이가 제1고체층의 두께의 10% 미만인 특성 중 하나 이상을 갖는 다층 물질로 만들어진 하나 이상의 전극을 갖는 전기화학 발생기.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 하나 이상의 전극이 상기 하나 이상의 음극을 형성하고, 여기서

제1 고체층 및 제2 고체층 중 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 LiFePO_4 , 탄소-코팅 LiFePO_4 , FePO_4 , 탄소-코팅 FePO_4 , 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

제1 고체층 및 제2 고체층 중 나머지 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 발생기.

청구항 18

제16항에 있어서, 음극에서 사용하기 위한 고체 지지체가 알루미늄, 탄소-코팅 알루미늄, 익스팬디드 알루미늄, 익스팬디드 탄소-코팅 알루미늄, 티타늄 또는 백금으로 만들어진 것인 전기화학 발생기.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 하나 이상의 전극이 상기 하나 이상의 양극을 형성하고, 여기서 제1 고체층 및 제2 고체층 중 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 천연흑연, 인공흑연 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 제1 고체층 및 제2 고체층 중 나머지 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sn, Al, Ag, Si, SiO_x , SiO_x -흑연 또는 SiO_x -탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며, x는 0 초과 2 이하인, 전기화학 발생기.

청구항 20

제16항에 있어서, 양극에서 사용하기 위한 고체 지지체가 구리, 익스팬디드 구리, 알루미늄 또는 니켈로 만들어진 것인 전기화학 발생기.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 지지체 및 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 함유하는 적어도 둘의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 다층 물질에 관한 것이다. 이들 다층 물질은 특히 인접한 고체층 사이에서 낮은 상호관통을 특징으로 한다.

- [0002] 본 발명은 또한 본 발명의 다층 물질을 형성하는 방법, 특히 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 포함하는 혼합물을 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0003] 본 발명은 또한 뛰어난 기계적 및 전기화학적 특성을 가지는, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 다층 전극에 관한 것이다.
- [0004] 마지막으로, 본 발명은 본 발명의 다층 물질에 기초한 적어도 하나의 전극을 포함하고 뛰어난 안정성을 특징으로 하는 전기화학 발생기에 관한 것이다. 특히 과충전의 존재 시 높은 저항 때문에, 이를 발생기는 휴대용 전자시스템 및 하이브리드 자동차에서의 사용에 특히 적절하다.

배경기술

- [0005] 이중층 전극의 이점은 최근에 일본, 나고야에서 2005년 11월 16일에서 18일까지 열린 배터리에 대한 46회 심포지움 동안, 회보에 발표된 168 내지 169면의 요약에서, LiFePO₄에 기초한 제1층, 활성 물질 및 알루미늄 호일로 이루어지는 컬렉터로서 작용하는 LiCoO₂에 기초한 제2층의 이중층 음극은 x에 대하여 Li_{1-x}FePO₄의 저항에서의 변화에 기초한 과충전 내성에 영향을 미치는 것을 언급함으로써, Naoki Imachi *et al.*에 의해 보여졌다. 이 LiFePO₄/LiCoO₂-기초 이중층 음극은, 비록 어느 정도의 발전을 이루었더라도, 제한된 관심을 가지는 것으로 보여졌다.
- [0006] 따라서 공지된 물질의 적어도 하나의 결점이 없고 특히 우수한 과충전 저항을 제공하는 전극 물질을 개발할 필요가 있었다.

발명의 상세한 설명

- [0007] <발명의 개요>
- [0008] 본 발명의 제1대상은 고체 지지체 및 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 함유하는 적어도 둘의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 다층 물질의 분류이며, 제1고체층은 고체 지지체에 부착하고 제2고체층은 제1고체층에 부착한다. 게다가 이 다층 물질은 적어도 하나의 하기 특성을 가지는 것을 특징으로 한다:
- 전자현미경 방법을 이용하여 측정된, 95%로 일정하거나 또는 이보다 높고, 바람직하게는 97%로 일정하거나 이보다 높은 제1고체층의 두께;
 - 주사전자현미경 방법을 이용하여 측정된, 95%로 일정하거나 또는 이보다 높고, 바람직하게는 97%로 일정하거나 이보다 높은 제2고체층의 두께; 및
 - 제1고체층의 두께의 10% 이하이고, 바람직하게는 제1고체층의 두께의 5% 이하인 제1고체층 내로의 제2고체층의 관통 깊이.
- [0012] 바람직하게 전기화학적으로 활성인 물질은 일반식 $A_aM_bZ_cO_oN_nF_f$ 에 해당하는 복합체 산화물일 수 있으며, 여기에서
- A는 알칼리 금속을 포함하고;
 - M은 적어도 하나의 전이 금속, 및 임의적으로 전이 금속 이외의 금속, 또는 이의 혼합물을 포함하며;
 - Z는 적어도 하나의 비금속을 포함하고;
 - O는 산소이며; N은 질소이고 F는 플루오린이며; 및
 - 전기중성도를 확보하기 위하여 계수 a, b, c, o, n, f = 0 이 선택된다.
- [0018] 본 발명의 다층 물질의 바람직한 하위분류는 제1고체층이 제2고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질의 성질과 다른 성질을 가지는 다층 물질에 의해 형성될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다층 물질의 다른 바람직한 하위분류는 제1 및 제2고체층 각각이 상기 제1 및 제2고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 입자에 대한 결합제를 함유하는 물질에 의해 형성될 수 있으며, 고체층에 존재하는 결합제는 결합제가 존재하는 고체층의 중량의 바람직하게는 0 내지 99%, 더 바람직하게는 1 내지 95%를 나타낸다.

- [0020] 바람직하게, 제1고체층에 존재하는 결합제는 제2고체층에 존재하는 결합제의 성질과 다른 성질을 가질 수 있다.
- [0021] 유리하게, 고체층 중의 하나는 중주제(thickener)를 함유할 수 있고, 고체층에 존재하는 중주제는 중주제가 존재하는 고체층의 중량의 바람직하게는 0 내지 98%, 더 바람직하게는 0 내지 94%를 나타낸다.
- [0022] 바람직하게, 제1층에 존재하는 결합제는 25°C에서 용매 S₁에 리터당 1g 이상의 농도로 용해할 수 있고 제2고체층에 존재하는 결합제는 25°C에서 용매 S₁에 리터당 1g 이하의 농도로 용해할 수 있다.
- [0023] 유리하게, 제2층에 존재하는 결합제는 25°C에서 용매 S₂에 리터당 1g 이상의 농도로 용해할 수 있고 제2층에 존재하는 결합제는 25°C에서 용매 S₂에 리터당 1g 이하의 농도로 용해할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다층 물질의 바람직한 하위분류는 제3보호층, 바람직하게 제1층과 접촉하지 않는 제2층의 표면에서 제2고체층에 부착하는 Li₃PO₄ 계의 고체 물질에 기초하는 제3보호층을 포함하는 다층 물질에 의해 형성될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다층 물질의 바람직한 하위분류는 음극 다층 물질에 의해 형성될 수 있다.
- [0026] 유리하게, 이들 다층 물질에서:
- 제1고체층은 LiFePO₄계, 탄소-코팅 LiFePO₄계, FePO₄계 및 탄소-코팅 FePO₄계, 및 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형의 물질에 의해 형성되는 군으로부터 선택된 물질에 기초할 수 있고; 더 바람직하게는, 제1층은 LiCoO₂계, LiMn₂O₄계, LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂계 또는 LiNi_xCo_yAl_zO₂계(0 < x, y, z < 1), 또는 이들 물질의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있으며; 및/또는
 - 제2고체층은 LiCoO₂계, LiMn₂O₄계, LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂계 또는 LiNi_xCo_yAl_zO₂계(0 < x, y, z < 1)의 물질, 또는 이들 물질의 적어도 둘의 혼합물을 기초할 수 있고; 더 바람직하게는, 제2층은 LiFePO₄계, 탄소-코팅 LiFePO₄계, FePO₄계 또는 탄소-코팅 FePO₄계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있다.
- [0029] 유리하게, 제1고체층 내의 결합제는 수용성 결합제 종류일 수 있다.
- [0030] 또는 유리하게, 제2고체층 내의 결합제는 PVDF계 또는 PTFE계일 수 있다.
- [0031] 바람직하게, 제1층 내의 결합제는 PVDF계 또는 PTFE계일 수 있다.
- [0032] 바람직하게, 제2층 내의 결합제는 수용성 결합제 종류일 수 있다.
- [0033] 유리하게, 중주제는 셀로겐(Cellogen®)계일 수 있다.
- [0034] 하나의 특히 유리한 조합에 따라서, 제1고체층 내의 결합제는 수용성 결합제 종류일 수 있고 제2고체층의 결합제는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있다.
- [0035] 다른 특히 유리한 조합에 따라서, 제1층 내의 결합제는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있고 제2층의 결합제는 수용성 결합제 종류일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 다층 물질의 바람직한 하위분류는 양극 다층 물질에 의해 형성될 수 있다. 이들 다층 물질에서, 바람직하게:
- 제1고체층은 천연흑연계 또는 인공흑연계 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있고, 제2고체층은 Li₄Ti₅O₁₂계, Sn계, Al계, Ag계, Si계, SiO_x계, SiO_x-흑연계 또는 SiO_x-탄소계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있으며, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않고; 또는
 - 제1고체층은 Li₄Ti₅O₁₂계, Sn계, Al계, Ag계, Si계, SiO_x계, SiO_x-흑연계 또는 SiO_x-탄소계일 수 있고, 제2고체층은 천연흑연계 또는 인공흑연계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있으며, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않는다.
- [0039] 하나의 유리한 구체예에 따라서, 계다가 제1고체층에 존재하는 결합제는 수용성일 수 있다.
- [0040] 다른 유리한 구체예에 따라서, 제1고체층은 셀로겐(Cellogen®)계의 중주제를 함유할 수 있다.

- [0041] 유리하게, 다층 물질의 제2고체층에 존재하는 결합제는 PVDF일 수 있다.
- [0042] 바람직하게, 제1고체층에 존재하는 결합제는 PVDF 또는 PTFE일 수 있다.
- [0043] 유리하게, 제1고체층에서 사용되는 결합제는 PVDF 또는 PTFE 및 NMP 또는 시클로펜坦온일 수 있다.
- [0044] 더 바람직하게, 제2고체층에 존재하는 결합제는 수용성일 수 있다.
- [0045] 바람직하게, 제2고체층에서 사용되는 결합제는 PVDF 또는 PTFE 및 NMP일 수 있다.
- [0046] 특히 유리한 변형에 따라서, 제2고체층에서 사용되는 결합제는 수용성일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 다층 물질의 바람직한 하위분류는 고체 지지체가 하기로부터 선택된 물질을 포함하는 물질에 의해 형성될 수 있다:
- 양극의 경우에: 구리 및 익스팬디드 구리(expanded copper), 알루미늄 및 니켈에 의해 형성된 군, 및 바람직하게 구리 및 익스팬디드 구리에 의해 형성된 군; 및
- [0049] - 음극의 경우에: 알루미늄, 탄소-코팅 알루미늄, 익스팬디드 알루미늄(expanded aluminium), 익스팬디드 탄소-코팅 알루미늄, 티타늄 및 백금에 의해 형성된 군, 바람직하게 알루미늄, 탄소-코팅 알루미늄 및 익스팬디드 알루미늄에 의해 형성된 군.
- [0050] 바람직하게, 본 발명의 다층 물질에서, 두께는:
- 제1층의 두께는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 10 내지 120 μm 일 수 있고;
 - 제2층의 두께는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 10 내지 120 μm 일 수 있으며; 및
 - 보호층의 두께는 500nm 내지 16 μm , 바람직하게는 1 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 물질의 하나의 특히 유리한 하위분류는 고체 지지체 및 두 개의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 양극 다층 물질을 포함할 수 있으며:
- 제1고체층은:
- 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
 - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
 - 중주체 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0059] 를 포함하고; 및
- [0060] - 제2고체층은:
- 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
 - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
 - 중주체 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0064] 를 포함한다.
- [0065] 본 발명의 물질의 하나의 특히 유리한 하위분류는 고체 지지체 및 두 개의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 음극 다층 물질로 이루어질 수 있으며:
- 제1고체층은:
- 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
 - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 98%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
 - 중주체 중량에 의하여 0 내지 99%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0070] 를 포함하고; 및
- [0071] - 제2고체층은:

- [0072] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0073] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 98%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0074] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 99%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0075] 를 포함한다.
- [0076] 양극 다층 물질의 다른 특히 유리한 하위분류는 고체 지지체, 두 개의 겹쳐 놓은 고체층 및 보호층을 포함할 수 있으며:
- [0077] - 제1고체층은:
- [0078] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0079] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0080] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0081] 를 포함하고;
- [0082] - 제2고체층은:
- [0083] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0084] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0085] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0086] 를 포함하며; 및
- [0087] - 보호층은:
- [0088] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0089] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0090] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0091] 를 포함한다.
- [0092] 다른 바람직한 하위분류는 고체 지지체, 두 개의 겹쳐 놓은 고체층 및 보호층을 포함하는 음극 다층 물질에 의해 형성될 수 있으며:
- [0093] - 제1고체층은:
- [0094] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0095] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0096] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0097] 를 포함하고;
- [0098] - 제2고체층은:
- [0099] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0100] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및
- [0101] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0102] 를 포함하며; 및
- [0103] - 보호층은:
- [0104] - 활성 물질 중량에 의하여, 1 내지 100%, 바람직하게는 15 내지 97%;
- [0105] - 결합체 중량에 의하여, 0 내지 99%, 바람직하게는 2 내지 84%; 및

- [0106] - 중주제 중량에 의하여 0 내지 98%, 바람직하게는 1 내지 83%;
- [0107] 를 포함한다.
- [0108] 본 발명에 따라서 다층 물질의 다른 바람직한 하위분류는:
- [0109] - 지지체는 1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고;
- [0110] - 제1층은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 가지며;
- [0111] - 제2고체층은 1 내지 $200\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고; 및
- [0112] - 보호층은, 존재할 때, 0.5 내지 $5\mu\text{m}$ 의 층을 가지는;
- [0113] 물질에 의해 형성될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 제2대상은 고체 지지체 및 적어도 둘의 겹쳐 놓은 고체층을 포함하는 다층 물질을 형성하는 방법에 의해 형성되며,
- [0115] - 제1고체층은 제1 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 함유하고, 상기 입자에 대한 결합제에 의해 결합될 수 있거나 결합될 수 없으며, 고체 지지체에 부착하고; 및
- [0116] - 제2고체층은 제2전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 함유하고, 상기 입자에 대한 결합제에 의해 결합될 수 있거나 결합될 수 없으며, 제1고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질의 성질과 다른 성질을 가지고,
- [0117] 이를 방법은:
- [0118] - 두 개의 고체층이 결합제를 포함하는 경우에, 적어도 하기의 단계:
- [0119] a) 고체 지지체에서, 제1전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제1전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물의 코팅;
- [0120] b) 제1고체층의 코팅 및 형성 후에 제1층에 여전히 존재하는 용매의 증발;
- [0121] c) 제1고체층에서, 제2전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제2전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물의 코팅; 및
- [0122] d) 제2고체층의 코팅 및 형성 후에 제2층에 존재하는 용매의 증발;
- [0123] 을 포함하고,
- [0124] - 고체층의 하나가 결합제를 포함하지 않는 경우에, 적어도 하기의 단계:
- [0125] a') 고체 지지체에서, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1활성 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 고체층의 형성;
- [0126] b') 단계 a')에서 형성되는 고체층에, 결합제 없는 고체층에 존재하는 것과 다른 성질의 제2전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제2전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물의 코팅; 및
- [0127] c') 단계 b')에서 제2고체층의 코팅 및 형성 후에 제2층에 존재하는 용매의 증발;
- [0128] 을 포함하며,
- [0129] - 또는 그 밖의 하기의 단계:
- [0130] a' ') 고체 지지체에서, 제1전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 제1전기화학적으로 활성인 물질에 대한 결합제 및 결합제에 대한 용매를 포함하는 혼합물의 코팅;
- [0131] b' ') 제1고체층의 코팅 및 형성 후에 제1층에 존재하는 용매의 증발; 및
- [0132] c' ') 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 단계 b' ')에서 형성된 제1고체층에서, 제1고체층에 존재하는 것과 다른 제2전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 고체층의 형성;
- [0133] 을 포함하고,
- [0134] - 그리고 고체층의 어느 것도 결합제를 포함하지 않는 경우에, 적어도 하기의 단계:

- [0135] a' ') 고체 지지체에서 직접적으로, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 제1고체층의 형성; 및
- [0136] b' ') 단계 a' ')에서 형성된 제1고체층에서 직접적으로, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질과 다른 제2활성 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 제2고체층의 형성;
- [0137] 을 포함하며,
- [0138] - 또는 그 밖의 하기의 단계:
- [0139] a' ') 고체 지지체의 외부에서, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 제1고체층의 형성;
- [0140] b' ') 고체 지지체에 단계 a' ')에서 얻어진 제1고체층의 적용; 및
- [0141] c' ') 단계 b' ')에서 고체 지지체에 부착된 제1고체층에서 직접적으로, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제2전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 고체층의 형성;
- [0142] 을 포함하고,
- [0143] - 또는 그 밖의 하기의 단계:
- [0144] a' ') 고체 지지체에서 직접적으로, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만 결합제를 함유하지 않는 제1고체층의 형성; 및
- [0145] b' ') 단계 a' ')에서 제1고체층으로 덮힌 고체 지지체 물질의 외부에서, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제2전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만 결합제를 함유하지 않는 제2고체층의 형성; 및
- [0146] c' ') 제1고체층으로 덮힌 고체 지지체에 단계 b' ')에서 얻어진 제2고체층의 적용;
- [0147] 을 포함하며,
- [0148] - 또는 그 밖의 하기의 단계:
- [0149] a' ') 고체 지지체 외부에서, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제1전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만 결합제를 함유하지 않는 제1고체층의 형성;
- [0150] b' ') 고체 지지체에 단계 a' ')에서 얻어진 제1층의 적용;
- [0151] c' ') 제1고체층으로 덮힌 고체 지지체 물질 외부에서, 물리적 또는 화학적 방법에 의해, 제2전기화학적으로 활성인 물질로 이루어지지만, 결합제를 함유하지 않는 제2고체층의 형성, 및 단계 a' ')에서 얻어진 제1고체층으로 덮힌 고체 지지체에 이렇게 얻어진 제2고체층의 적용; 및
- [0152] d' ') 단계 b' ')에서 제1층으로 덮힌 고체 지지체에 단계 c' ')에서 얻어진 제2층의 적용;
- [0153] 을 포함한다.
- [0154] 바람직하게, 본 발명의 방법을 실행하는 하나의 유리한 방법에 따라서, 단계 c)에서 사용되는 용매/결합제 혼합물은 제1고체층을 용해시키지 못하거나 제1고체층을 아주 조금만 용해시킬 수 있고, 따라서 바람직하게 25°C에서 리터당 1g 이하의 양으로 용해시킨다.
- [0155] 본 발명의 방법은 유리하게 음극의 제조에 사용될 수 있다.
- [0156] 제1고체층의 제조는 유리하게 닥터블레이드(doctor blade)를 사용하거나 알루미늄 컬렉터에서의 압출에 의하여 수행될 수 있으며, 제2층은 제1층에서 코팅될 수 있다.
- [0157] 다른 유리한 변형에 따라서, 제1층의 제조는 익스팬디드 금속계의 알루미늄 컬렉터에서 수직 코팅에 의하여 얻어질 수 있으며, 제2층이 제1층에서 수직 코팅에 의하여 얻어지는 것이 가능하다.
- [0158] 제2층의 제조는 유리하게 닥터블레이드를 사용하여 또는 제1층에서 압출에 의하여 얻어질 수 있다.
- [0159] 제2층은 바람직하게 PP(폴리프로필렌) 지지체에서 코팅되고 그 다음에 래미네이션(lamination)에 의해 제1층 위

로 운반될 수 있다.

[0160] 유리하게, 두 개의 층을 제조하는데 사용되는 결합제는 PVDF계 또는 PTFE계일 수 있고, 사용되는 용매는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있으며, 제2층을 형성하는데 사용되는 용매는 제1층의 결합제를 용해시켜서는 안 된다.

[0161] 본 발명을 실행시키는 다른 유리한 방법에 따라서, 적어도 하나의 층은 플라즈마 침전(plasma deposition), 증발, CVD, 스퍼터링(sputtering), 및 이들 기술의 적어도 둘의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기술에 의해 형성될 수 있다.

[0162] 제1층을 제조하는데 사용되는 결합제는 제2층을 제조하는데 사용되는 결합제와 다를 수 있다.

[0163] 본 발명의 방법은 유리하게 음극 다층 물질을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0164] 그 다음에 제1고체층은, 유리하게 LiFePO_4 계의 물질에 기초할 수 있고, 바람직하게 LiFePO_4 계의 물질로 이루어질 수 있다.

[0165] 그 다음에 바람직하게, 제2고체층은 LiCoO_2 계, LiMn_2O_4 계, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 계 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 계 ($0 < x, y, z < 1$)의 물질, 및 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형의 물질에 의해 형성된 군으로부터 선택된 물질에 기초할 수 있고, 바람직하게는 이로 이루어질 수 있다.

[0166] 실행의 바람직한 방법에 따라서, 제1층은 LiCoO_2 계, LiMn_2O_4 계, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 계 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 계 ($0 < x, y, z < 1$), 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 제2층은 LiFePO_4 계, 탄소-코팅 LiFePO_4 계, FePO_4 계 또는 탄소-코팅 FePO_4 계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형이다.

[0167] 제1고체층의 결합제는 유리하게 수용성 결합제 종류일 수 있다.

[0168] 제2고체층에서 결합제는 바람직하게 PVDF계 또는 PTFE계일 수 있다.

[0169] 다른 변형에 따라서, 코팅에 사용되는 용매는 유리하게 수성 종류일 수 있다.

[0170] 특히 유리한 다른 변형에 따라서, 코팅에 사용되는 용매는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있다.

[0171] 제1고체층의 결합제는 바람직하게 PVDF계 또는 PTFE계일 수 있다.

[0172] 제2고체층에서 결합제는 유리하게 수용성 결합제 종류일 수 있다.

[0173] 바람직하게, 코팅에 사용되는 용매는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있다.

[0174] 유리하게, 코팅에 사용되는 용매는 물 종류일 수 있다.

[0175] 방법은 제1고체층의 결합제가 수용성 결합제 종류이고 제2고체층의 결합제가 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 때 특히 유리할 수 있다.

[0176] 방법은 제1고체층의 코팅이 물 종류이고 제2고체층의 코팅에 사용된 것이 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 때 특히 유리할 수 있다.

[0177] 유리하게, 제1고체층의 결합제는 NMP계 또는 시클로펜탄온계일 수 있고, 제2고체층의 결합제는 수용성 결합제 종류일 수 있다.

[0178] 제1고체층의 코팅에 사용되는 용매가 물 종류일 때, 제2고체층의 코팅에 사용되는 것은 유리하게 무용매 종류일 수 있다.

[0179] 본 발명의 방법은 양극-유형 전극의 제조에서 특정 이점을 가진다. 이 경우에, 제1고체층은 유리하게 천연 또는 인공 흑연계일 수 있고 제2고체층은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 계, Sn계, Al계, Ag계, Si계, SiO_x 계, SiO_x -흑연계 또는 SiO_x -탄소계일 수 있으며, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않는다.

[0180] 다른 변형에 따라서, 제1고체층은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 계, Sn계, Al계, Ag계, Si계, SiO_x 계, SiO_x -흑연계 또는 SiO_x -탄소계일 수 있고, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않으며, 제2고체층은 천연 또는 인공 흑연계일 수 있다.

[0181] 방법의 유리한 변형에 따라서, 제1층에서 사용되는 결합제 및 용매는 각각 수용성 결합제 및 물일 수 있다.

- [0182] 다른 유리한 변형에 따라서, 제1층을 형성하는데 사용되는 결합제 및 용매는 각각 PVDF 또는 PTFE 및 NMP 또는 시클로펜탄온일 수 있다.
- [0183] 다른 유리한 변형에 따라서, 제2층을 형성하는데 사용되는 결합제 및 용매는 각각 PVDF 또는 PTFE 및 NMP 또는 시클로펜탄온일 수 있다.
- [0184] 바람직하게, 제2층에서 사용되는 결합제 및 용매는 각각 수용성 결합제 및 물일 수 있다.
- [0185] 본 발명의 제3대상은 본 발명의 제2대상에서 정의된 방법 중 하나를 실행함으로써 얻어지는 다층 물질에 의해 형성된다.
- [0186] 본 발명의 제4대상은 적어도 하나의 양극, 적어도 하나의 음극 및 적어도 하나의 전해질을 포함하는 전기화학 발생기에 의해 형성된다. 이를 발생기는 본 발명의 제1대상에서 정의된 또는 본 발명의 제2대상에서 정의된 방법의 하나에 의해 얻어진 바와 같은 물질 중 하나를 함유하는 적어도 하나의 전극을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0187] 본 발명의 발생기의 바람직한 하위분류는:
- 음극/전해질/양극 유형의 전기화학 발생기에 해당하고; 및
 - 액체 전해질 유형의 전기화학 발생기에 해당하며, 게다가 전해질은 유리하게 겔 종류의 것이다.
- [0188] 바람직하게, 본 발명의 발생기에서, 전해질은 적어도 하나의 염 및 적어도 하나의 용매로 이루어질 수 있다.
- [0189] 유리하게, 상기 전기화학 발생기에서, 염은 LiFSI계, LiTFSI계, LiBF₄계, LiPF₆계, LiClO₄계, LiCF₃SO₂계, LiBETI계, LiBOB계 및 LiDCTA계의 염 및 이의 적어도 둘의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0190] 바람직하게, 용매는 EC계, DEC계, PC계, DMC계, EMC계, 및 GBL계의 용매 및 이의 적어도 둘의 혼합물의 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0191] 실행의 다른 유리한 방법에 따라서, 겔 전해질은 적어도 하나의 중합체, 적어도 하나의 염 및 적어도 하나의 가소제(plasticizer)로부터 형성될 수 있다. 이 경우에, 중합체는 바람직하게 폴리에테르계, PVDF계, PAN계 및 PMMA계의 중합체 및 이의 적어도 둘의 혼합물의 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0192] 실행의 다른 유리한 방법에 따라서, 염은 LiFSI계, LiTFSI계, LiBF₄계, LiPF₆계, LiClO₄계, LiCF₃SO₂계, LiBETI계, LiBOB계 및 LiDCTA계의 염 및 이의 적어도 둘의 혼합물의 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0193] 유리하게, 본 발명의 발생기에서, 가소제는 EC계, DEC계, PC계, DMC계, EMC계, GBL계, TESA계 및 VC계 및 이의 적어도 둘의 혼합물의 가소제로부터 선택될 수 있다.
- [0194] 게다가 겔은 IR, UV, 또는 전자빔에 의해, 또는 이들 기술의 적어도 둘의 조합에 의해 열로 형성될 수 있다.
- [0195] 본 발명의 전기화학 발생기는 과충전-저항 및 안정성을 특징으로 한다.
- [0196] 이들 전기화학 발생기는 또한 12볼트 또는 더 높은 과충전의 존재시 발생기에서의 온도가 80°C 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0197] 본 발명의 발생기의 바람직한 하위분류는 급속 충전 동안 금속 리튬의 침전물을 100ppm 이하로 가지고, 바람직하게는 어떠한 흔적도 가지지 않는 발생기에 의해 형성될 수 있다.
- [0198] 본 발명의 제5대상은 상기 제1 및 제2대상에서 정의된 또는 본 발명의 제3대상의 방법에 의해 얻어진 바와 같은 적어도 하나의 음극 다층 물질에 기초하는 음극에 의해 형성된다.
- [0199] 이들 음극의 바람직한 하위분류는 다층 물질에 존재하는 적어도 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 염기성이고 바람직하게는 LiFePO₄ 입자, Li₃PO₄ 입자 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0200] 유리하게, 다층 물질에 존재하는 적어도 하나의 전기화학적으로 활성인 물질은 염기성 물질의 층으로 코팅될 수 있다.
- [0201] 본 발명의 제6대상은 상기 제1 및 제2대상에서 정의된 또는 본 발명의 제3대상의 방법에 의해 얻어진 바와 같은 적어도 하나의 양극 다층 물질에 기초한 양극에 의해 형성된다.

- [0204] 이를 양극의 바람직한 하위분류는 다층 물질에 존재하는 적어도 하나의 전기화학적으로 활성인 물질이 용량 저장(capacity reservoir)이고, 용량은 양극의 전체 용량의 적어도 10%인 것으로 이루어질 수 있다.
- [0205] 바람직하게, 용량 저장 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Ag, Sn, Si, Al, SiO_x , SiO_x -흑연 및 SiO_x -탄소, 및 이의 적어도 둘의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않는다.
- [0206] 본 발명의 제7대상은 제1대상에 따른, 또는 본 발명의 제2대상에 따른 방법 중 하나에 의해 얻어진 바와 같은 다층 물질로 이루어지며, 여기에서 전자적으로 전도성인 물질은 탄소계, 흑연계 또는 섬유계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물이다. 이 경우에, 탄소는 바람직하게 케чен(Ketjen)계, 셔위니건(Shawinigan)계 또는 덴카(Denka)계, 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있다. 더 유리하게, 흑연은 인공계 또는 천연계일 수 있다. 이 경우에, 섬유는 VGCF(증기 성장 탄소 섬유, vapor growth carbon fiber)계, 엑스메조페이스(exmesophase)계 또는 엑스팔(expal)(폴리비닐 아크로니트릴)계 또는 이의 적어도 둘의 혼합물을 포함하는 유형일 수 있다.
- [0207] 본 발명의 제8대상은 하기를 사용하여, 제1, 제4 및 제5대상의 하나에 따라서 물질을 형성하기 위한 제2대상에 따르는 방법으로 이루어진다:
- [0208] - 용액이 하기와 같이 제형화된, 양극 지지체에서 코팅에 특히 적합한 수용액, 백분율은 중량으로:
- [0209] - 적어도 64%의 흑연; 및
- [0210] - 적어도 3%의 수용성 결합제;
- [0211] - 0.1 내지 2%의 중주제; 및
- [0212] - 많아야 27%의 물;
- [0213] 이고, 또는
- [0214] - 용액이 하기와 제형화된, 음극 지지체에서 코팅에 특히 적합한 수용액, 코팅에 사용된 수용액은 중량으로:
- [0215] - 적어도 64%의 LiFePO_4 ; 및
- [0216] - 적어도 3%의 수용성 결합제;
- [0217] - 0.1 내지 2%의 중주제; 및
- [0218] - 많아야 27%의 물
- [0219] 을 함유한다.
- [0220] <바람직한 구체예의 상세한 설명>
- [0221] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “다층 전극”은 표면에서 적어도 두 개의 층의 중첩을 특징으로 하는 전극에 견주어 진다.
- [0222] 본 명세서의 내용 내에서, “층의 두께 불변”은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 방법을 사용하여 측정되었다. 본 발명의 경우에, 사용된 SEM은 통합된 컴퓨터를 가진 HITACHI S-3500N이었다. 그 장치는 표본의 각 1차 밀리미터(linear millimetre)에 대한 두께 측정을 제공하는 프로그램으로 제공되었다. 얻어진 값은 엑셀(Excel®) 프로그램을 사용하여 이용되었고, 이것은 2차원의 곡선의 형태: 표본의 각 밀리미터에 의해 측정된 표본의 길이 및 두께로 제공되었다. 불변은 표본 두께의 평균 값 및 측정된 극값 사이의 편차를 측정함으로써 결정되었다. 따라서, 95%에 대하여 일정한 40미크론의 평균 표본 두께는 평균 두께가 38 내지 42미크론 사이에서 변함을 의미한다.
- [0223] 본 명세서의 내용 내에서, “층의 다른 층으로의 관통의 평균 깊이”는 주사전자현미경(SEM) 방법을 사용하여 측정되었고, 표본의 모든 1차 밀리미터가 측정된 관통의 통계 평균을 나타낸다.
- [0224] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “코팅”은 전극으로 지지체를 씌우는 방법을 나타낸다.
- [0225] 본 명세서의 내용 내에서, 결합제의 기능은, 또한 입자가 고체층에 존재할 때 용액 내에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질의 입자에 화학적으로 결합하는 것이다.

- [0226] 본 명세서의 내용 내에서, 증주제의 기능은 코팅된 혼합물의 용액의 점성을 증가시키는 것이며, 상기 용액은 전기화학적으로 활성인 물질의 입자, 결합제 및 용매를 함유한다.
- [0227] 모든 종류의 결합제가 사용될 수 있다. 본 출원에 참고문헌으로서 포함된 내용인, 국제 출원 PCT/CA03/01739 및 번호 EP 제1,573,834호(HYDRO-QUEBEC)를 가지는 해당 유럽 출원에 기재되어 있는 것은 본 발명의 다층 구조의 형성의 내용 내, 더 구체적으로는 전기화학적으로 활성인 물질의 적어도 하나의 수성 혼합물을 사용하는 코팅에 의하여 고체층을 형성하기 위한 기술의 내용 내에서 특히 유리하다.
- [0228] 바람직하게, 사용된 결합제 및 증주제는, 실온에서, 물 100g에 20g의 양으로 도입될 때, 일반적으로 물에서 적어도 20%까지 용해할 수 있다. 바람직하게, 그것들은 적어도 50%까지 및 더 유리하게는 적어도 90%까지 용해할 수 있다.
- [0229] 더 유리하게, 증주제는 물에서 용해할 수 있고, 27 000 내지 250 000의 분자량을 가지는, 천연 셀룰로오스, 물리적 및/또는 화학적으로 변형된 셀룰로오스, 천연 다당류 및 화학적 및/또는 물리적으로 변형된 다당류에 의해 형성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0230] 유리하게, 증주제는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스 및 메틸에틸히드록시셀룰로오스에 의해 형성된 군으로부터 선택된다.
- [0231] 바람직한 구체예에 따라서, 증주제는 일본의 Dai-Ichi Kogyo Seiaku Co. Ltd 회사에 의해 판매된, 특히 상표명 EP, 7A, WSC, BS-H 및 3H하의 셀로겐(Cellogen®)계의 카로복시메틸셀룰로오스로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0232] 가용성 결합제는 유리하게 천연 및/또는 합성 고무에 의해 형성된 군으로부터 선택된다.
- [0233] 결합제는 비플루오르화된 종류 또는 약하게 플루오르화된 종류일 수 있다. 예를 들어, LiF는 물에서 불용성이므로, 본 발명의 내용 내에서 사용될 수 없다.
- [0234] 고무 중에서, 합성계의 것, 더 구체적으로는 SBR (스티렌부타디엔고무, Styrene Butadiene Rubber), NBR (부타디엔-아크릴로니트릴고무, butadiene-acrylonitrile rubber), HNBR (경화된 NBR, hydrogenated NBR), CHR (에피클로로히드린 고무, epichlorohydrin rubber) 및 ACM (아크릴레이트 고무, acrylate rubber)에 의해 형성된 군으로부터 선택된 것이 특히 유리하다.
- [0235] 사용된 가용성 고무, 및 특히 SBR 폐밀리의 것은 페이스트의 형태에서 바람직하다.
- [0236] 예를 들어, 언급은 상표명 (BM-400B) 하에서 NIPPON ZEON' S BINDER BATTERY GRADE 사에 의해 판매된 SBR 또는 동등한 것, 및 약자 EP 및/또는 3H으로 알려진 셀로겐(Cellogen®)계의 증주제로 이루어질 수 있다.
- [0237] 일반적으로, 증주제/결합제 비율은 10에서 70%까지, 바람직하게는 30에서 50%까지 변화한다. 수용액에서, 결합제 함유량은 유리하게 1 내지 70%이고 증주제의 함량은 1 내지 10%이다.
- [0238] 만약 PVDF가 결합제로서 사용되면, PVDF의 함유량은 3 내지 40%이고 활성 물질의 함유량은 60 내지 97%이다.
- [0239] 양극 지지체에서 코팅에 특히 적합한 수용액은 하기와 같이 제형화될 수 있고, 백분율은 중량으로:
- [0240] - 적어도 64%의 흑연; 및
- [0241] - 적어도 3%의 수용성 결합제;
- [0242] - 0.1 내지 2%의 증주제; 및
- [0243] - 많아야 27%의 물;
- [0244] 이다.
- [0245] 음극 지지체에서 코팅에 특히 적합한 수용액은 하기와 같이 제형화될 수 있고, 코팅에 사용된 수용액은 중량으로:
- [0246] - 적어도 64%의 LiFePO₄; 및
- [0247] - 적어도 3%의 수용성 결합제;
- [0248] - 0.1 내지 2%의 증주제; 및

- [0249] - 많아야 27%의 물
- [0250] 을 함유한다.
- [0251] 방법을 실행할 때, 전극은 바람직하게 적어도 95%까지, 코팅 단계를 수행하는데 사용되는 용액에 존재하는 물을 제거함으로써 건조된다.
- [0252] 전극이 수용액으로 덮힌 후, 당업자에게 알려진 여러 가지 기술은 전극의 표면에 존재하는 미량의 H_2O 를 제거하는데 사용될 수 있다. 이들 미량은 특히 EXT, DBH 및/또는 DB 방법에 따라, 또는 적외선에 의해 유리하게는 80 내지 130°C의 온도에서 1 내지 12시간 동안 열로 제거된다.
- [0253] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “컬렉터”는 전기화학적으로 불활성이지만 전자적으로 전도성인 전극 지지체에 견주어진다.
- [0254] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “탁터블레이드”는 수직 모드에서 코팅 방법을 나타낸다.
- [0255] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “압출”은 코팅된 혼합물이 코팅 방법의 속도를 높이기 위하여 금형(die)를 통해 압력하에서 통과되는 특정 코팅 방법을 나타낸다.
- [0256] 본 명세서의 내용 내에서, 용어 “캘린더링(calendering)”은 cm^3 당 그램으로 표현되는, 최적의 전극 밀도를 얻기 위하여 전극의 프레싱(pressing)을 나타낸다.
- [0257] 본 명세서의 내용 내에서, 전기화학적으로 활성인 물질(EAM)의 입자의 pH에 관하여, EAM의 pH는 종래의 유리 전극을 사용하여, 표준 온도 및 압력 조건 하에서, 10 cc의 물에 0.15 g의 EAM을 용해시킴으로써 얻어진 EAM의 용액에서 측정된 값을 나타낸다. 용액을 표준 온도 조건하에서 1주일 동안 방치한 다음 OAKTON 사에 의해 판매된, OAKTON 시리즈 2100 장치로 측정을 하기 직전에 휘젓는다. 본 발명의 내용 내에서, pH가 7 미만인 임의의 표본은 산성 EAM으로서 언급되는 반면, pH가 7 초과인 임의의 표본은 염기성 EAM으로서 언급된다.
- [0258] 본 명세서의 내용 내에서, “물리적 기술”은 플라즈마 침전(plasma deposition), 증발, 스퍼터링(sputtering) 및 당업자에게 잘 알려진 모든 유사한 기술과 같은 기술을 포함한다.
- [0259] 본 명세서의 내용 내에서, “화학적 기술”은 CVD(화학기상성장법, Chemical Vapor Deposition) 및 스판 코팅과 같은 것을 포함한다.
- [0260] WSB가 수용성 결합제(Water-Soluble Binder)를 의미하는 점에서, (PVDF/WSB) 또는 (WSB/PVDF) 계의 다층 물질의 형성 및 다층 음극 또는 양극에서 하이브리드 결합제의 용도는 하기에서 설명될 것이다.
- [0261] 본 발명을 실행하는 하나의 특히 유리한 방법은 다른 화학적 성질을 가지는 두 개의 결합제를 사용하는 다층 코팅 방법에 있으며: 하나는 비수성 시스템에 기초하고 다른 것은 수성 시스템에 기초한다.
- [0262] 음극 - 음극은 도 1에 기재된 바와 같은, 각각 A 및 B인, 활성 물질의 최소한 두 개의 층으로 이루어진다.
- [0263] 케이스 I에서, 층 A는 수용성 결합제를 가지는 $LiFePO_4$ 계이다. 층 A의 두께는 층 B의 두께 이상 또는 이하일 수 있다. 음극 A를 형성하는 코팅은 100% 물-기초이다. 음극 B는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ 또는 이의 적어도 둘의 혼합물로 이루어진다. 층 B에 사용되는 결합제는 PVDF 또는 PTFE에 기초한다. 층 B의 두께는 층 A의 두께 이상 또는 이하일 수 있다. 층 B를 형성하는 코팅에 사용되는 용매는 유기, 바람직하게는 NMP 계 또는 시클로펜탄온계일 수 있다.
- [0264] 다른 코팅 용매는 층 A 및 B에 사용되기 때문에, 내부 층 A의 결합제는 외부 층 B에 대한 용매에 의해 용해되지 않는다. 게다가, 특히 결합제는 제2층을 형성하는데 사용되는 용매에서 용해될 수 없는 사실 때문에, 결합제는 기계적 및 화학적 안전성을 가지는 층 A를 제공한다(도 1).
- [0265] 케이스 II에서, 층 A'는 $LiFePO_4$ 계이고, NMP계 또는 시클로펜탄온계의 용매에서 용해될 수 있는 PVDF 또는 PTFE 계의 결합제가 사용된다. 층 A'의 두께는 층 B'의 두께 이상 또는 이하일 수 있다. 층 B'는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ 또는 이의 혼합물로 이루어진다. 층 B를 형성하는 코팅에 사용되는 결합제는 물에 기초하고 사용되는 용매는 100% 물로 이루어진다. 이 층 B'의 두께는 층 A'의 두께 이상 또는 이하일 수

있다(도 2).

[0266] 제조하는 방법은 닉터블레이드 기술을 사용하여 또는 알루미늄 컬렉터에서 압출에 의하여 수행된다. 제1층은 알루미늄 컬렉터 위로 코팅되는 반면, 제2층은 내부 층 A 또는 A'의 유의한 용해 또는 변형 없이 제1층 위로 코팅된다.

[0267] 알루미늄 (익스팬디드 금속) 메쉬에서 수직 코팅과 같이, 다른 코팅 방법이 사용될 수 있다. 제1층 A 또는 A'는 알루미늄 메쉬 위로 코팅되고 제2층 B 또는 B'는 내부 층 층 A 또는 A'의 유의한 용해 또는 변형 없이 제1층 A 또는 A' 위로 확장된다.

[0268] 케이스 III에서, 본 발명의 다른 유리한 구체예에서, 두 개의 층은 동일한 결합제 및 동일한 용매로부터 형성된다. 제1층 A는 알루미늄 컬렉터 위로 코팅된다. 층 B는 폴리프로필렌(PP)위로 코팅된다. 그 후 즉시, 층 B는 래미네이션에 의해 층 A 위로 운반된다. 두 개의 층은 NMP 또는 시클로펜탄온에서 용해되는 PVDF 또는 PTFE로부터 형성된다.

[0269] 제2경우에서, 제2층은 수용성 결합제로부터 형성되고 사용되는 용매는 100% 물로 이루어진다(도 3).

[0270] 양 배열에서, 층 A의 두께는 층 B의 두께 이상 또는 이하일 수 있다.

[0271] 구리 (익스팬디드 금속) 메쉬에서 수직 코팅과 같이, 다른 코팅 방법이 사용될 수 있다. 제1층 A은 구리 필름 위로 코팅된다. 제2층 B는 PP 필름 위로 확장된다. 그 다음 후자 층 B는 내부 층 A의 임의의 변형 없이 래미네이션에 의해 제1층 A 위로 운반된다.

0272] 양극

[0273] 케이스 I에서, 제1층 A는 천연 또는 인공 흑연계이고 결합제는 수용성 종류이다. 층 A를 형성하는 코팅에 사용되는 용매는 100% 물로 이루어진다. 이 층 A두께는 층 B의 두께 이상 또는 이하이다. 층 B는 경질 탄소(hard carbon), $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Al, Ag, Si, SiO_x , SiO_x -흑연 또는 SiO_x -탄소로 이루어지고, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않는다. 층 B에 사용되는 결합제는 PVDF계 또는 PTFE계이고 사용되는 용매는 NMP계 또는 시클로펜탄온계이다(도 1).

[0274] 케이스 II에서, 층 A'는 NMP계 또는 시클로펜탄온계의 용매에 용해할 수 PVDF계 또는 PTFE계의 결합제와 사용되는 천연 또는 인공 흑연계이다. 층 A'의 두께는 층 B'의 두께 이상 또는 이하일 수 있다.

[0275] 층 B'는 경질 탄소(hard carbon), $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Al, Ag, Si, SiO_x , SiO_x -흑연 또는 SiO_x -탄소 또는 같은 종류의 것으로 이루어지고, x는 0보다 크지만 2를 초과하지 않는다. 이 층 B'에서 사용된 결합제는 물을 기초로 (water-based) 하고 사용된 용매는 100% 물로 이루어진다. 이 층 B'의 두께는 층 A'의 두께 이상 또는 이하일 수 있다.

[0276] 다층 양극은 닉터블레이드 기술을 사용하여 또는 구리 컬렉터에서 압출에 의하여 제조된다. 제1층은 구리 컬렉터 위로 코팅되고 제2층 B 또는 B'는 내부 층 A 또는 A'의 임의의 용해 또는 변형 없이 제1층 위로 코팅된다.

[0277] 다른 코팅 방법은 유리하게, 즉 구리 (익스팬디드 금속) 메쉬에서 수직 코팅이 사용될 수 있다. 제1층 A 또는 A'는 구리 메쉬 위로 코팅되고 제2층 B 또는 B'는 내부 층 A 또는 A'의 임의의 유의한 용해 또는 변형 없이 제1층 A 또는 A' 위로 확장된다.

[0278] 케이스 III에서, 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 두 개의 층은 동일한 결합제 및 동일한 용매로부터 형성된다. 제1층 A는 구리 컬렉터 위로 코팅된다. 층 B는 폴리프로필렌(PP) 위로 코팅된다. 그 후 즉시, 층 B는 래미네이션에 의해 층 A 위로 운반된다. 두 개의 층은 NMP 또는 시클로펜탄온에서 용해되는 PVDF 또는 PTFE로부터 형성된다.

[0279] 제2경우에, 두 개의 층은 수용성 결합제로부터 형성되고 사용되는 용매는 100% 물이다.

[0280] 두 개의 배열에서, 층 A의 두께는 층 B의 두께 이상 또는 이하일 수 있다.

[0281] 구리 (익스팬디드 금속) 메쉬에서 수직 코팅과 같이, 다른 코팅 방법이 사용될 수 있다. 제1층 A는 구리 필름 위로 코팅된다. 제2층 B는 PP 필름 위로 확장된다. 그 다음에 후자 층 B는 내부 층 A의 임의의 변형 없이, 래미네이션에 의해 제1층 A 위로 운반된다.

- [0282] 다른 유리한 구체예에 따라서, 양극 또는 음극의 층의 적어도 하나는 플라즈마 침전(plasma deposition), 증발 또는 스퍼터링(sputtering)과 같은 물리적 기술에 의해, 또는 CVD 또는 스판 코팅과 같은 화학적 기술에 의해, 또는 다른 기술로 침전된다(도 5).
- [0283] 본 발명의 다른 바람직한 변형에 따라서, 음극 다층 물질(LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂)의 입자는 메카노 퓨전(mechanofusion), 플라즈마 침전, 증발 또는 스퍼터링 종류의 기술 또는 CVD, 스판 코팅과 같은 화학적 기술 또는 다른 동등한 기술을 사용하여 LiFePO₄ 물질로 코팅된다.
- [0284] 마찬가지로, 양극 물질(천연 또는 인공 흑연 또는 탄소)은 유리하게 Li₄Ti₅O₁₂, Sn, Al, Ag, 또는 Si 또는 이의 적어도 둘의 혼합물인 성분 중 하나로 코팅된다.
- [0285] 이를 코팅된 물질은 PVDF계 또는 PTFE계 중 하나의 결합제로 또는 수용성 결합제로 음극 또는 양극을 제조하는데 사용된다.

실시예

- [0293] 하기의 예들은 순전히 설명을 위해서 주어진 것으로 본 발명의 대상 내용에 대한 한정을 구성하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0294] 실시예 1 - LiCoO₂/LiFePO₄/Al 다층 물질
- [0295] LiFePO₄ 46.87 g, 카본블랙(carbon black) 3.01 g, 셀로겐(Cellogen®) 증주제 1.42 g 및 SBR-계 결합제 1.77 g을 물에서 혼합하였다.
- [0296] 10미크론 전극을 닉터블레이드를 사용하여 탄소-코팅 알루미늄 컬렉터 위로 코팅하였다. 얻어진 LiFePO₄/Al 필름은 제1고체층을 구성하였다.
- [0297] LiCoO₂ 33.09 g, 카본블랙 2.12 g 및 PVDF 4.80 g을 NMP(N-메틸피롤리돈)에서 혼합하였다.
- [0298] LiCoO₂ 음극을 LiFePO₄/Al 필름 위로 코팅하였고, LiCoO₂ 층은 40미크론의 두께를 가졌으며 음극은 배열 1로 칭하여지는 LiCoO₂/LiFePO₄/Al 유형의 이중층 음극이었다.
- [0299] 층 1의 두께에 대하여 측정된 불변성은 95%이었고, 즉, 층의 평균 두께는 40미크론 이었으며 층의 두께는 38 내지 42미크론 사이에서 변화하였다. 동일한 방법을 고체층 2에 적용하였다.
- [0300] 실시예 2 - LiN_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/LiFePO₄/Al 다층 물질
- [0301] LiFePO₄ 46.85 g, 카본블랙 3.05 g, 셀로겐(Cellogen®) 증주제 1.45 g 및 SBR-계 결합제 1.78 g을 물에서 혼합하였다.
- [0302] LiFePO₄/Al 제1층의 10미크론을 닉터블레이드를 사용하여 코팅하였다.
- [0303] 제2층을 NMP에서 혼합된 LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 33.11 g, 카본블랙 2.13 g 및 PVDF 83 g으로부터 제조하였다. 제2층을 닉터블레이드를 사용하여 LiFePO₄/Al 제1층 위로 침전시켰다. 제2층은 40미크론의 두께를 가졌다.
- [0304] 이렇게 얻어진 다층 물질은 LiN_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/LiFePO₄/Al 유형이었으며 배열 2라고 칭하였다.
- [0305] 층 1의 두께에 대하여 측정된 불변성은 95%이었고, 즉, 층의 평균 두께는 40미크론 이었으며 층의 두께는 38 내지 42미크론 사이에서 변화하였다. 동일한 방법을 고체층 2에 적용하였다.

[0306] 실시예 3 - SNG12/Li₄TiO₁₂/구리 다층 물질

[0307] Li₄Ti₅O₁₂ 46.81 g, 카본블랙 3 g, 중주제 1.43 g 및 SBR-계 결합제 1.75 g을 물에서 혼합하였다. 전극은 닉터블레이드를 사용하여 구리 컬렉터 위로 코팅되었다. Li₄Ti₅O₁₂ 제1층의 두께는 10미크론이었다.

[0308] SNG12 천연 흑연 33.12g, 카본블랙 1.06g 및 PVDF 4.80g을 NMP 용매에서 혼합하였다.

[0309] 흑연 제2층을 닉터블레이드를 사용하여 Li₄Ti₅O₁₂/구리 위로 침전시켰다. 제2층의 두께는 50미크론이었다. SNG12 흑연/Li₄TiO₁₂/구리 배열은 배열 3이라 칭한다.

[0310] 층 1의 두께에 대하여 측정된 불변성은 95%이었고, 즉, 층의 평균 두께는 40미크론 이었으며 층의 두께는 38 내지 42미크론 사이에서 변화하였다. 동일한 방법을 고체층 2에 적용하였다.

[0311] 층 1의 두께는 45±2 미크론이었고, 불변성 95.6%에 해당하였다.

[0312] 실시예 4 - Li₄Ti₅O₁₂/SNG12/구리 다층 물질

[0313] 천연 흑연 33.15 g, 카본블랙 1.05 g 및 PVDF 4.83 g을 NMP 용매에서 혼합하였다. 흑연 제1층을 닉터블레이드를 사용하여 구리 컬렉터 위로 코팅하였다. 이렇게 얻어진 제1층의 두께는 45 미크론이었다.

[0314] Li₄Ti₅O₁₂ 33.12 g, 카본블랙 3.12 g, 셀로겐(Cellogen®) 중주제 1.42 g 및 SBR-계 결합제 1.774 g을 물에서 혼합하였다.

[0315] 제2층을 닉터블레이드를 사용하여 흑연/구리 제1층 위로 코팅하였다. 제2층의 두께는 10 미크론이었다. 얻어진 Li₄Ti₅O₁₂/SNG12/구리 배열을 배열 4라 칭한다.

[0316] 층 1의 두께는 45±2 미크론이었고, 불변성 95.6%에 해당하였다.

[0317] 실시예 5 - 배열 1에 따른 다층 물질을 가지는 리튬 배터리

[0318] 배열 1/LiPF₆/EC+DEC/Li 유형의 전지를 12 볼트까지 충전하였다. 배터리의 온도는 75°C까지 올라갔고 1분 후에 25°C로 되돌아왔다.

[0319] 실시예 6 - 배열 2 형태의 배터리

[0320] LiCoO₂/LiPF₆/EC+DEC/Li 유형의 전지를 12 볼트까지 충전하였다. 온도는 150°C까지 증가하였으나 1분 후에 60°C로 되돌아왔다.

[0321] 실시예 7 - 배열 1/LiPF₆/EC+DEC/배열 3 리튬 배터리

[0322] 배열 1/LiPF₆/EC+DEC/배열 2 유형의 전지를 2 C에서 (30분) 충전하였고 전압은 4.2 볼트에서 24 시간 동안 유지하였다.

[0323] 어떠한 리튬 수지상 결정(dendrite) 또는 침전물(deposit)이 배열 3의 양극에서 검출되지 않았다.

[0324] 실시예 8 - 배열 2/LiPF₆/배열 4 리튬 배터리

[0325] 배열 2/LiPF₆/배열 4 유형의 전지를 2 C에서 (30분) 충전하였고 전압은 4.3 볼트에서 24 시간 동안 유지하였다.

- [0326] 어떠한 리튬 수지상 결정(dendrite) 또는 침전물(deposit)이 양극(배열 4)에서 관찰되지 않았다.
- [0327] 실시예 9 - LiCoO₂/LiPF₆/흑연 배터리
- [0328] 전극 물질이 단일 층 유형인, LiCoO₂/LiPF₆/흑연 유형의 전지를 2 °C에서 (30분) 충전하였고 4.2 볼트에서 24 시간 동안 유지하였다.
- [0329] 이 전지에서, 리튬 침전물의 형성이 양극에서 관찰되었다.
- [0330] 본 발명의 다층 물질의 중요한 이점 중의 하나는 구성하는 전극 요소로서 포함되는 발생기를 제공하는 개선된 과충전 저항에 있다.
- [0331] 외용제에 의해 야기된 과충전의 존재시, 발생기의 음극은 심하게 산성으로 되고 염과 함께 입자에서, HF(LiPF₆) 또는 HCl(LiClO₄) 계의 산을 형성하기 위하여 전해질과 반응한다. 이들 형성 반응은 발열성이고, LiCoO₂로부터 산소를 발생시키며, 발생기의 온도를 상당히 높이는데 기여한다. 발생기 내부에서 점화하는 순간까지, 산은 증발하고 배터리 구성 요소와 반응한다.
- [0332] LiFePO₄ 계의 음극 또는 매우 염기성인 pH의 음극을 사용하는 것은, 특히 산의 형성을 피하고 산소 발생을 방지함으로써 배터리를 상당히 더 안전하게 만든다.
- [0333] 과충전-저항 성능을 더욱 최적화하는 다른 선택은 Li₃PO₄ 또는 이와 같은, 매우 염기성인 물질의 층으로 전기화학적으로 활성인 물질의 입자를 코팅하는데 있다. 특히, 이것은 산을 충전 동안 전해질과 접촉하는 음극으로부터 지킨다.
- [0334] 전기화학적으로 활성인 물질의 입자로서, pH가 9.9인 LiFePO₄ 입자 및 pH가 8.6인 LiCoO₂ 입자와 같이, 7 이상의 pH를 가지는 것을 사용하는 것은 특히 유리하다.
- [0335] 바람직하지 않은 과충전 현상을 최소화하거나 또는 오히려 억제하기 위한 두 가지 가능한 메커니즘은 도 1 내지 4 및 6 및 7에 나타나 있다.
- [0336] 비록 본 발명이 특정 구체예의 도움으로 기술되었을 지라도, 여러 가지 변형 및 변경이 상기 구체예에 합체될 수 있고 본 발명은 본 발명이 속하고, 상기에서 언급한 필수 성분에 적용될 수 있는 활동 분야 내에서 알려지거나 종래의 것일 수 있는 본 발명의 이러한 변경, 사용 또는 적용을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

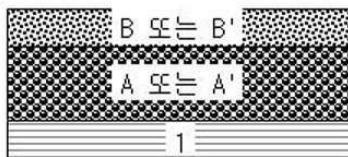
- [0286] 도 1은 제공된 변형 I, II, III 및 IV에 따라서 본 발명의 다층 물질의 배열의 하나를 나타낸다.
- [0287] 도 2는 인접한 층이 다양한 수성/유기 시스템으로 형성된 양극 및 음극에 대한 본 발명의 다층 물질에 대한 가능한 배열의 하나를 나타낸다. 층 A 및 A'에 존재하는 활성 물질은 각각 층 B 및 B'에 지금 존재하는 사실에 의해 이 배열은 도 1에 나타낸 것과 다르다.
- [0288] 도 3은 처음에는 지지체 PP에 부착되고, 층 A 위로 층 B를 운반함으로써 본 발명의 다층 물질의 형성을 나타낸다.
- [0289] 도 4는 활성 물질 A를 고체 지지체1 위로 (결합제 없이) 스퍼터링함으로써 층 A가 얹어지는 본 발명의 다층 물질을 나타낸다.
- [0290] 도 5는, 케이스 1에서, 제2층으로 포함된 활성 물질이 LiFePO₄의 더 작은 크기의 입자로 코팅된 활성 물질의 입자로 이루어지는 다층 물질을 나타내는 반면에, 케이스 2 및, 케이스 2의 확대를 나타내는 케이스 3에서, 그림은 동일한 결합제가 두 개의 층에 존재하는 선행기술의 다층 물질의 부분의 형성과 결합제가 두 개의 층에서 동일하지 않은 발명의 물질의 형성(케이스 1) 사이의 비교를 나타낸다.
- [0291] 도 6은 전기화학적으로 활성인 물질이 염기성 입자의 층으로 코팅된 입자로 이루어지는 본 발명의 다층 물질을

나타낸다.

[0292] 도 7은 적어도 하나의 고체층에 존재하는 전기화학적으로 활성인 물질이 이온적으로 전도성인 본 발명의 다층 물질을 나타낸다.

도면

도면1



음극 배열:

- A: LiFePO_4
 B: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 ,
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

양극 배열:

- A: 천연 또는 인공 흑연 또는 탄소
 B: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x ,
 SiO_x -흑연, SiO_x -탄소, $0 < x \leq 2$

케이스 I:

1- 집전 장치

A- 수용성 결합제에 기초한 층

B- 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 층

케이스 II:

A'- 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 층

B'- 수용성 결합제에 기초한 층

케이스 III:

1- 집전 장치

A- 결합제가 없는 층

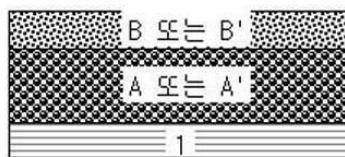
B- 결합제를 가진 층

케이스 IV:

A'- 결합제를 가진 층

B'- 결합제가 없는 층

도면2



음극 배열:

- A: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 ,
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
 B: LiFePO_4

양극 배열:

- B: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x ,
 SiO_x -흑연, SiO_x -탄소, $0 < x \leq 2$
 A: 천연 또는 인공 흑연 또는 탄소

케이스 I:

1- 집전 장치

A- 수용성 결합제에 기초한 음극

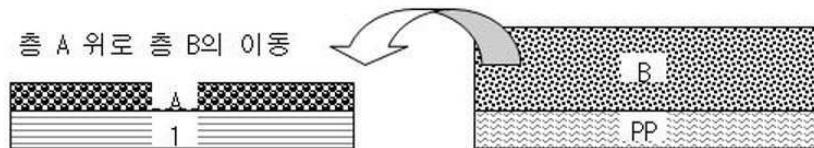
B- 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 음극

케이스 II:

A'- 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 음극

B'- 수용성 결합제에 기초한 음극

도면3



음극 배열:

A: LiFePO_4
 B: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 ,
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

양극 배열:

A: 천연 또는 인공 흑연 또는 탄소
 B: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sn, Al, Ag, SiO_x ,
 SiO_x -흑연, SiO_x -탄소, $0 < x \leq 2$

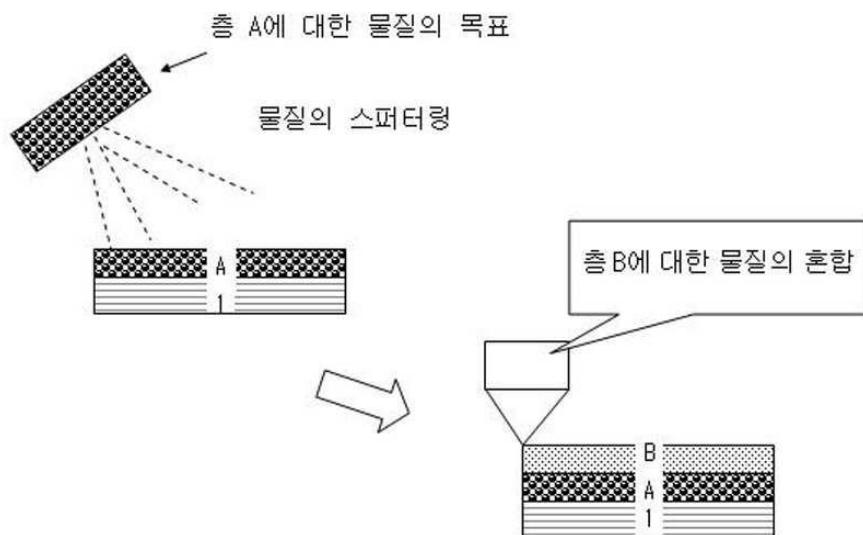
케이스 3:

1- 집전 장치

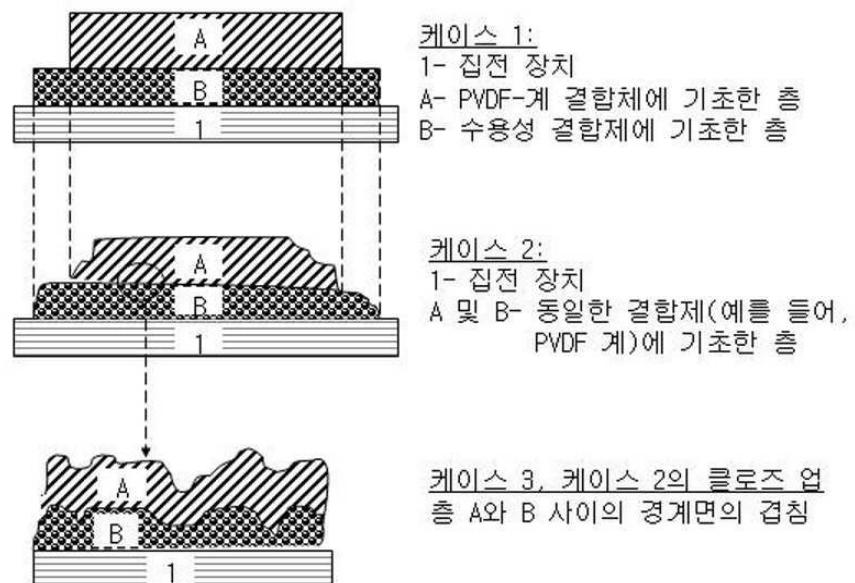
A- 물 또는 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 층

B- 물 또는 유기 용매에서 가용성인 결합제에 기초한 층

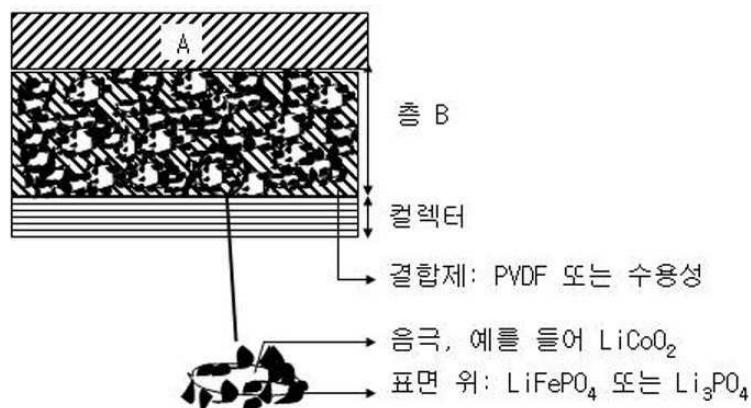
도면4



도면5



도면6



음극 물질: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMFePO_4

코팅 물질: LiFePO_4

물리적 방법에 의한 코팅: 메카노-퓨전, 메카노-마이크로, 스퍼터링, 증발, 플라즈마

또는 화학적 방법에 의한 코팅: 아글로마스터, CVD

도면7

