



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0004721
(43) 공개일자 2019년01월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/26 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7033217
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월13일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/056789
- (87) 국제공개번호 WO 2017/192163
국제공개일자 2017년11월09일
- (30) 우선권주장
15/148,085 2016년05월06일 미국(US)
15/282,002 2016년09월30일 미국(US)

- (71) 출원인
아이오닉 머티리얼스, 인코퍼레이션
미국 01801 매사추세츠 워번 커머스 웨이 10-엔
- (72) 발명자
짐머만 마이클 에이.
미국 매사추세츠 01845, 앤도버, 로즈몬트 드라이브 넘버 55
- (74) 대리인
이재민

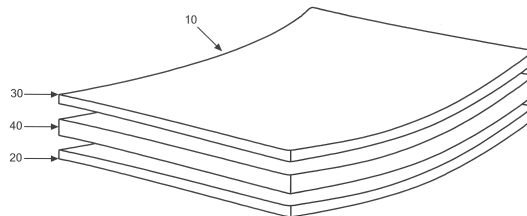
전체 청구항 수 : 총 61 항

(54) 발명의 명칭 **고체 이온 전도성 폴리머 재료**

(57) 요약

복수의 모노머들 및 복수의 전하 전달 콤플렉스를 가지며, 각각의 전하 전달 콤플렉스는 모노머 위에 위치되는 고체, 이온 전도성, 비-전기 전도성 폴리머 재료가 개시된다.

대표도 - 도16



(52) CPC특허분류

H01M 10/26 (2013.01)

H01M 4/602 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/8668 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고체, 반결정, 이온 전도성, 폴리머 재료로서:

복수의 모노머들; 및

각각의 전하 전달 콤플렉스가 모노머 위에 위치된, 복수의 전하 전달 콤플렉스들;을 가지며

상기 재료의 전기 전도성은 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm 보다 작은,

재료.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

재료의 결정화도가 30%보다 더 큰,

재료.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 재료는 상기 재료의 용융 온도 아래 온도에서 존재하는 유리 상태를 더 포함하는,

재료.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 재료는 양이온 및 음이온 확산 이온을 더 포함하고, 각각의 확산 이온은 유리 상태에서 이동할 수 있으며, 재료의 결정화도는 30%보다 더 큰,

재료.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 전하 전달 콤플렉스가 폴리머와 전자 수용체의 반응에 의하여 형성되는,

재료.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 재료가 유리 상태, 적어도 하나의 양이온과 적어도 하나의 음이온 확산 이온을 가지며, 각각의 확산 이온은 유리 상태에서 이동가능한,

재료.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

적어도 세 개의 확산 이온들을 가지는,

재료.

청구항 8

청구항 6에 있어서,
하나 이상의 음이온 확산 이온을 가지는,
재료.

청구항 9

청구항 1에 있어서,
상기 재료의 용융 온도가 250℃보다 더 높은,
재료.

청구항 10

청구항 1에 있어서,
상기 재료의 이온 전도성이 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm보다 더 큰,
재료.

청구항 11

청구항 6에 있어서,
상기 재료는 하나의 양이온 확산 이온을 포함하고, 양이온 확산 이온의 확산성은 실온에서 1.0×10^{-12} m²/s보다 더 큰,
재료.

청구항 12

청구항 6에 있어서,
상기 재료는 하나의 음이온 확산 이온을 포함하고, 상기 음이온 확산 이온의 확산성이 실온에서 1.0×10^{-12} m²/s보다 더 큰,
재료.

청구항 13

청구항 6에 있어서,
적어도 하나의 양이온 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이금속, 또는 전이후 금속을 포함하는,
재료.

청구항 14

청구항 6에 있어서,
모노머당 적어도 하나의 음이온 확산 이온이 존재하는,
재료.

청구항 15

청구항 6에 있어서,
모노머당 적어도 하나의 양이온 확산 이온이 존재하는,
재료.

청구항 16

청구항 6에 있어서,
리터 당 재료에 대해 적어도 1 몰의 양이온 확산 이온이 존재하는,
재료.

청구항 17

청구항 1에 있어서,
상기 전하 전달 콤플렉스가 폴리머, 전자 수용체, 및 이온 화합물에 의하여 형성되고, 각각의 양이온 및 음이온 확산 이온은 이온 화합물의 반응 산물인,
재료.

청구항 18

청구항 6에 있어서,
상기 재료는 적어도 하나의 이온 화합물로부터 형성되고, 이온 화합물은 양이온 확산이온과 음이온 확산 이온을 각각 포함하는 재료.

청구항 19

청구항 1에 있어서,
상기 재료는 열가소성인,
재료.

청구항 20

청구항 6에 있어서,
상기 양이온 확산 이온은 리튬을 포함하는,
재료.

청구항 21

청구항 6에 있어서,
적어도 하나의 양이온과 음이온 확산 이온은 각각 확산성을 가지며, 양이온 확산성은 음이온 확산성보다 더 큰,
재료.

청구항 22

청구항 6에 있어서,
상기 재료의 양이온 전달율은 0.5보다 크고 1.0보다 작은,
재료.

청구항 23

청구항 20에 있어서,
리튬의 농도는 재료 리터당 리튬 3몰보다 더 큰,
재료.

청구항 24

청구항 22에 있어서,
상기 양이온 확산 이온은 리튬을 포함하는,
재료.

청구항 25

청구항 6에 있어서,
확산 양이온은 1가인,
재료.

청구항 26

청구항 6에 있어서,
확산 양이온의 원자가는 1보다 더 큰,
재료.

청구항 27

청구항 6에 있어서,
상기 재료는 모노머당 하나 이상의 확산 음이온을 포함하는,
재료.

청구항 28

청구항 6에 있어서,
확산 음이온은 하이드록실 이온(OH⁻)인,
재료.

청구항 29

청구항 6에 있어서,
확산 음이온은 1가인,
재료.

청구항 30

청구항 6에 있어서,
확산 음이온과 확산 양이온은 모두 1가인,
재료.

청구항 31

청구항 6에 있어서,
적어도 하나의 양이온과 음이온 확산 이온은 각각 확산성을 가지며, 음이온 확산성은 양이온 확산성보다 더 큰,
재료.

청구항 32

청구항 6에 있어서,
재료의 양이온 전달율은 0.5보다 작거나 같고, 0보다 더 큰,

재료.

청구항 33

청구항 6에 있어서,

적어도 양이온 중 하나는 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지는,

재료.

청구항 34

청구항 6에 있어서,

적어도 하나의 음이온 확산 이온 중 하나는 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지는,

재료.

청구항 35

청구항 6에 있어서,

적어도 하나의 음이온 확산 이온과 적어도 하나의 양이온 확산 이온 모두 중 하나는 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지는,

재료.

청구항 36

청구항 1에 있어서,

각각의 모노머는 모노머의 골격에 위치된 방향족 또는 이종고리식 환 구조를 포함하는,

재료.

청구항 37

청구항 36에 있어서,

상기 재료가 환 구조에 포함되거나 또는 환 구조에 인접한 골격에 위치된 이종 원자를 더 포함하는,

재료.

청구항 38

청구항 37에 있어서,

상기 이종 원자는 황, 산소 또는 질소로 구성되는 그룹에서 선택된,

재료.

청구항 39

청구항 38에 있어서,

상기 이종 원자는 환 구조에 인접한 모노머의 골격에 위치된,

재료.

청구항 40

청구항 39에 있어서,

상기 이종 원자는 황인,

재료.

청구항 41

청구항 1에 있어서,
상기 재료는 pi-공액인,
재료.

청구항 42

청구항 36에 있어서,
모노머당 적어도 하나의 음이온 확산 이온이 있으며, 적어도 하나의 모노머는 리튬 이온을 포함하는,
재료.

청구항 43

청구항 1에 있어서,
폴리머는 복수의 모노머들을 포함하고, 모노머의 몰량은 100g/몰보다 더 큰,
재료.

청구항 44

청구항 1에 있어서,
상기 재료는 친수성인,
재료.

청구항 45

청구항 1에 있어서,
상기 재료의 이온 전도성은 등방성인,
재료.

청구항 46

청구항 1에 있어서,
실온에서 1.0×10^{-4} S/cm 보다 더 큰 이온 전도성을 가지는,
재료.

청구항 47

청구항 1에 있어서,
80°C에서 1.0×10^{-3} S/cm 보다 더 큰 이온 전도성을 가지는,
재료.

청구항 48

청구항 1에 있어서,
-40°C에서 1.0×10^{-5} S/cm 보다 더 큰 이온 전도성을 가지는,
재료.

청구항 49

청구항 1에 있어서,

양이온 확산 이온은 리튬을 포함하고, 리튬 이온의 확산성은 실온에서 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰, 재료.

청구항 50

청구항 1에 있어서,

상기 재료는 불연성인, 재료.

청구항 51

청구항 1에 있어서,

상기 재료는 제2 재료와 혼합될 때 비반응성이며, 제2 재료는 전기화학적으로 활성인 재료, 전기 전도성인 재료, 유동성 변형 재료, 및 안정화 재료를 포함하는 그룹에서 선택되는, 재료.

청구항 52

청구항 1에 있어서,

상기 재료는 필름 형태인, 재료.

청구항 53

청구항 1에 있어서,

상기 재료의 영 틀이 3.0MPa 이상인, 재료.

청구항 54

청구항 1에 있어서,

전자 수용체에 의하여 도핑된 후에 재료는 이온 전도성으로 되는, 재료.

청구항 55

청구항 1에 있어서,

양이온 및 음이온 확산 이온을 모두 함유하거나 전자 수용체에 의한 산화에 의하여 양이온 및 음이온 확산 이온으로 전환될 수 있는 이온 화합물의 존재 하에 전자 수용체에 의하여 도핑된 후에 재료는 이온 전도성으로 되는, 재료.

청구항 56

청구항 1에 있어서,

상기 재료는 베이스 폴리머, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응 산물로부터 형성되는, 재료.

청구항 57

청구항 56에 있어서,
 베이스 폴리머는 복합 폴리머인,
 재료.

청구항 58

청구항 56에 있어서,
 베이스 폴리머는 PPS 또는 액체결정 폴리머인,
 재료.

청구항 59

청구항 56에 있어서,
 이온 화합물은 산화물, 염화물, 수산화물 또는 염인,
 재료.

청구항 60

청구항 1에 있어서,
 전하 전달 콤플렉스는 전자 수용체와 폴리머의 반응에 의하여 형성되는,
 재료.

청구항 61

청구항 56에 있어서,
 전자 수용체는 퀴논 또는 산소인,
 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 폴리머 화학에 대한 것이며, 특히 고체 폴리머 전해질 및 그들의 합성 방법들에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 배터리 역사는 점진적인 진행 및 약간의 향상의 역사이었다. 배터리 성능, 가격, 및 안전성은 그리드-레벨의 보관 및 모바일 파워와 같은 최종 용도의 활용도를 제한하는 균형을 필요로 하고, 역사적으로 상반되는 목표들이었다. 변환되는 배터리에 대한 수요는 전국가적인 관심 수준에 도달하였고, 더 높은 에너지 밀도와 저렴한 가격으로 안전한, 전기화학적 에너지 보관을 제공하기 위하여 지대한 노력이 경주되었다.

[0003] 알레산드로 볼타(Alessandro Volta)가 “볼타 전지(voltaic pile)” 로 알려진 제1의 진정한 배터리를 발명하였다. 이는 전해질로서 염수에 침지된 피복 또는 판지 층에 의하여 분리된 서로의 상부에 적층된 쌍을 이루는 아연과 구리 판들로 구성되었다. 이 발견은 실제적이지 못하였으나, 전기화학적 전지와 전해질의 이해를 안내하였다.

[0004] 볼타 이후, 발명자들은 물이나 유기 용제에서 염, 알칼리 또는 산의 농축된 용액으로 충전된 다공성 분리기에 기초한 액체 전해질의 개선을 착안하였다. 이들 액체 전해질은 통상적으로 부식성이며 및/또는 가연성이며, 많은 경우, 전극 재료가 열역학적으로 불안정하므로, 성능의 제한과 안전성 위험을 초래하였다. 이들 문제들에 의하여 배터리 발전을 위하여 고체 상태 전해질이 매우 매력적으로 되었다. 고체 전해질은 전해질의 누설이 없는 점, 보다 유연성 있는 구조, 높은 에너지 밀도의 전극들, 및 향상된 안전성과 같은 상당한 이점들을 제공할 수 있다.

- [0005] 세라믹과 유리는 이온 전도성을 가지는 것이 발견되고 개발된 최초의 고체 재료이었다. 추가적인 재료가 이어졌으나, 이들 모든 재료들의 충분히 높은 이온 전도성은 매우 높은 온도에서 다만 유용하다. 예컨대, 도요타 재팬은 유리 세라믹 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{Si}_{12}$ 인 새로운 “결정성 초이온 결정”을 이용한 개발 연구를 발표하였다. 그러나, 이 재료는 단지 140°C 위에서 높은 전도성을 가질 뿐이며, 세라믹은 제조성(manufacturability)과 취성(brittleness)의 일반적인 문제를 가졌다. 세라믹에 의한 제조 문제에 의해 배터리 전극 내에 재료를 포함시키는 것이 특히 금지되었다.
- [0006] 폴리머 전극에 대한 초기 관심은 폴리에틸렌 산화물(PEO) 콤플렉스가 금속 이온들을 전도할 수 있다는 피터 브이. 라이트(Peter V. Wright) 교수의 발견에 의하여 1975에 시작되었다. 바로 후에, 미셸 아먼드(Michel Armand) 교수는 배터리 용도로서 PEO-리튬 염 콤플렉스를 사용할 수 있음을 인식하였다. PEO와 리튬염의 결합은 수년간 발전되었다. 이 재료의 예는 $\text{P}(\text{EO})_n \text{LiBETI}$ 콤플렉스이다. 지난 30여년간, 폴리에틸렌 산화물 (PEO)- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -의 전도성을 향상시키기 위하여 여러 시도들이 있었다. 이들 PEO 기반 재료들에서, 폴리머 분절 운동(segmental motion)에 의하여 양이온 이동성이 제어된다. PEO의 이러한 분절 운동은 효과적인 액체-유사 메카니즘이나, 연쇄 얽힘(entanglements)과 부분적인 결정화도가 전해질에 고체의 일부 벌크(bulk) 특성을 제공한다. 그러나, 분절 운동은 PEO가 이온 전도성을 가지기 위해서 필수적이다.
- [0007] 가소화된 폴리머-염 콤플렉스는 고체 폴리머와 액체 전해질 사이의 조화가 존재하도록 PEO에 액체 가소제를 첨가함으로써 준비된다. 주변의 전도성의 크기에 의하여 분절 운동이 증가하므로 상당한 증가를 이루나, 필름의 기계적 일체성이 상실되고 금속 전극을 향한 폴리머 전해질의 부식 저항성이 증가된다.
- [0008] 겔 전해질은 폴리머 호스트 구조를 갖는 겔을 형성할 수 있는 폴리머 매트릭스에 다량의 액체 용제(들)/액체 가소제를 포함시킴으로써 얻어진다. 폴리머 매트릭스 내에 액체 용제는 포함되어 유지되고 비전도성 고체 폴리머를 관통하는 액체 전도성 경로를 형성한다. 겔 전해질은 높은 주변 전도성을 제공할 수 있으나 가소화된 폴리머 전해질에 대해 설명된 바와 유사한 단점을 가진다.
- [0009] 고무질 전해질은 실제로 다량의 염이 소량의 폴리머에 혼합된, 즉, 다가(에틸렌 산화물)(PEO), 다가(프로필렌 산화물)(PPO), 등의 ‘폴리머-내-염(salt-in-polymer)’에 대조적인 ‘염-내-폴리머(polymer-in-salt)’ 시스템이다. 이들 재료의 유리 전이 온도는 실온에서 고무질 또는 점탄성 상태를 유지하기에 충분히 낮을 수 있으며 이는 다시 분절 운동의 향상에 의하여 높은 전도성을 제공한다. 그러나, 콤플렉스 형태로/용해된 염들은 결정화하는 성향을 가지므로, 따라서, 실제 전기화학적인 장치에서 그들의 용도가 저해된다.
- [0010] 복합체 폴리머 전해질은 소량의 마이크로/나노 크기의 무기(세라믹)/유기 필러 입자들을 종래의 폴리머 호스트 내에 분산시킴으로써 준비된다. 폴리머는 제1 상으로 작용하고, 필러 재료는 제2 상 내에서 분산된다. 분산의 결과, 이온 전도성, 기계적 안정성 및 계면 활성이 향상될 수 있다. 이온 전도성은 필러의 존재에서, 그리고 분절 운동의 대응하는 증가에서 폴리머 결정화도의 감소를 유발한다.
- [0011] 다가 전해질(Polyelectrolytes)은 폴리머 골격에 공유 결합된 하전 그룹들을 포함하며, 반대로 하전된 이온들을 크게 이동성을 가지도록 한다. 하전된 그룹은 양이온 확산성에 필요한 분절 운동을 통해 유연성을 가지도록 된다.
- [0012] 다른 폴리머 전해질은 로드(Rod)-코일 블록 폴리이미드(NASA 연구) 및 다양한 폴리머/액체 블렌드(이온 액체/PVDF-HFPs)를 포함한다. 불행하게도, 실온에서 낮은 전도성에 의하여 모든 이들 공지의 폴리머 전해질들은 실제 적용에서 배제되는 데, 이온 전도성을 생성하기 위한 분절 운동에 대한 필요 때문이다. 종래의 폴리머 전해질의 이온 전도성은 재료의 유리전이 온도(T_g) 위의 분절 운동에 의존하므로, 유용한 고체 폴리머 전해질을 제조하기 위한 모든 시도들은 결정 상을 억제하고 및/또는 유리 상태가 분절 운동이 가능해지는 상태(즉, 점탄성 또는 고무질)로 전이하는 온도의 저하에 집중되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 결정 및 비정질 상이 모두 존재하는 폴리머-염 콤플렉스에서, 비정질 상에서 이온 전달(ion transference)이 발생한다. 보겔-태만-폴처(Vogel-Tamman-Fulcher)(VTF) 식은 폴리머들을 통한 이온의 확산 거동을 설명한다. VTF 식은 이온들이 짧은 폴리머 분절들의 반 임의적인 운동에 의하여 전달된다는 가정에 기초한다. 그러한 분절 운동의 시작은 유리전이 온도(T_g) 위로 온도가 상승되고 점탄성 상태로 온도가 더욱 높게 상승함에 따라 보다

신속하게 된다. 분절 운동은 폴리머 위의 상대적인 다수의 등위 부위들에 대한 이온 용매화(solvation)의 저해와 이온이 내부로 확산할 수 있는 공간 또는 자유 용적을 제공하는 것에 의하여 이온 이동을 증가시키는 것으로 생각된다. 폴리머 분절 운동이 이온 전달에 필요하다는 사실에 의하여 낮은 유리전이온도를 가지는 비정질 재료에 대해 콤플렉스가 집중하는 것이 통상적으로 필요하게 되었다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 30%보다 더 큰 결정화도; 용융 온도; 유리 상태; 및 적어도 하나의 양이온 및 음이온 확산 이온을 모두 가지며, 적어도 하나의 확산 이온은 유리 상태에서 이동성인 고체, 이온 전도성 폴리머 재료가 제공된다. 재료는 추가로 복수의 전하 전달 콤플렉스들을 더 포함하고,
- [0015] 상기 재료는 복수의 모노머들을 포함하고, 각각의 전하 전달 콤플렉스는 모노머 위에 위치된다.
- [0016] 재료의 전기 전도성은 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm 보다 작다.
- [0017] 일 측면에서, 복수의 모노머들; 각각의 전하 전달 콤플렉스가 모노머 위에 위치된, 복수의 전하 전달 콤플렉스들을 가지며; 상기 재료의 전기 전도성은 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm 보다 작은 고체, 반결정, 이온 전도성, 폴리머 재료가 제공된다. 재료는 30%보다 더 큰 결정화도를 가지며, 재료의 용융 온도 아래 온도에서 존재하는 유리 상태; 양이온 및 음이온 확산 이온을 더 가질 수 있으며, 각각의 확산 이온은 유리 상태에서 이동성이다.
- [0018] 본 발명의 추가적인 측면에 따르면, 고체, 이온 전도성, 폴리머 재료는, 이하의 하나 이상을 포함할 수 있으며:
- [0019] 전하전달 콤플렉스가 폴리머와 전자 수용체의 반응에 의하여 형성되며;
- [0020] 재료가 유리 상태, 적어도 하나의 양이온과 적어도 하나의 음이온 확산 이온을 가지며, 각각의 확산 이온은 유리 상태에서 이동성이며;
- [0021] 재료가 적어도 세 개의 확산 이온들을 가지며;
- [0022] 재료가 하나 이상의 음이온 확산 이온을 가지며;
- [0023] 재료의 용융 온도가 250°C보다 더 높으며;
- [0024] 재료의 이온 전도성이 실온에서 1.0×10^{-5} S/cm보다 더 크며;
- [0025] 재료는 단일 양이온 확산 이온을 포함하고, 양이온 확산 이온의 확산성은 실온에서 1.0×10^{-12} m²/s보다 더 크며;
- [0026] 재료는 단일 음이온 확산 이온을 포함하고, 상기 음이온 확산 이온의 확산성이 실온에서 1.0×10^{-12} m²/s보다 더 크며;
- [0027] 적어도 하나의 양이온 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이금속, 또는 전이후 금속을 포함하며;
- [0028] 재료는 모노머 당 적어도 하나의 음이온 확산 이온을 가지며;
- [0029] 재료가 모노머 당 적어도 하나의 양이온 확산 이온을 가지며;
- [0030] 리터 당의 재료에 대해 적어도 1 몰의 양이온 확산 이온을 가지며;
- [0031] 상기 전하 전달 콤플렉스가 폴리머, 전자 수용체, 및 이온 화합물에 의하여 형성되고, 각각의 양이온 및 음이온 확산 이온은 이온 화합물의 반응 산물이며;
- [0032] 재료는 적어도 하나의 이온 화합물로부터 형성되고, 이온 화합물은 양이온 확산이온과 음이온 확산 이온을 각각 포함하며;
- [0033] 재료는 열가소성이며,
- [0034] 재료의 양이온 확산 이온은 리튬을 포함하며;
- [0035] 적어도 하나의 양이온과 음이온 확산 이온은 확산성을 가지며, 양이온 확산성은 음이온 확산성보다 더 크며;
- [0036] 재료의 양이온 전달율은 0.5보다 크고 1.0보다 작으며;

- [0037] 리튬의 농도는 재료 리터당 리튬 3몰보다 더 크며;
- [0038] 재료의 양이온 확산 이온은 리튬을 포함하며;
- [0039] 재료의 확산 양이온은 1가이며;
- [0040] 재료의 확산 양이온의 원자가는 1보다 더 크며;
- [0041] 재료는 모노머당 하나 이상의 확산 음이온을 포함하며;
- [0042] 재료의 확산 음이온은 하이드록실(OH⁻) 이온이며;
- [0043] 재료의 확산 음이온은 1가이며;
- [0044] 재료의 확산 음이온과 확산 양이온은 모두 1가이며;
- [0045] 재료의 적어도 하나의 양이온과 음이온 확산 이온은 확산성을 가지며, 음이온 확산성은 양이온 확산성보다 더 크며;
- [0046] 재료의 양이온 전달율은 0.5보다 작거나 같고, 0보다 더 크며;
- [0047] 재료는 적어도 하나의 양이온 확산 이온은, $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지며;
- [0048] 재료는 적어도 하나의 음이온 확산 이온은 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지며;
- [0049] 재료의 적어도 하나의 양이온 확산 이온과 적어도 하나의 음이온 확산 이온은 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 큰 확산성을 가지며;
- [0050] 재료의 각각의 모노머는 모노머의 골격에 위치되는 방향족 또는 이중 고리 환 구조를 포함하며;
- [0051] 재료가 환 구조에 포함되거나 또는 환 구조에 인접한 골격에 위치한 이중 원자를 더 포함하며;
- [0052] 재료에 포함된 이중 원자는 황, 산소 또는 질소로 구성되는 그룹에서 선택되며;
- [0053] 재료의 이중 원자는 환 구조에 인접한 모노머의 골격에 위치한 재료이며;
- [0054] 재료의 이중 원자는 황이며;
- [0055] 재료는 pi-공액이며;
- [0056] 재료는 모노머 당 적어도 하나의 음이온 확산 이온을 포함하며, 적어도 하나의 모노머는 리튬 이온을 포함하며;
- [0057] 재료는 복수의 모노머들을 포함하고, 모노머의 몰 중량은 100g/몰보다 더 크며;
- [0058] 재료가 친수성이며;
- [0059] 재료의 이온 전도성은 등방성이며;
- [0060] 재료는 실온에서 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 보다 더 큰 이온 전도성을 가지며;
- [0061] 재료는 80℃에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 보다 더 큰 이온 전도성을 가지며;
- [0062] 재료는 -40℃에서 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 보다 더 큰 이온 전도성을 가지며;
- [0063] 재료의 양이온 확산 이온은 리튬을 포함하고, 리튬 이온의 확산성은 실온에서 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 더 크며;
- [0064] 재료는 불연소성이며;
- [0065] 재료는 제2 재료와 혼합될 때 비반응성이며, 제2 재료는 전기화학적으로 활성인 재료, 전기 전도성인 재료, 유동성 변형 재료, 및 안정화 재료를 포함하는 그룹에서 선택되며;
- [0066] 재료는 필름 형태이며;
- [0067] 재료의 영률이 3.0MPa 보다 크거나 같으며;

- [0068] 전자 수용체에 의하여 도핑된 후에 재료는 이온 전도성을 가지며;
- [0069] 양이온 및 음이온 확산 이온을 모두 함유하거나 전자 수용체에 의한 산화에 의하여 양이온 및 음이온 확산 이온으로 전환될 수 있는 이온 화합물의 존재 하에 전자 수용체에 의하여 도핑된 후에 재료는 이온 전도성으로 되며;
- [0070] 재료는 베이스 폴리머, 전자 수용체 및 이온 화합물의 반응 산물로부터 형성되며;
- [0071] 재료의 베이스 폴리머는 복합체 폴리머이며;
- [0072] 재료의 베이스 폴리머는 PPS 또는 액체 결정 폴리머이며;
- [0073] 재료의 이온 화합물은 산화물, 염화물, 수산화물 또는 염이며;
- [0074] 재료의 전하전달 콤플렉스는 전자 수용체와 폴리머의 반응에 의하여 형성되며;
- [0075] 재료의 전자 수용체는 퀴논 또는 산소이며;
- [0076] 일 측면에서, 고체, 이온 전도성 거대 분자와 상기 거대 분자를 포함하는 재료가 제공되고, 이는:
- [0077] 각각의 모노머가 방향족 또는 이중 고리 환 구조를 포함하는, 복수의 모노머들;
- [0078] 환 구조에 포함되거나 또는 환 구조에 인접해서 위치한 이중 원자;
- [0079] 모든 양이온 및 음이온 확산 이온들이 거대 분자 구조에 포함된, 양이온 및 음이온 확산 이온을 포함하며;
- [0080] 모든 양이온 및 음이온 확산 이온들이 거대 분자를 따라 확산할 수 있고;
- [0081] 양이온 및 음이온 확산 이온들이 거대 분자를 따라 확산할 때 폴리머 재료에서 분절 운동이 없다.
- [0082] 또한, 이 측면은 이하의 하나 이상을 포함하며:
- [0083] 재료가 1×10^{-4} S/cm보다 더 큰 이온 전도성을 가지며;
- [0084] 각각의 모노머의 분자량은 몰당 100g보다 더 크며;
- [0085] 재료의 적어도 하나의 양이온 확산 이온은 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이 금속, 또는 후전이 금속을 포함하며;
- [0086] 일 측면은 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 제조방법으로서: 제1 혼합물을 생성하기 위하여 복수의 모노머들과, 전자 수용체 및 이온 화합물을 포함하는 베이스 폴리머를 혼합하는 단계; 고체, 이온 전도성 폴리머 재료를 생성하기 위하여 제1 혼합물을 가열하는 단계를 포함한다.
- [0087] 추가적인 측면은, 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 제조방법으로서: 제1 혼합물을 생성하기 위하여 복수의 모노머들을 포함하는 폴리머와, 이온들을 포함하는 화합물을 혼합하는 단계; 제2 혼합물을 생성하기 위하여 제1 혼합물과 전자 수용체를 도핑하는 단계; 및 제2 혼합물을 가열하는 단계를 포함한다.
- [0088] 추가적인 측면은 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 제조방법으로서, 제1 혼합물을 생성하기 위하여 복수의 모노머들을 포함하는 폴리머와, 전자 수용체를 혼합하는 단계; 전하 전달 콤플렉스를 포함하는 중간 재료를 생성하기 위하여 제1 혼합물을 가열하는 단계; 고체, 이온 전도성 폴리머 재료를 생성하기 위하여 이온들을 포함하는 화합물과 중간 재료를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0089] 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 제조방법의 추가적인 측면은, 어닐링 단계를 더 포함하고, 어닐링 단계에서, 베이스 폴리머의 결정화도가 증가되며;
- [0090] 베이스 폴리머가 복수의 모노머들을 포함하고, 전자 수용체에 대한 모노머의 몰비는 1:1보다 크거나 같으며;
- [0091] 베이스 폴리머는 유리전이 온도를 가지며, 베이스 폴리머의 유리전이 온도는 80°C보다 높으며;
- [0092] 혼합 단계의 베이스 폴리머와 이온 화합물의 중량비는 5:1보다 작으며;
- [0093] 가열 단계에서, 혼합물에 양의 압력이 인가되며;
- [0094] 가열 단계에서, 혼합물은 색 변화를 진행하며;
- [0095] 가열 단계에서, 전하전달 콤플렉스들이 형성되며;

- [0096] 고체, 이온 전도성 폴리머 재료와 제2 재료를 혼합하는 추가 혼합 단계를 더 포함하며;
- [0097] 압출 단계를 더 포함하고, 고체, 이온 전도성 폴리머 재료는 압출되며;
- [0098] 이온 전도 단계를 더 포함하고, 고체, 이온 전도성 폴리머 재료는 적어도 하나의 이온을 전달하며;
- [0099] 추가적인 측면은 이전 측면들의 재료와, 그리고 전기화학적으로 활성인 재료를 포함하는 전기화학적으로 활성인 재료 복합체를 포함하며;
- [0100] 전극이 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0101] 배터리가 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0102] 연료전지가 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0103] 전해질이 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0104] 이온 전도장치가 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0105] 이온 전도 공정이 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0106] 이온 분리 공정이 이전 측면의 재료를 포함하며;
- [0107] 추가적인 측면에서, 폴리머의 결정상 및 비정질 유리 상태에서 새로운 이온 전도 메커니즘을 제공하고, 이는 실온에서 고체 폴리머 재료가 액체의 전도성을 가지도록 하며;
- [0108] 증가된 용량과 수명을 가지는 전기화학적인 활성 화합물과 폴리머를 함유하는 복합체 음극 및 양극을 제조할 수 있도록 하며;
- [0109] 풍부하고 비교적 저가인 재료를 사용할 수 있도록 하며;
- [0110] 저가이며, 높은 부피 압출성 및 다른 소성 가공 기술을 사용하는 새로운 배터리 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0111] 이들 및 다른 측면들, 특징들, 이점들, 목적들은 이하의 명세서, 특허청구범위, 및 첨부 도면들을 참조하여 이 기술 분야의 통상의 전문가에 의하여 용이하게 추가로 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0112] 도 1은 고체, 이온 전도성, 폴리머 재료를 함유하는 LCO를 사용한 리튬 이온 전지의 사이클 시험의 그래프도이며;
- 도 2는 예 6에 대한 방전 곡선의 그래프도이며;
- 도 3a, 3b 및 3c는 예 9에서 설명된 x-선 회절을 도시한 도면들이며;
- 도 4는 예 10에서 설명된 DSC 도면이며;
- 도 5는 비교예 13에서 설명된 바와 같은 측정된 전도성과 상대온도의 그래프도이고;
- 도 6은 비교예 13에서 설명된 측정된 전도성과 상대온도의 그래프도이고;
- 도 7은 예 14에서 설명된 재료 샘플들에 대해 측정된 전도성을 표시한 도면이며;
- 도 8은 예 16에서 설명된 재료 샘플들에 대해 측정된 확산성과 상대온도의 그래프도이고;
- 도 9는 예 17에서 설명된 비교 재료의 NMR 확산을 도시한 그래프도이며;
- 도 10은 예 18에서 설명된 베이스 폴리머 반응물의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 11은 예 18에서 설명된 재료의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 12는 예 18에서 설명된 재료의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 13은 예 18에서 설명된 전자 수용체의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 14a는 예 18에서 설명된 재료의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 14b는 예 18에서 설명된 재료의 NMR 스펙트럼이며;

- 도 15는 예 19에서 설명된 재료의 NMR 스펙트럼이며;
- 도 16은 예 19에서 설명된 재료를 사용한 배터리의 그래프 도면이며;
- 도 17은 예 20에서 설명된 세 개의 배터리들의 방전 곡선이며;
- 도 18은 예 21에서 설명된 배터리의 방전 곡선이며;
- 도 19는 예 22에서 설명된 배터리의 방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0113] 이 특허출원은 그 내용이 참고를 위하여 여기에 전체로서 포함된 2015년 5월 8일에 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/158,841호에 대한 우선권을 주장하는 2016년 5월 6일에 출원된 미국 특허 출원 제15/148,085호에 대한 우선권을 주장하고; (a) 2013년 12월 3일에 출원된 미국 임시 특허 출원 제61/911,049호에 대한 우선권을 주장하는 2014년 12월 3일에 출원된 미국 특허 출원 제14/559,430호와 (b) 2012년 4월 11일에 출원된 미국 임시 특허 출원 제61/622,705호에 대한 우선권을 주장하는 2013년 4월 11일에 출원된 미국 특허 출원 제13/861,170호 모두의 일부 계속 출원(Continuation-In-Part application)이다.
- [0114] 용어들의 이하의 설명은 이 부분에서 설명되는 본 발명의 측면들, 실시예들과 목적들의 설명을 더욱 구체화하기 위하여 제공된다. 달리 설명되거나 또는 정의되지 않으면, 여기 사용된 모든 기술적이고 과학적인 용어들은 같은 의미를 가지며 이 발명이 속하는 기술 분야의 보통의 지식을 가진 자에게 보통 이해되는 바와 같다. 본 발명의 다양한 실시예들의 검토를 촉진하기 위하여 구체적인 용어들의 이하의 설명이 제공된다.
- [0115] 감극제(depolarizer)는 전해적으로 활성인 물질, 즉, 그 산화 상태를 변경시키거나 또는 전기화학 반응 및 전기화학적으로 활성인 물질의 전하-전달 단계에서 화학 결합을 형성하거나 또는 파괴하는 데 참여하는 물질과 동의어이다. 전극이 하나 이상의 전기활성 물질을 가지면 그들은 공통 감극제(codepolarizers)로서 불릴 수 있다.
- [0116] 열가소성(thermoplastic)은 용융점에서 또는 자주 그 근처의 특정 온도 위에서 유연하게 되거나 성형가능해지고 냉각시 응고하는 플라스틱 재료 또는 폴리머의 특성이다.
- [0117] 고체 전해질(electrolytes)은 무용제 폴리머, 및 세라믹 화합물(결정 및 유리)을 포함한다.
- [0118] "고체(solid)"는 한정되지 않은 긴 기간에 걸쳐 그 형상을 유지할 수 있는 성능을 특징으로 하고, 액상 재료로부터 구별되며 다르다. 고체의 원자 구조는 결정 또는 비정질이다. 고체는 복합체 구조와 혼합될 수 있으며 그 성분일 수 있다. 그러나, 이 출원 및 특허청구범위에서, 달리 설명되지 않으면, 고체를 일관해서 이온에서 고체 재료는 전도성이며 용제, 겔 또는 액상에서는 그러하지 않는다. 이 출원 및 특허청구범위에서, 이온 전도성에 대해 액체에 의존하는 겔화(또는 습한) 폴리머 및 다른 재료는 그들의 이온 전도성에 대해 액상에 의존하므로 고체 전해질이 아닌 것으로 규정된다.
- [0119] 폴리머는 통상적으로 유기물이며 각각 하나 이상의 반복하는 유닛들 또는 모노머들을 가지는, 탄소 기반 거대분자들을 포함한다. 폴리머들은 경량이며, 연성이고, 통상적으로 비교적 낮은 온도에서 용해되고 비전도성이다. 폴리머들은 분무, 송풍 및 다른 몰딩 공정들, 압출, 프레싱, 압인, 3차원 프린팅, 가공 및 다른 소성 공정들에 의해 제품으로 제조된다. 폴리머들은 통상적으로 유리전이 온도(Tg) 아래 온도에서 유리 상태를 가진다. 이 유리 온도는 연쇄 유연성의 함수이며, 폴리머 거대분자의 일련의 세그먼트들이 유닛으로 같이 이동할 수 있도록 충분한 자유 용적을 생성하기 위하여 시스템에서 충분한 진동(열) 에너지가 존재할 때 발생한다. 그러나, 폴리머의 유리 상태에서, 폴리머의 분절 운동은 없다.
- [0120] 폴리머는 무기, 비금속 재료, 통상적으로 산소, 질소, 또는 탄소에 공유결합되는 금속으로 구성되고, 취성이며, 강력하고 비전도성인 화합물인 세라믹과 구별된다.
- [0121] 일부 폴리머에서 발생하는 유리 전이 온도는 과냉각 액상과 폴리머 재료가 냉각됨에 따른 유리 상태와의 사이의 중간 온도이다. 이어서 유리 전이의 열역학적 측정은 폴리머의 물리 특성, 예컨대, 부피, 엔탈피 또는 엔트로피 및 온도 함수로서의 다른 검출된 특성을 측정함으로써 이루어진다. 유리전이 온도는 선택된 특성(엔탈피의 부피)의 중단 점 또는 천이 온도에서의 경사 변화(열 성능 또는 열 팽창계수)로부터 관찰된다. Tg 위로부터 Tg 아래로의 폴리머의 냉각시, 폴리머 분자 이동성은 폴리머가 유리 상태에 도달하기까지 저하한다.
- [0122] 폴리머는 비정질 및 결정 상을 포함할 수 있으므로, 폴리머 결정화도는 폴리머 양에 대한 이러한 결정 상의 양이며 퍼센트로 표시된다. 결정화도 퍼센트는 비정질과 결정 상의 상대 면적의 분석에 의하여 폴리머의 x-선 회

절에 의하여 산출될 수 있다.

- [0123] 폴리머 필름은 일반적으로 폴리머의 얇은 부분으로 설명되나, 300 마이크로미터 두께 이하로 이해되어야 한다.
- [0124] 이온 전도성(ionic conductivity)은 전기 전도성과 다른 것을 이해하는 것이 중요하다. 이온 전도성은 이온 확산성에 의존하고, 특성은 너스트-아이슈타인 (Nernst-Einstein) 식에 관련된다. 이온 전도성과 이온 확산성은 모든 이온 이동성(mobility)의 척도이다. 재료 중에서의 확산성이 양(0보다 더 큰)이면 이온은 재료에서 이동성이고, 또는 이온이 양의 전도성에 기여한다. 모든 이온 이동성의 측정은 달리 설명되지 않으면 실온(21°C) 근처)에서 이루어진다. 이온 이동성은 온도에 의하여 영향을 받으므로, 저온에서 검출하는 것이 어려울 수 있다. 기구 검출한계는 작은 이동성 양을 결정하는 인자일 수 있다. 이동성은, 모두 재료 중에서 이온이 이동하는 것을 나타내는, 적어도 $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 에서의 그리고 바람직하게 적어도 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 에서의 이온의 확산성으로서 이해될 수 있다.
- [0125] 고체 폴리머 이온 전도성 재료는 폴리머를 포함하고 이하 추가로 설명되는 바와 같이 이온들을 전도하는 고체이다.
- [0126] 본 발명의 일 측면은 적어도 세 개의 명확한 성분들인, 폴리머, 도펀트(dopant) 및 이온 화합물로부터 고체 이온 전도성 폴리머 재료를 합성하는 방법을 포함한다. 성분들과 합성 방법은 재료의 특별한 적용을 위하여 선택된다. 폴리머, 도펀트 및 이온 화합물의 선택은 또한 재료의 소정 특성에 기초해서 변할 수 있다. 예컨대, 소정 성분들과 합성 방법은 소정의 물리적 특성(예컨대, 이온 전도성)의 최적화에 의하여 결정될 수 있다.
- [0127] 합성(Synthesis):
- [0128] 합성 방법은 또한 특별한 성분과 최종 재료의 소정 형태에 따라 변할 수 있다(예컨대, 필름, 미립자, 등). 그러나, 이 방법은 적어도 두 성분들을 처음으로 혼합하는 단계, 임의적인 제2 혼합 단계에서 제3 성분을 첨가하는 단계, 및 가열 단계에서 고체 이온 전도성 폴리머 재료를 합성하기 위하여 성분들/반응물을 가열하는 기본적인 단계를 포함한다.
- [0129] 본 발명의 일 측면에서, 얻어지는 혼합물은 임의적으로 소정 크기의 필름으로 형성될 수 있다. 도펀트(dopant)가 제1 단계에서 생성된 혼합물에 존재하지 않으면, 이어서 도펀트는 열과 임의로 압력(양의 압력 또는 진공)이 인가되면서 혼합물에 이어서 첨가될 수 있다. 단일 단계에서 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 합성을 완료하기 위하여 모든 세 가지 성분들이 존재하고 혼합 가열될 수 있다.
- [0130] 그러나, 이러한 가열 단계는 별개 단계에서 소정의 혼합물로부터 수행될 수 있거나 또는 혼합이 이루어지는 동안 완료될 수 있다. 가열 단계는 혼합물의 형태에 상관없이 실행될 수 있다. 합성 방법의 일 측면에서, 모든 세 가지 성분들이 혼합되고 이어서 필름으로 압출된다. 필름은 가열되어 합성을 완료한다.
- [0131] 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 합성될 때, 반응물 색채가 비교적 밝은 색이고 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 비교적 어둡거나 또는 흑색이므로 시각적으로 관찰될 수 있는 색 변화가 발생한다. 전하 전달 복합체가 형성됨에 따라 이러한 색 변화가 발생하고, 합성 방법에 따라 점차로 또는 신속하게 발생할 수 있는 것으로 믿어진다.
- [0132] 합성 방법의 일 측면은 베이스 폴리머, 이온 화합물 및 도펀트를 같이 혼합하고 제2 단계에서 혼합물을 가열하는 것이다. 도펀트는 가스상일 수 있으므로, 가열 단계는 도펀트 존재하에 실행될 수 있다. 혼합 단계는 압출기, 혼합기, 밀(mill), 또는 플라스틱 처리에 적합한 다른 설비에서 실행될 수 있다. 가열 단계는 수 시간(예컨대, 24시간) 동안 지속할 수 있으며 색 변화는 합성이 완료되었거나 부분적으로 완료된 것의 신뢰할만한 표시이다. 합성 후의 추가적인 가열은 재료에 부정적으로 영향을 미치므로 수행되지 않는다.
- [0133] 합성 방법의 일 측면에서, 베이스 폴리머와 이온 화합물은 먼저 혼합될 수 있다. 도펀트가 이어서 폴리머-이온 화합 혼합물에 혼합되고 가열된다. 가열은 제2 혼합 단계 동안 또는 혼합 단계에 이어서 혼합물에 적용될 수 있다.
- [0134] 합성 방법의 또 다른 측면에서, 베이스 폴리머와 도펀트가 먼저 혼합되고, 이어서 가열된다. 이러한 가열 단계는 혼합 후 또는 그 동안 적용될 수 있으며, 전하 전달 복합체의 형성과 도펀트와 베이스 폴리머 사이의 반응을 표시하는 색채 변화를 발생한다. 이온 화합물은 이어서 반응된 폴리머 도펀트 재료와 혼합되어 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 생성을 완성한다.
- [0135] 도펀트를 첨가하는 통상적인 방법은 이 기술 분야의 통상의 전문가에게 알려져 있으며 폴리머와 이온 화합물을

함유하는 필름의 기체 도핑과 이 기술 분야의 통상의 전문가에게 알려진 도핑 방법들을 포함할 수 있다. 고체 폴리머 재료의 도핑에 의하여 이온 전도성으로 되며, 도핑에 의하여 고체 폴리머 재료의 이온 성분들을 활성화 하도록 작용하고 따라서 성분들은 확산 이온들이므로 믿어진다.

[0136] 다른 비반응성 성분들은 초기 혼합 단계, 가열에 이어지는 혼합 단계들 또는 제2 혼합 단계 동안 상기 설명된 혼합물에 첨가될 수 있다. 다른 성분들은 감극제 또는 음극 또는 양극 활성 재료와 같은 전기화학적인 활성 재료, 탄소와 같은 전기적으로 전도성인 재료, 혼합물의 소정의 물리적 특성을 달성하기 위하여 유용한 다른 성분들 및 촉매, 압출 보조제(예컨대, 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 "EPDM") 또는 결합제와 같은 유동 반응제 (rheological agent)에 제한되지 않고 이들을 포함한다.

[0137] 고체 이온 전도성 재료의 합성에서 반응물로서 유용한 폴리머는 전자 공여자들이며 전자 수용체에 의하여 산화될 수 있는 폴리머이다. 30%보다 크고, 그리고 50%보다 더 큰 결정화도 지수를 가진 반-결정 폴리머들이 적절한 반응성 폴리머이다. 액체 결정 폴리머("LCPs")와 같은 전체적으로 결정성 폴리머 재료는 또한 이제까지 그들의 결정화도 지수가 100%로서 규정되었으므로 유용하다. 도핑되지 않은 복합 폴리머 및 폴리페닐렌 설파이드 ("PPS")와 같은 폴리머는 또한 적절한 폴리머 반응물이다.

[0138] 폴리머는 통상적으로 전기적으로 전도성이 아니다. 예컨대, 순수 PPS는 $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기 전도성을 가진다. 비 전기적으로 전도성인 폴리머들은 적절한 반응물 폴리머이다.

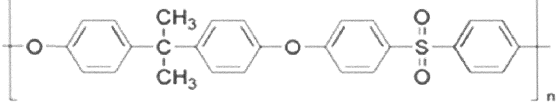
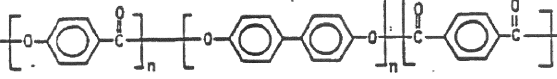
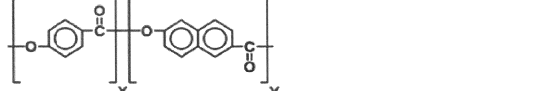




[0139] 일 측면에서, 반응물들로서 유용한 폴리머가 각각의 반복성 모노머 그룹의 골격에서 방향성 또는 이중고리 성분, 및 이중 고리 환에 포함되거나 방향족 환에 인접한 위치에서 골격을 따라 위치한 이중 원자를 가질 수 있다.

[0140] 이중 원자는 직접 골격 위에 위치될 수 있고 골격 위에 직접 위치된 탄소 자리에 결합될 수 있다. 양측의 경우, 이중 원자가 골격에 위치되거나 골격에 위치된 탄소 자리에 결합되면, 골격 원자는 방향족 환에 인접한 골격에 위치된다. 본 발명의 이러한 측면에 사용된 폴리머의 비제한적인 예들이 PPS, 폴리(p-페닐렌 산화물)("LCPs"), 폴리에테르 에테르 케톤("PEEK"), 폴리프탈아미드("PPA"), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린, 및 폴리실폰을 포함하는 그룹에서 선택될 수 있다. 열거된 폴리머의 모노머들을 포함하는 공중합체들과 이들 폴리머들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예컨대, p-하이드록시벤조익산의 공중합체들이 적절한 액체 결정 폴리머 베이스 재료일 수 있다. 표 1은 모노머 구조 및 그들의 물리적 특성에 영향을 미칠 수 있는 다수의 형태를 취함에 따라 비제한적인 것으로 고려되어야 하는 일부 물리적 특성 정보와 같이 본 발명에 유용한 반응성 모노머들의 비제한적인 예를 구체적으로 표시한다.

표 1

폴리머	모노머 구조	녹는점(C)	몰질량
PPS 폴리페닐렌 설파이드		285	109
PPO 폴리(p-페닐렌 산화물)		262	92
PEEK 폴리에테르 에테르 케톤		335	288
PPA 폴리프탈아미드		312	
폴리피롤			
폴리아닐린 폴리-페닐아민 [C ₆ H ₄ NH] _n		385	442

[0141]

폴리설펜			240
사이다(Xydar)(LCP)			
벡트란(Vectran) 폴리-para페닐렌 테레프탈아미드 [-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -NH-] _n			
폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)		177 °C	
폴리아크릴로니트릴(PAN)		300 °C	
폴리테트라 플루오로 에틸렌 (PTFE)		327	
폴리에틸렌(PE)		115-135	

[0142]

[0143]

고체 이온 전도성 폴리머 재료의 합성에서 반응물로서 유용한 도펀트는 전자 수용체 또는 산화제이다. 도펀트는 이온 전달 및 이동성을 위하여 이온을 방출하도록 작용하는 것으로 믿어지고, 전하 전달 복합체에 유사한 부위 또는 이온 전도성을 생성하기 위한 폴리머 내의 부위를 생성할 것으로 믿어진다. 유용한 도펀트의 비제한적인 예들은: "DDQ"로서 또한 공지된 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논(C₈Cl₂N₂O₂), 및 클로라닐(chloranil)로서 또한 알려진 테트라클로로-1,4-벤조퀴논(C₆Cl₄O₂), TCNE로서 또한 알려진 테트라시아노에틸렌(C₆N₄), 삼산화황 ("SO₃"), 오존(삼산소 또는 O₃), 산소(공기를 포함하는 O₂), 망간이산화물("MnO₂")을 포함하는 전이금속 산화물, 또는 어떤 적절한 전자 수용체, 등, 및 그 결합과 같은 퀴논(quinones)이다. 도펀트는 합성 가열 단계의 온도에서 온도 안정적인 유용한 재료들과, 모두 온도 안정적인 퀴논과 다른 도펀트들이며 강한 산화제인 퀴논이 가장 유용하다. 표 2는 그들의 화학적인 다이어그램과 같이 도펀트의 비제한적인 리스트를 제공한다.

[0144]

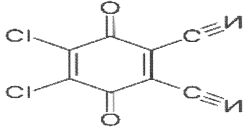
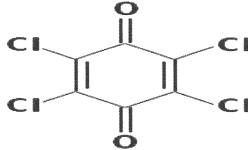
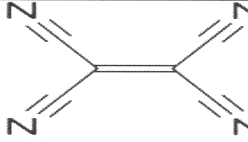
고체 이온 전도성 폴리머 재료의 합성에서 반응물로서 유용한 이온 화합물은 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 합성 동안 소정 이온들을 방출하는 화합물이다. 이온 화합물은 이온 화합물과 도펀트 모두 필요한 점에서 도펀트와 구별된다. 비제한적인 예들은, Li₂O, LiOH, ZnO, TiO₂, Al₃O₂, NaOH, KOH, LiNO₃, Na₂O, MgO, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, LiTFSI(리튬 비스-트리플루오르메탄설폰이미드), LiFSI (리튬 bis(플루오르설폰)이미드), 리튬 비스(옥살라토) 붕산염(LiB(C₂O₄)₂ "LiBOB") 및 다른 리튬 염과 그 결합물들을 포함한다. 이들 화합물의 수화된 형태(예컨대, 일수화물)는 화합물을 간단하게 취급하기 위하여 사용될 수 있다. 합성 동안 적어도 하나의 음이온 및 양이온 확산 이온을 생성하므로 무기 산화물, 염화물 및 수산화물이 적절한 이온 화합물이다. 적어도 하나의 음이온 및 양이온 확산 이온을 생성하기 위하여 분리되는 이온 화합물이 유사하게 적절하다. 다수의 음이온 및 양이온 확산 이온을 발생하는 다수의 이온 화합물이 또한 선호될 수 있다. 합성에 포함된 특별한 이온 화합물은 재료에 대해 필요한 기구에 의존한다. 예컨대, 리튬 양이온을 가지는 것이 요구되는 예에서, 리튬 및 수산화물 이온으로 전환될 수 있는 리튬 산화물, 또는 리튬 수산화물이 적절할 것이다. 합성 동안 리튬 양이온 및 확산 음이온을 모두 방출하는 리튬 함유 화합물이 존재할 것이다. 그러한 리튬 이온 화합물의 비제한적인 그룹은 유기 용제에서 리튬 염으로 사용되는 화합물들을 포함한다. 유사하게, 알루미늄 또는 다른 특별한 이온 화합물은 알루미늄이나 다른 특별한 양이온이 요구되는 시스템들에서 합성 동안 특수한 소정 이온 및 확산 음이온을 방출하도록 반응한다. 추가로 설명되는 바와 같이, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이 금속, 및 소정의 양이온 및 음이온 확산 물질을 발생하는 형태의 전이 후 금속을 포함하는 이온 화합물이 합성 반응물 이온 화합물로서 적절하다.

[0145]

의도하지 않은 부수적인 반응을 방지하고 높은 전도성 재료를 발생하기 위하여 합성 반응의 유효성을 최대화하

기 위하여 재료의 순도가 중요할 것이다. 도펀트, 베이스 폴리머 및 이온 화합물의 일반적으로 높은 순도를 가진 실질적으로 순수한 반응물들이 선호되고, 98%보다 더 큰 순도를 가지는 화합물이 더욱 선호되나, 더욱 큰 순도를 가진, 예컨대, LiOH: 99.6%, DDQ: >98%, 및 클로라닐 > 99%인 화합물이 가장 선호된다.

표 2

도펀트	화학식	구조
2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논 (DDQ)	$C_6Cl_2(CN)_2O_2$	
테트라시아노-1,4-벤조퀴논(클로라닐)	$C_6Cl_4O_2$	
테트라시아노에틸렌 (TCNE)	C_6N_4	
삼산화황	SO_3	
오존	O_3	
산소	O_2	
전이 금속 산화물	MO_x (M=전이 금속, x>0)	

[0146]

[0147]

고체 이온 전도성 폴리머 재료의 유용성 및 본 발명의 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 상기 설명한 합성 방법의 다목적성을 추가로 설명하기 위하여, 다수의 전기화학적 용도들에 유용하고 그들의 용도에 의하여 구별되는 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 여러 유형들이 설명된다.

[0148]

리튬 이온 배터리

[0149]

이러한 측면에서, 반응하는 또는 베이스 폴리머는 반결정 또는 완전 결정 및 30%와 100% 사이, 바람직하게 50%와 100% 사이의 결정화도 값을 가지는 것을 특징으로 한다. 베이스 폴리머는 80°C 위의 그리고 바람직하게 120°C 위의, 그리고 보다 바람직하게 150°C 위의, 그리고 가장 바람직하게 200°C 위의 유리 전이온도를 가진다. 베이스 폴리머는 250°C 위의 그리고 바람직하게 280°C 위의, 그리고 보다 바람직하게 320°C 위의 용융 온도를 가진다. 본 발명의 베이스 폴리머의 모노머 유닛의 분자량은 100-200 gm/mol 범위이며 200gm/mol보다 더 클 수 있다. 베이스 폴리머에 대해 사용될 수 있는 통상적인 재료는 액체 결정 폴리머 및 PPS로 또한 알려진 폴리페닐렌 설파이드, 또는 30%보다 큰, 그리고 바람직하게 50%보다 더 큰 결정화 지수를 가지는 반결정 폴리머를 포함한다.

[0150]

이러한 측면에서, 도펀트는 DDQ, TCNE, 클로라닐(chloranil) 및 삼산화황(SO_3)과 같은 전자 수용체이다. 전자 수용체는 다른 모든 성분들과 “예비-혼합” 될 수 있고 후-처리 없이 압출될 수 있으며 또는 대신해서, 증기 도핑과 같은 도핑 공정이 압출기에서 다른 성분들이 혼합되어 필름으로 성형된 후에 전자 수용체를 조성물에 첨가하기 위하여 사용될 수 있다.

[0151]

본 발명의 이러한 측면에 사용하기 위한 이온 소스 또는 “이온 화합물” 을 포함하는 통상적인 화합물은 제한되는 것이 아닌 Li_2O , LiOH, ZnO, TiO_2 , Al_2O_3 , LiTFSI, 및 다른 리튬 화합물과 그 결합물을 포함한다. 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 합성 동안 이온을 방출하도록 변형되는 적절한 형태로 이온 화합물은 적절한 이온을 함유한다.

[0152]

예 1

- [0153] PPS 및 클로라닐 분말이 4.2: 1의 몰비(도펀트에 대한 베이스 폴리머 모노머의 비가 1:1보다 더 큰)로 혼합된다. 이어서 혼합물은 대기압에서 24시간 동안 높은 온도(최고 350°C에서 아르곤 또는 공기 중에서 가열된다. 폴리머-도펀트 반응 혼합물에서 전하 전달 콤플렉스의 생성을 확인하는 색 변화가 관찰된다. 이어서 반응 혼합물은 1-40마이크로미터 사이의 작은 평균입자 크기로 재분쇄된다. 이어서 LiTFSI는 반응 혼합물과 혼합되어 합성된 고체, 이온 전도 폴리머 재료를 생성한다.
- [0154] 예 2
- [0155] 리튬 코발트 산화물((LiCoO_2) ("LCO") 캐소드는 예 1로부터 합성된 재료를 함유하여 제조된다. 캐소드는 고체 이온 전도성 폴리머 재료와 전기 전도성 탄소와 혼합된 70% LCO 중량의 높은 로딩(loading)을 사용하였다. 리튬 금속 음극, LiPF₆ 염과 탄화물-기반 용제로 구성된 표준 Li-이온 액체 전해질과 다공성 폴리프로필렌 분리기를 사용하여 전지들이 제조되었다. 전지들은 건식 글러브박스에서 조립되어 사이클 시험되었다. 이들 전지들에 사용된 LCO 그래프 중량에 의한 성능이 도 1에 표시되었다. 충전 동안 양극으로부터 제거된 Li의 0.5 균등물 타겟에 합치하는 4.3V로 충전된 때 성능이 안정적임을 알 수 있다. 전지는 또한 4.5V의 더 높은 충전 전압으로 반복되었는데, 이는 양극으로부터의 더 높은 비율의 리튬을 이용하였으며, >140 mAh/g의 높은 성능을 발생하였다. 4.5V 충전 시험의 경우 사이클 수에 따른 성능의 약간의 저하가 이러한 높은 전압에서의 액체 전해질의 분해(즉, 불안정)와 일치한다. 전체적으로, 본 발명의 재료를 함유하는 LCO 캐소드의 성능은 슬러리 코팅된 LCO 캐소드에 양호하게 비교할만하다.
- [0156] 알칼리 배터리(Alkaline Batteries)
- [0157] 하이드록실 이온의 이동성을 가지는 고체, 이온 전도성 폴리머 재료의 베이스 폴리머는 바람직하게 결정 또는 반결정 폴리머이며, 이는 통상적으로 30% 위의 결정화도를 가지며, 최대 100%를 포함하는 결정화도를 가지며, 바람직하게 50%와 100% 사이의 결정화도를 가진다. 본 발명의 이러한 측면의 베이스 폴리머는 80°C 위의, 바람직하게 120°C 위의, 그리고 보다 바람직하게 150°C 위의, 그리고 가장 바람직하게 200°C 위의 유리전이 온도를 가진다. 베이스 폴리머는 250°C 위의, 바람직하게 280°C 위의, 그리고 보다 바람직하게 300°C 위의 용융 온도를 가진다.
- [0158] 하이드록실 이온들의 이동성을 가지는 고체, 이온, 전도성 폴리머 재료의 도펀트는 전자 수용체 또는 산화제이다. 본 발명의 이러한 측면에서 사용된 통상적인 도펀트는 DDQ, 클로라닐, TCNE, SO₃, 산소(공기 포함), MnO₂ 및 다른 금속 산화물 등이다.
- [0159] 하이드록실 이온들을 위한 이동성을 가지는 고체, 이온, 전도성 폴리머 재료의 이온 소스를 포함하는 화합물은 LiOH, NaOH, KOH, Li₂O, LiNO₃, 등에 제한되지 않고 이들을 포함하는 하이드록실 이온들, 또는 그러한 재료로 전환될 수 있는 재료를 포함하는 염, 수산화물, 산화물 또는 다른 재료를 포함한다.
- [0160] 예 3
- [0161] 각각 67% 내지 33%(중량으로) 비율로 이온 화합물 LiOH 일수화물과 PPS가 혼합되고, 제트 밀을 사용하여 혼합되었다. DDQ 도펀트는 PPS 모노머 4.2몰에 대해 DDQ 1몰의 양으로 발생하는 혼합물에 증기 도핑을 통하여 첨가되었다. 혼합물은 적절한 압력(500-1000 PSI) 아래 30분간 190-200°C에서 열처리되었다.
- [0162] 복합체(Composite) MnO₂ 캐소드
- [0163] 고체 이온 전도성 폴리머 재료-MnO₂ 복합체 캐소드의 제조에 관련된 본 발명의 이러한 측면에서, 베이스 폴리머는 30%보다 더 큰 결정화 지수를 가지는 반결정 또는 완전 결정 폴리머일 수 있으며, 공유결합 폴리머 또는 선택된 도펀트에 의하여 용이하게 산화될 수 있는 폴리머로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 이러한 측면에 사용된 베이스 폴리머의 비제한적인 예들이 PPS, PPO, PEEK, PPA, 등을 포함한다.
- [0164] 이러한 측면에서, 도펀트는 전자 수용체 또는 산화제이다. 도펀트들의 비제한적인 예들은 DDQ, 클로라닐, TCNE로 또한 알려진 테트라시아노에틸렌, SO₃, 오존, 산소, 공기, MnO₂를 포함하는 전이금속 산화물, 또는 적절한 전자 수용체, 등이다.
- [0165] 이러한 측면에서, 이온소스를 포함하는 화합물은 LiOH, NaOH, KOH, Li₂O, LiNO₃, 등에 제한되지 않고 이들을 포함하는 하이드록실 이온들, 또는 그러한 재료로 전환될 수 있는 재료를 포함하는 염, 수산화물, 산화물 또는 다

른 재료이다.

- [0166] 예 4
- [0167] PPS 폴리머와 LiOH 일수화물은 67% 내지 33%(중량으로) 비율로서 각각 같이 첨가되고, 제트 밀을 이용하여 혼합되었다. MnO₂, Bi₂O₃ 및 전도성 탄소의 추가적인 알칼리 배터리 캐소드 성분이 추가적으로 첨가되었다. MnO₂ 함량은 50 내지 80 wt%로 변화였고, Bi₂O₃는 0 내지 30wt%로 변화였으며, 탄소 블랙은 3-25wt%이며 폴리머/LiOH 함량은 10-30wt%이었다.
- [0168] 혼합물은 통상의 아연-망간 이산화물 알칼리 배터리에 유용한 고체 이온 전도성 폴리머 재료를 포함하는 알칼리 배터리 캐소드를 합성하기 위하여 가열되었다.
- [0169] 예 5
- [0170] 아연-망간 이산화물 알칼리 전지는 예 4의 캐소드 및 상업용 비직조 분리기(NKK), 아연 포일 아노드, 및 전해질로서의 6M의 LiOH 용액을 이용하여 제조되었다.
- [0171] 전지는 바이오-로직(Bio-Logic) VSP 15 시험 시스템을 이용하여 0.5 mA/cm²의 일정한 전류 조건 아래 충전되었다. MnO₂의 비성능은 303 mAh/g 또는 이론상 1e-방전에 근접한 것으로 발견되었다.
- [0172] 금속 공기 배터리(Metal Air Battery)
- [0173] 이러한 측면에서, 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 금속 공기 배터리에 사용되고, 베이스 폴리머, 이온 소스 및 도펀트를 포함하는 화합물을 포함한다. 폴리머는 PPS, LCP, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리설피론과 다른 베이스 폴리머들로부터 선택될 수 있다.
- [0174] 도펀트는 전자 수용체 또는 폴리머와 산화 반응을 개시할 수 있는 기능성 전자 수용체 그룹일 수 있다. 통상적인 도펀트는 DDQ, 클로라닐, TCNE, SO₃, 오존, 및 MnO₂를 포함하는 전이금속 산화물이다. 이온 소스를 포함하는 재료는 LiOH, NaOH, KOH, Li₂O, LiNO₃, 등에 제한되지 않고 이들을 포함하는 하이드록실 이온들, 또는 그러한 재료로 전환될 수 있는 재료를 포함하는 염의 형태, 수산화물, 산화물 또는 다른 재료일 수 있다.
- [0175] 예 6
- [0176] 예 3에서 합성된 재료가 고체 이온 전도성 폴리머 재료와 다양한 이하의 탄소들과 혼합함으로써 공기 전극을 제조하기 위하여 사용되었다. 구체적으로: TIMCAL SUPER C45 전도성 카본 블랙(C45), Timcal SFG6 (합성 그래파이트), 애쉬버리의(Ashbury)로부터의 A5303 카본 블랙, 그리고 애쉬버리로부터의 천연 맥상 그래파이트 나노 99(N99)이 있다. 탄소 함량은 15 내지 25wt.%에서 변화였다.
- [0177] 캐소드는 펀칭되어 2032 코인 전지에 맞도록 형성되었다. 아연 포일은 음극으로 사용되었다. 비직조 분리기가 액상 40%KOH 용액에 침지되었다. 캐소드를 향하는 코인 상면에 두 개의 홀들이 천공되었다. 0.5mA의 일정 전류에서 MTI 코인 전지 시험기를 사용하여 실온에서 전지들은 방전되었다.
- [0178] 캐소드 파라미터들과 시험 결과가 표 3에 요약되어 표시되었다. 방전 곡선은 도 2에 도시된다. 본 발명의 재료를 사용하는 이 예의 공기 캐소드를 가진 전지는 혼합물에 종래의 촉매(전이금속 기반)가 첨가되지 않은 Zn-공기 전지에 대한 통상적인 방전 거동을 나타낸다. 공기 캐소드로부터 아노드로의 하이드록실 이온의 전도에 부가해서, 재료는 캐소드 표면에 존재하는 산소로부터 하이드록실 이온의 형성을 촉매화하도록 작용한다. 이 예에 의하여 나타내진 바와 같이, 본 발명의 재료는 촉매 기능을 가진다.

표 3

#	탄소	C%	T(mil)	Wt(mg)	g/cc	OCV(V)	mAh
1	C45	15%	23.3	102.7	0.553	1.2667	5.628
2	N99	5%	25.3	137.8	0.757	1.3343	4.742
3	A5303	20%	21.5	116.8	0.755	1.3405	7.864
4	SFG6	25%	29.2	166.3	0.791	1.3185	6.539

[0180] 다른 이온 화합물

[0181] 본 발명의 재료에 의하여 많은 음이온들과 양이온들이 생성될 수 있다. 합성에 사용된 이온 화합물은 소정의 확산 이온들이 합성된 재료에 포함되도록 선택될 수 있다.

[0182] 예 7

[0183] 다양한 비율로써 이온 화합물과 사이다(Xydar)라는 상품명으로 솔베이(Solvay)로부터 공급된 LCP 폴리머를 혼합함으로써 재료 샘플들이 준비되었다. DDQ는 도펀트로서 사용되었다. 도펀트에 대한 폴리머 모노머의 몰비인 4.2:1이 표 4에 열거되었다. 혼합물은 적절한 압력(500-1000psi) 아래 30분간 190-200°C에서 열처리되었다.

[0184] 샘플들이 스테인레스강 전극들 사이에 배치되었고 시험 기구에 고정되었다. AC 임피던스가 전해질의 전도성을 판단하기 위하여 바이오-로직 VSP 시험 시스템을 사용하여 800KHz 내지 100Hz 범위에서 기록되었다.

[0185] 결과들이 아래 표 3에 표시된다. 관찰된 높은 이온 전도성은 리튬(Li⁺), 칼륨(K⁺), 나트륨(Na⁺), 칼슘(Ca²⁺), 마그네슘(Mg⁺), 알루미늄(Al³⁺), 하이드록실(OH⁻¹), 및 염소(Cl⁻¹) 이온들을 포함하는 다수의 이온들을 고체 폴리머 재료가 발생함을 보여준다.

[0186] 도펀트에 의하여 분리될 수 있는 이온 화합물은 본 발명의 재료가 내부에 사용되는 적용가능한 전기화학적인 용도에서 분리된 이온들이 바람직한 동안 사용될 수 있다. 이온 화합물로부터 생성된 음이온 및 양이온은 이와 같이 재료에 의하여 이온에 의하여 전도된다. 이온 화합물은 산화물, 염화물, 수산화물 및 다른 염을 포함한다. 이 예에서 금속(또는 다른 양이온) 산화물은 금속(또는 다른 양이온) 양이온 및 하이드록실 이온을 발생한다.

[0187] 리튬 양이온에 추가해서 복수의 이온들을 발생하는 성능에 의하여 본 발명의 재료에 대해 새로운 용도가 생성된다. 나트륨 및 칼륨-기반 에너지 저장 시스템은 원재료의 상대적 풍부성 및 저렴한 가격에 의하여 우선적으로 도출된 Li-이온에 대한 대안으로서 제시된다.

표 4

[0188]

이온 소스	이온 소스(%)	전도성(S-Cm)
LiO	33%	1.9E-04
Na ₂ O	33%	4.2E-05
MgO	33%	6.3E-07
CaCl ₂	33%	6.2E-03
MgCl ₂	20%	8.0E-03
AlCl ₃	15%	2.4E-03
NaOH	50%	1.3E-02
KOH	50%	2.2E-02

[0189] Li-이온 배터리의 성능을 지나 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 다가 삽입물 시스템에 대해 칼슘, 마그네슘 및 알루미늄의 전도성이 필요하다. 또한 금속 아노드에 의하여 동력 소스를 더욱 안정적으로, 더욱 안전하고 리튬보다 저렴하게 생성하기 위하여 그러한 재료를 이용할 가능성이 있다. 예 8:

[0190] 예 1의 합성 방법에 의하여 제조된 추가적인 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 표 5에 열거되며, 그 반응물과 연관된 이온 전도성이 함께 표시된다(EIS방법).

표 5

[0191]

폴리머 (베이스)	도펀트	이온 화합물(wt%)			이온 전도성 (S/cm)
		LiTFSI	LiFSI	LiBOB	
PPS	클로라닐	LiTFSI(12)			6.0E-04
PPS	클로라닐	LiTFSI(4)		LiBOB(1)	2.2E-04
PPS	클로라닐	LiTFSI(10)		LiBOB(1)	7.3E-04
PPS	클로라닐	LiTFSI(10)		LiBOB(1)	5.7E-04
PPS	클로라닐		LiFSI(10)	LiBOB(1)	8.8E-04
PPS	클로라닐	LiTFSI(5)	LiFSI(5)	LiBOB(1)	1.3E-03

[0192] 예 3의 합성 방법에 의하여 제조된 추가적인 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 표 6에 열거되며, 그 반응물과 연관된 이온 전도성이 함께 표시된다(EIS방법).

표 6

폴리머 (베이스)	도펀트	이온 화합물	이온 전도성 (S/cm)
PPS	클로라닐	LiOH	5.13E-03
PPS	TCNE	LiOH	3.06E-06
LCPSRT802	DDQ	LiOH	2.16E-03
LCPSRT900	DDQ	LiOH	2.42E-03
LCPSRT901	클로라닐	LiOH	2.60E-03
PPy	DDQ	LiOH	1.39E-03
PPy	산소	LiOH	6.06E-04
PANI	DDQ	LiOH	5.28E-04
PANI	산소	LiOH	2.18E-05
PVDF	DDQ	LiOH	4.79E-04
PVDF	산소	LiOH	3.65E-04
PAN	DDQ	LiOH	6.39E-04
PAN	산소	LiOH	5.65E-04
PTFE	DDQ	LiOH	8.28E-04
PTFE	산소	LiOH	9.13E-04
PE	DDQ	LiOH	2.70E-03
PE	산소	LiOH	3.12E-04

[0194] 표 6에 기재된 LCPs들은 사이다(Xydar)라는 상품명으로 솔베이(Solvay)로부터 공급되었고, LCPs들은 다른 용융 온도를 가진다. 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 물리적 특성:

[0195] 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 물리적 특성은 사용된 반응물에 기초해서 변화할 수 있다. 특별한 이온의 이동성과 음이온 및 양이온 확산 이온들은 재료 합성으로부터 생성되며; 그러나 다른 물리적 특성들은 반응 폴리머에 대해 크게 변하지 않는 것으로 보인다.

[0196] 예 9

[0197] 결정화도(Crystallinity)

[0198] 예 3으로부터의 반응물인 PPS, DDQ 및 LiOH가 반응 폴리머와 합성된 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 상대적인 물리적 특성을 비교하기 위하여 사용되었다.

[0199] 제1 단계에서, PPS 반응물과 LiOH 일수화물이 혼합되고 x-선 회절("XRD")을 통해 분석되었다. 도 3a에서, 이러한 비정질 폴리머 혼합물의 XRD는 LiOH 일수화물에 대응하는 30도와 34도 사이의 피크를 도시한다. 그렇지 않으면 XRD는 폴리머가 비정질이고 상당한 결정화도를 결여하고 있는 것을 보여준다.

[0200] 혼합물은 압출되고 필름으로 인발된다. 이 단계에서 압출기를 통한 PPS 폴리머의 가열은 비정질 PPS 재료를 어닐링하고(용융점 아래 적절한 온도에서 가열 유지하고, 이어서 서냉) 재료 필름을 압출함으로써, 결정화도를 생성하거나 증가시킨다. 도 3b에서, 약60%에서 PPS 재료의 결정화도를 정량화하기 위하여 또한 사용될 수 있는 중요한 결정성 폴리머 피크가 도시된다. LiOH 일수화물의 피크가 잔류한다.

[0201] 이어서 필름 혼합물이 DDQ 도펀트에 의하여 증기 도핑되어 본 발명의 고체 이온 전도성 폴리머 재료를 생성하고 대응하는 XRD가 도 3c에 도시된다. 도핑 후에 재료가 흑색으로 변함에 따라 색 변화가 도핑 동안 관찰된다. 이러한 색 변화는 이온 전하 전달 콤플렉스가 형성되고, 폴리머와 도펀트 반응물이 이온 화합물의 존재 하에 반응하였으며, 재료가 활성화되어 이온 전도성으로 된 것을 표시한다. 폴리머 피크가 잔류하고 재료의 결정화도가 약60%에 잔류하여 따라서 변하지 않는다. 그러나, LiOH 일수화물의 피크들은 소멸하고 다른 피크들에 의하여 대체되지 않는다. 이온 화합물이 그 성분인 양이온과 음이온으로 분해되어 이들 이온들이 이제 재료 구조의 일부이라는 결론이 도출된다.

[0202] 유리 전이 및 용융점 온도

- [0203] 예 10
- [0204] 대형 또는 얇은 필름의 폴리머 샘플에서 용융 온도 및 Tg를 결정하기 위하여 많은 기술들이 있지만, 시차주사 열량측정법(ASTM D7426(2013))이 폴리머 재료에서의 비열량의 변화를 결정하기 위한 신속 시험방법을 제공한다. 유리전이 온도는 비열 성능의 단계 변화로서 나타내진다.
- [0205] 도 4를 참조하면, 예 1로부터 합성된 재료의 DSC 그래프가 도시된다. 재료[PPS-클로라닐-LiTFSI]의 용융점은 DSC를 통해 도출되고 반응 폴리머의 PPS로부터 Tm이 300°C 근처로 다르지 않도록 결정된다. 이 베이스 폴리머의 유리전이 온도(Tg)는 80-100°C 사이이나, DSC 그래프에서 어떤 Tg 변곡도 나타나지 않으며, 합성할 때, 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 PPS 베이스 폴리머에서 존재하였던 그의 점탄성 상태를 상실하고 유리 상태가 재료 용융 온도 아래 범위의 온도로 연장하는 것으로 믿어진다. 그래프에서 130°C에서의 침강부에 의해 이온 화합물이 인공물인 것으로 믿어진다.
- [0206] 이온 전도성(Ionic Conductivity)
- [0207] 본 발명의 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 이온 전도성이 측정되고 비교적인 종래 전해질과 비교된다. 본 발명의 재료는 대기 상태에서 이온 전도성이 있으나, 유리 상태에서 반응하는 폴리머가 이온 비전도성인 것이 발견되었다. 재료가 유리 상태에 있으므로, 연관된 분절 운동은 있을 수 없으므로, 리튬 양이온과 음이온의 확산은 분절 운동이 필요하지 않은 다른 이온 전도 메커니즘에 의하여 실행되어야 한다.
- [0208] 구체적으로, 예 1에서 설명된 바와 같은 본 발명에 따른 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 필름은 0.0003인치(7.6마이크로미터)로부터 그 이상으로 변하는 두께로 압출된다. 필름의 이온 표면 전도성은 이 기술 분야의 통상의 전문가에게 알려진 AC-전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS))의 표준 시험을 사용하여 측정된다. 고체, 이온 전도성 폴리머 재료 필름의 샘플들은 스테인레스강 블로킹 전극들 사이에 배치 장착되고 시험 고정물에 설치된다. 재료의 이온 전도성을 결정하기 위하여 바이오-로직 VSP 시험 시스템을 이용하여 AC-임피던스가 800KHz 내지 100Hz 범위에서 기록되었다. 평면-내 및 평면을 관통해서 이온 전도성은 적절한 지그에 재료 필름을 배치함으로써 바이오-로직을 이용하여 측정되었다. 평면을 관통한 전도성은 3.1×10^{-4} S/cm으로 측정되었고, 평면-내의 전도성은 3.5×10^{-4} S/cm으로 측정되었다. 이들 측정은 재료의 등방성 상대 이온 전도성을 고려하기에 충분히 유사하였다.
- [0209] 예 1로부터의 재료는 약 150마이크로미터 두께의 필름을 제조하기 위하여 사용되었다. 전기 전도성은 정전위적인 실험을 통해 직접 측정되었다. 필름이 두 개의 스테인레스강 블로킹 전극들(1.656 cm² 면적) 사이에 배치되고 0.25V 전압이 전극들에 걸쳐 유지되었다. 실온에서 2.3×10^6 ohm cm²의 면적 비저항을 생성하는 180nanoAmps에서 전류가 측정되었다. 이러한 측정된 전기 전도성(면적 비저항)은 실온에서 전기 전도성이 1.0×10^{-5} S/cm (특히 6.5×10^{-8} S/cm) 아래로 전해질에 대해 충분하다는 것을 보여주기 위해 전환 가능하며 낮다.
- [0210] 예 1로부터의 재료의 열중력학적(Thermogravimetric) 분석은 재료의 수분 함량을 결정하기 위하여 실시되었다. 건조 대기의 글러브 박스에 재료를 보관 후, 열중력학적인 분석이 실시되었고 재료가 <5 ppm 물을 함유하는 것을 보였다. 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 반응물로서 사용된 소정의 염(예컨대, 이온 화합물로서의 LiOH)이 주위의 물을 당겨서 재료를 친수성으로 형성할 수 있다.
- [0211] 예 12
- [0212] 예 3의 합성된 재료의 모듈이 시험되었다. 이러한 특수한 고체 폴리머 재료로 제조된 전해질용 영률의 범위는 3.3-4.0 GPa이다. 그러나 이 출원에 열거된 재료들의 영률의 범위는 훨씬 더 크고 3.0 MPa 내지 4GPa에 이른다. 합성된 재료는 열가소성에 유지되고, 플라스틱 가공 기술을 이용하여 개질될 수 있다. 예 3의 재료는 용융점을 초과하여 가열되었고 이어서 냉각되었다. 재료는 이어서 필름으로 개질되었다. 이와 같이 재료는 높은 모듈을 가지는 것을 보여줌과 동시에 열가소적인 것으로 보여진다.
- [0213] 비교 예13
- [0214] 예 1에 보고된 바와 같은 이온 전도성 측정 결과들이 도 5와 6에 예시된다. 본 발명에 따른 고체, 이온 전도성 폴리머 재료 필름의 전도성(Δ)은 삼불화메탄 설폰네이트 PEO(□) 및 Li 염 용질과 에틸렌 탄화물-프로필렌 탄화물("EC:PC")의 결합 용제로 이루어진 액체 전해질의 전도성과 셀가드(Celgard)의 분리기(O)를 사용하여 비교되었다.

- [0215] 도 5를 참조하면, 고체 폴리머 이온 전도성 재료의 온도의 함수로서의 측정된 전도성이 표시된다. 또한 셀가드 분리기에 의한 LiPF₆ 염을 가진 액체 전해질(EC:PC)과, PEO-LiTFSI 전해질 모두의 측정된 이온 전도성이 표시된다.
- [0216] 실온에서의 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 전도성이 PEO-LiTFSI 전해질에 비교해서 약 10의 지수곱으로 2.5배 더 크며 유사한 상태에서 측정된 종래의 액체 전해질/분리기 시스템의 전도성에 비교할만하다. 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 전도성의 온도 의존성은 온도에 의하여 활성화된 보겔-태만-풀처(Vogel-Tamman-Fulcher)-거동에 의해 설명되는 바와 같이, 연쇄 이동성과 연관된, 그의 유리전이 온도 위로 급속 증가를 보이지 않는다. 그러므로, 폴리머 전해질 재료에서의 이온 전도 메카니즘과 같은 분절 운동은 그 유리 상태에 있으면서 상당한 이온 전도성을 재료가 나타냄에 따라 발생하지 않는다. 더욱이, 이는, 본 발명의 폴리머 재료가 액체 전해질에 비교해서 유사한 수준의 이온 전도성을 가지는 것을 표시한다.
- [0217] 도 6에서, 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 이온 전도성은 종래의 액체 전해질, 비교예의 리튬 인산질화물인 "LIPON" 및 전도성 및 온도에 대한 비교 DOE 타겟들 모두와 비교된다. 도 5B에서, 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 이온 전도성은 실온(약21°C에서)에서 1×10^{-04} S/cm보다 크며, 약 -30°C에서 약 1×10^{-04} S/cm이고 1×10^{-05} S/cm보다 더 크며), 약80°C에서 1×10^{-03} S/cm보다 더 크다.
- [0218] 예 14
- [0219] 이온 전도성은 재료 식에 대한 조정에 의하여 최적화될 수 있다. 도 7은 폴리머 재료 식(formulation)에 대한 조정, 즉 베이스 폴리머, 도펀트, 또는 이온 화합물의 변화로부터 발생된 이온 전도성의 최적화 및 향상을 도시한다.
- [0220] 확산성(Diffusivity)
- [0221] 이온 전도성에 부가해서, 확산성은 전해질과 이온 전도성 재료의 중요한 고유 특성이다.
- [0222] 예 15
- [0223] 확산성 측정은 예 3에서 생성된 재료에 대해 실시되었다.
- [0224] 기본적인 NMR 기술이 고체 이온 전도성 폴리머 재료에서 자유 유통하는 이온으로서 Li⁺ 을 명확하게 특정하기 위하여 사용되었다. NMR은 국부적인 구조에서의 작은 변화들에 민감하고 성분에 특화된(예컨대, H, Li, C, F, P, 및 Co).
- [0225] 구체적으로, 리튬과 하이드록실 이온(OH⁻)의 확산성은 펄스차이 회전반향("PGSE") 리튬 NMR 방법에 의하여 평가되었다. PGSE-NMR 측정은 배리안-에스 직접 구동 300(7.1T) 분광계를 사용하여 이루어졌다. 화학적변이 비등방성(chemical shift anisotropy)과 이중극자 상호작용(dipolar interaction)을 평균하기 위하여 매직 각도 스피닝 기술이 이용된다. 자체-확산(확산성) 측정을 위하여 펄스경사 스핀 자극 에코 펄스 시퀀스가 사용되었다. 각 재료 샘플에서의 양이온 및 음이온의 자체-확산 계수의 측정은 H와 Li 핵을 이용하여 각각 이루어졌다. NMR-결정된 자체-확산 계수는 브로니안 이동에 유사한 임의의 열적으로 유발된 병진 운동의 척도이며, 외부의 지향성 구동력이 없다. 그러나, 자체-확산은 넌스트-아인슈타인 식을 통해 이온 이동성과 이온 전도성에 근접하게 관련되므로 배터리 전해질을 특징지우는 방안에 대한 중요한 파라미터이다. 이온 전도성과 확산 데이터를 모두 가진 때, 이온 쌍의 존재 또는 전해질의 성능을 제한하는 더욱 높은 집합 효과를 확인할 수 있다. 이들 시험에 의하면 고체 폴리머 이온 전도성 재료가 실온에서 5.7×10^{-11} m²/s의 Li⁺ 확산성을 가지므로, 90°C에서 PEO/LiTFSI보다 더 크게 만들고 그리고 Li₁₀GeP₂Si₂ 보다 적어도 10배 더 크게 만드는 것으로 결론지워진다(고온에서 측정된).
- [0226] 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 이와 같이 다수 이온들을 전도하는 특수한 성능을 가진 새로운 고체 전해질로서 작용할 수 있으며, 이는 확산할 수 있고 이동할 수 있으며 실온에서 배터리 및 다른 용도들에 대해 충분히 높은 이온 전도성을 제공할 수 있다.
- [0227] OH⁻ 이온의 확산성은 실온에서 4.1×10^{-11} m²/s이었다. 이와 같이, 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 고체 OH⁻ 전도체에 대해 매우 높은 확산도를 가진다. 대응하는 양이온 전달율(transference number)(이하의 식(1)에 의해 규정됨)은 0.58이며, 이는 또한 상당히 높고 종래기술의 고체 전해질로부터 다르다.
- [0228] 예 16

- [0229] 확산성 측정은 예 1의 재료[PPS- DDQ- LiTFSI]에 대해 실행되었다. 자체-확산은 예 15에서 제시된 기술을 이용하여 측정되었다.
- [0230] 재료의 양이온 확산성(D)(Li+)은 실온에서 $0.23 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었고, 음이온 확산성(1H)은 실온에서 $0.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.
- [0231] 재료의 전도성을 감소시키는 이온 연관성을 결정하기 위하여, 재료의 전도성이 측정된 확산도 측정치를 사용하여 넌스트-아인슈타인 식에 의하여 산출되었으며, 연관되어 산출된 전도성이 측정된 전도성보다 훨씬 더 컸다. 차이는 평균적으로 적어도 수배(또는 10x)이었다. 그러므로 전도성은 이온 회합을 향상시킴으로써 개선될 수 있으며, 산출된 전도성은 전도성 범위 내인 것으로 생각될 수 있다.
- [0232] 양이온 이전 개수는 이하와 같이 확산 계수로부터 식(1)에 의하여 평가될 수 있다:
- [0233] $t+ \sim D+/(D+ + D-)$ (1)
- [0234] 여기서 D+와 D-는 각각 Li 양이온 및 TFSI 음이온의 확산 계수를 의미한다. 상기 데이터로부터, 대응하는 PEO 전해질(액체 탄화물 전해질 또한 약0.2의 t+ 값을 가진)에서의 약0.2의 t+에 비교해서 고체 이온 전도성 폴리머 재료에서는 약 0.7의 t+값이 얻어진다. 이러한 높은 양이온 이전 개수 특성은 배터리 성능에 대해 중요한 의미를 가진다. 이상적으로 1.0의 t+ 값이 선호될 것이지만, 이는 Li 이온들이 모든 전류를 전달하는 것을 의미한다. 음이온 이동성에 의하여 배터리 성능을 제한할 수 있는 전극 분극 효과가 발생한다. 양측의 이온들이 이동성일 수 있는 재료에서, 0.5보다 큰 t+ 값은 거의 드물게 달성되지만 크게 추구된다.
- [0235] 0.7의 산출된 전달율은 액체나 PEO 기반 전해질에서 관찰될 것으로 믿어지지 않는다. 이온 회합(association)이 산출에 영향을 미칠 수 있지만, 전기화학적인 결과에 의해 0.65와 0.75 사이의 전달율 범위가 확인된다.
- [0236] t+은 리튬 양이온 확산이 크므로 음이온 확산에 의존하는 것으로 믿어진다. 양이온 확산이 대응하는 음이온 확산보다 더 크므로 양이온 전달율은 항상 0.5보다 크고, 음이온은 이동성이므로 양이온 전달율은 또한 1.0보다 작아야 하는 것으로 믿어진다. 이온 회합물로서의 리튬 염의 조사에 의하면 이러한 양이온 전달율 범위가 0.5보다 더 크고 1.0보다 작은 것으로 믿어진다. 비교 예로서, 일부 세라믹이 높은 확산 계수를 가지는 것으로 보고 되었으나, 그러한 세라믹은 단지 단일 이온을 전달하고, D-가 제로이므로 양 이온 전달율이 1.0으로 감소한다.
- [0237] 전달율이 NMR 도출 확산성 측정으로부터 산출되지만, 전달율을 산출하는 대체적인 수단이 브루스 앤 빈센트 법과 같은 직접 방법에 의하여 달성될 수 있다. 브루스 앤 빈센트 법은 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 전달율을 산출하기 위하여 사용되었고 NMR 도출 측정에 비해서 양호한 상관성이 발견되었다.
- [0238] 도 8을 참조하면, 이온 소스로서 PEO 함유 LiTFSI에 비교된, 넓은 온도 범위에 걸친 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 확산성 측정 결과가 도시된다. 가장 중요한 결론은 이하와 같다: (i) 양측 화합물이 측정될 수 있는 온도에서, Li 확산은 PEO LiTFSI 폴리머 전해질에서보다 고체 폴리머 이온 전도성 재료에서 거의 두 배 더 높으며; (ii) 고체 폴리머 이온 전도성 재료의 확산 계수는 고체 재료에서 측정되는 Li 확산으로서 매우 낮은 온도인 적어도 -45°C의 낮은 온도에서 측정가능하며 - 구체적으로 리튬 이온의 확산성은 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 크다. 저온에서의 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 이러한 우수한 이온 전도성 성능은 통상의 액체 배터리 전해질의 전도성을 초과한다. 또한 NMR 스펙트럼 온도 의존성에 의하면 이온 이동은 폴리머로부터 분리된 것을 제시하며 이온 이동이 폴리머의 분절 운동에 의존하지 않고 대신에 그의 유리 상태에서 상당한 이온 확산을 가능하게 한다는 것은 주목할만하다. 이와 같이, 30%보다 큰 결정화도; 유리 상태; 적어도 하나의 양이온 및 음이온 확산 이온 모두를 가지는 고체, 이온 전도성 폴리머 재료가 제시되었으며, 여기서 적어도 하나의(이러한 측면에서 양측 확산 이온임) 확산 이온은 유리 상태에서 이동성이다.
- [0239] 비교 예 17
- [0240] LiPON의 양이온 확산성이 맬러리 고벳(Mallory Govet), 스티브 그린바움(Steve Greenbaum), 쉹두 리양(Chengdu Liang) 및 가야리 사주(Gayari Saju), 금속 화학(2014)의 “고체-상태 및 맥동-장 경사 NMR에 의한 새로운 Li₃PS₄ 세라믹 이온 컨덕터에서의 구조적 특성과 Li 동력(Structural Characterization and Li dynamics in new Li₃PS₄ ceramic ion conductor by solid-state and pulsed-field gradient NMR)”에서 취해졌다. 예 15와 16에서 설명되었던 바와 유사한 실험 방법이 사용되었으며, 확산 곡선은 도 9에 도시된다. LiPON은 100°에서 $0.54 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 양이온 확산성(D(Li))을 가지는 것으로 결정되었다. 이러한 확산성은 대기 온도(21°C)에서의

본 발명의 재료의 확산성보다 약8배 더 작다.

- [0241] 재료의 화학 구조
- [0242] 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 화학 구조에 대한 정보를 결정하기 위하여 실험들이 실행되었다.
- [0243] 예 18
- [0244] 이 예에서, 예 3에서 합성된 재료가 반응 성분들인 PPS와 DDQ 그리고 LiOH 일수화물과 함께 연구된다.
- [0245] 반응물과 베이스 폴리머 PPS가 먼저 분석되고 도 10을 참조하면 PPS의 양자(H)NMR 스펙트럼은 테트라메틸실란 ("TMS")의 분광분석 표준에 비해 약6.8에서 집중된 단일 피크를 특징으로 한다. 이는 폴리머의 구조로부터 예측되었던 바와 같이, 방향족 수소의 명확한 표시이다. PPS 폴리머의 양자 고체상태 MAS NMR 스펙트럼이 300MHZ 기구에서 취해졌다. 별표들은 회전하는 측과대(sideband)를 표시하고, 삽입물은 확장된 해상도를 도시한다. 도 11을 참조하면, 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 1H NMR 스펙트럼이 도시되고(상부), OH-유형의 양자(중간) 및 방향족 양자(바닥)로의 스펙트럼 디콘볼루션(deconvolution)이 도시된다.
- [0246] 스펙트럼에 의하면 방향족 수소와 수산화물이 확인된다. 재료의 양자 고체상태 MAS NMR 스펙트럼은 500MHZ 설비 상에서 취해졌다. 별표들은 회전하는 측과대(sideband)를 표시하고, 삽입물은 확대된 해상도를 도시한다.
- [0247] 추가 실험의 스펙트럼으로서 OH⁻ 및 베이스 폴리머 양자로의 스펙트럼 디콘볼루션이 삽입물에 도시된다. NMR 분광계는 정량적이므로(신호를 여과하지 않도록 주의가 기울여지는 한), 스펙트럼 피크를 직접 통합하면 특수한 상에 핵의 비율이 생성된다. 이러한 통합의 결과, 재료는 반복하는 방향족 그룹마다 하나 이상의 이동성 OH 이온을 가지며 매우 높은 이온 농도인 폴리머 반복 유닛마다(모노머)약 두 개의 LiOH 분자들을 함유함을 보여준다. 좁은 OH 신호는 OH 이온의 높은 이동성을 보인다.
- [0248] 추가적인 구조상 정보가 ~1% C의 천연적인 풍부함에 의하여 가동되는 탄소-13 고체 상태 MAS 13 NMR에 의하여 달성될 수 있다. 교차 편파(CP)가 이용되고, 이로써 검출 민감성을 향상시키기 위하여 "희소(rare)" 스핀들에 핵 자화를 전달하도록 거의 양자들이 C의 핵과 동시에 공진된다. 도 12에서, PPS 폴리머 스펙트럼은 모든 탄소들이 신호에 참가하는 직접 분극(바닥), 및 단지 수소에 직접 결합된 것들만이 참가하는 CP(상부) 모두 도시된다. 스펙트럼 차이(중간)는 이와 같이 황에 결합된 탄소에 대응한다.
- [0249] 도 13을 참조하면, 전자 수용체 DDQ의 제안된 스펙트럼 지정과 함께, 직접 분극화에 의하여 500MHZ 기구 상에서 취해진 전자 수용체 화합물의 C 스펙트럼 MAS NMR 스펙트럼이 도시된다. 이 원자에는 수소가 없으므로, 직접 검출에 의하여 스펙트럼이 획득되었다. 매우 긴 스핀-격자 이완 시간(1분을 초과하는 것과 같은)에 기인하여, 소음대 신호비는 오히려 낮다. 도 13에 다양한 피크들의 지정이 도시된다. 예측된 네 개(네 개의 화학적으로 균등하지 않은 탄소에 대응하여)의 피크와 반대로 여섯 개의 분명한 피크들이 출현하는 것은 이성질체(isomers)의 가능한 존재를 의미한다.
- [0250] PPS로부터 이온 전도성 재료로 진행하는 주 피크(방향족 탄소에 의하여 발생된)의 이동을 나타내는, 직접 분극화에 의하여 500MHZ 기구 상에서 취해진 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 ¹³C 고체 상태 MAS NMR 스펙트럼이 도 14a에 도시된다. 삽입물 중간의 CP 스펙트럼은, PPS 폴리머가 LiOH의 OH 그룹과 강력하게 상호작용하는 것을 제시한다. 도 14b에서 재료와 DDQ 전자 수용체 모두의 확대된 크기의 스펙트럼이 도시되는 데, 반응물의 본래 스펙트럼 표시를 불분명하게 하는 재료의 화학 반응이 존재하였음을 보여준다.
- [0251] 이러한 NMR 분석은 본 발명의 고체 이온 전도성 폴리머 재료를 형성하기 위하여 세 가지 구별되는 반응물들이 반응하였음을 분명히 보여준다. 새로운 재료가 형성되었으나, 이는 단지 그 성분들의 혼합물이다. 세 성분들과 고체 폴리머 이온 전도성 재료 사이의 반응이 있다. 특히, 베이스 폴리머와 합성된 재료 사이의 C NMR 피크의 이동이 있다.
- [0252] 더욱이, OH와 연관된 수소의 1H 공진(resonance)과 C의 공진의 동시적인 방사의 효과에 의하면 이온들이 구조 내로 포함되므로, 모든 세 가지 분명한 성분들은 반응하였고 새로이 합성된 재료의 일부임을 보여준다.
- [0253] 예 19
- [0254] 예 3으로부터의 재료의 양이온(예컨대, 리튬 이온) 농도의 정량화는 내부 동축 튜브 내에 재료를 삽입하고 리튬 디스프로시움 폴리포스페이트(Dy)와 같은 이전 반응제 콤플렉스의 외부 기준 용액에 의하여 포위해서 달성될 수 있다. 도 15를 참조하면, Li 양이온 공진의 이동은 샘플에서 리튬의 정량화를 허용하는 상자성 Dy에 의하여 유

발된다. 측정된 상태에서, 리튬 양이온 농도는 재료 리터당 약 3몰로 발견되었다([Li] ~ 3몰/l). 양이온의 이러한 높은 농도에 의하여 고체 이온 전도성 재료는 실온에서 그리고 넓은 온도 범위에서 매우 높은 이온 전도성을 가질 수 있다.

- [0255] 재료 안정성
- [0256] 액체 전해질과 다른 폴리머 전해질은 리튬 안정성의 문제가 발생할 수 있다. 리튬과 그들의 상호작용은 배터리 수명에 불이익인 리튬과 전해질 사이의 반응을 초래한다. 전해질은 또한 삽입 재료, 전기적으로 전도성인 첨가제, 유동제(rheological agent) 및 다른 첨가제들을 포함하는 전기화학적으로 활성인 재료와 같은 다른 배터리 성분과 같이 사용될 때 합치하고 비-반응성일 것이 필요하다.
- [0257] 더욱이, 4.0볼트 위의 높은 전압에서, 통상적인 전해질은 간단히 분해하고
- [0258] 이는 다시 배터리 수명을 약하게 한다. 이와 같이 리튬 “안정성”은 폴리머 전해질의 요건이다. 구체적으로, 폴리머 전해질은 비-반응성이고 4.0V, 4.5V 및 5.0V 위의 전압들에서 리튬 금속을 전달하면서 분해하지 않는다.
- [0259] 도 16을 참조하면, 박막 배터리 구조(10)가 표시된다. 아노드는 결합된 전류 콜렉터(도시 없음), 또는 리튬 이온 배터리에 통상적인 음극 삽입 재료를 가진 리튬 금속(10)을 포함한다. 삽입 재료가 선택되면, 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 그와 함께 혼합된다. 캐소드(30)는 캐소드 콜렉터(도시 없음)와 전기화학적으로 활성인 재료 또는 삽입 재료를 포함한다. 고체 이온 전도성 폴리머 재료가 다시 전기 전도성 재료와 함께 혼합된다. 고체 이온 전도성 폴리머 재료의 필름이 분리기/전해질(40)로서 사용되고 음극과 양극 사이에 배치된다.
- [0260] 예 20
- [0261] 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 매우 다양한 현재의 리튬 이온 화학작용과의 합치성을 나타낸다. 도 17을 참조하면, 도 16에 따라 배터리 성능이 구성되고 결합된 캐소드 전기화학적으로 활성인 재료에 따라 표시된다. 구체적으로, 배터리들은 LiFePO_4 , LiMn_2O_4 및 LiCoO_2 캐소드들, 및 리튬 금속 아노드에 의해 구성되었다. 캐소드에서 전기화학적으로 활성인 재료와 혼합되었던, 본 발명의 재료에 의하여 구성된 배터리들은 리튬 이온들을 아노드와 캐소드로 전도하기 위하여 전해질로서 사용되었고 적절한 방전 성능을 보여준다.
- [0262] 모든 배터리 구조 또는 하나의 구조(아노드, 캐소드, 분리기 및 전해질)에서 전해질로서 고체 폴리머 재료를 사용함으로써 새로운 성능 수준이 액체 전해질을 사용하지 않고 달성될 수 있다. 재료는 적어도 하나의 전극에서 전기화학적으로 활성인 재료 또는 삽입 재료와 혼합될 수 있다. 배터리의 전기화학적 반응에 필요한 이온은 전해질을 통해 전도된다.
- [0263] 재료는 배터리에서 사용하기에 효과적인 바에 따라 미립자, 슬러리, 필름 또는 다른 형태일 수 있다. 필름으로서, 재료는 전극들 사이 또는 전극과 전류 콜렉터 사이에 배치될 수 있으며, 전류 콜렉터 또는 전극을 감싸 위치되거나, 또는 이온 전도성이 요구되는 어느 것이나 위치될 수 있다.
- [0264] 도 16에 도시된 바와 같이, 배터리의 모든 세 가지 주 성분들은 고체 폴리머 재료를 이용하여 제조될 수 있다. 도 16에 도시된 측면에서, 필름 형상 전극들과 사이에 배치된 분리기 또는 전해질은 별도의 구조일 수 있으며 또는 열 용접이나 열가소성 필름을 통합하는 다른 수단에 의하여 서로 고정될 수 있다.
- [0265] 예 21
- [0266] 예 1로부터의 재료에 의하여 봉지되는 LCO에 의하여 양극이 제조되었다. 양극은 리튬 금속 아노드와 쌍을 이루었고 재료 필름이 도 16의 구조에서 설명된 바와 같이 아노드와 캐소드 사이에 배치되었다. 이어서 조립된 배터리는 복수 사이클을 통해 충전되고 방전되었다. 도 18은 다수 사이클에 걸친 얻어지는 방전 곡선을 도시한다.
- [0267] 충전-방전 곡선은 거의 분극화를 보이지 않으며 효율은 적어도 99%이다. 이러한 결과는 캐소드 내에서의 이온 전달체로서의 폴리머의 기능성 및 또한 고체 상태 배터리에서의 전해질로서 작용하는 성능을 보여준다. 또한 중요한 것은 4.0V에서 4.3V 및 5.0V에 걸쳐 작용하는 전해질의 전압 안정성, 리튬 금속의 안정성, 및 100mAh/g(구체적으로 적어도 133.5 mAh/g 리튬에서)를 초과하는 비율로서 리튬을 전달하는 안정성이다.
- [0268] 예 22
- [0269] 도 16에 설명된 바와 같은 구조로 제조된 황 캐소드와 리튬 금속 아노드를 포함하는 LiS 배터리가 구성되었다. 예 1로부터의 재료가 배터리를 제조하기 위하여 사용되었으며, 통상적으로 리튬-유황 시스템은 그러한 배터리들에 특징적인 액체 전해질의 황 반응의 화학 매개체의 용해에 의하여 유발된 낮은 사이클 수명을 극복하기 위하

여 많은 노력이 경주되었다.

- [0270] 고체 폴리머 재료는 고체 시스템에서 매개체를 포획하여 이러한 반응 매체의 용해를 한정함으로써 Li-S 시스템을 가동하도록 작용한다.
- [0271] 고체 폴리머 재료는 폴리설파이드 이온이 아노드에 도달하는 것을 방지하면서 리튬 이온들을 전달할 수 있다. 고체 폴리머 재료는 황 입자의 용해성과 황화물의 전달을 한정하여, 반응에 더욱 많은 황을 참가시켜 캐소드의 성능을 향상시킨다. 단지 황과 탄소만을 함유하는 표준 캐소드를 포함하는 배터리에 대한 이러한 향상된 성능이 도 19에 도시된다.
- [0272] 다시, 이 데이터가 실온에서 획득된 것이 중요하다. 고체 폴리머 재료는 액체 전해질에서 일반적인 “무차별적인 확산”을 가능하게 하지 못하며 일부 통상적인 폴리머 전해질은 대신에 단지 합성 동안 재료에 포함된 이온들의 확산을 가능하게 한다. 이와 같이 황화물은 확산할 수 없고 대신에 확산 음이온(들)과 양이온(들) 외의 다른 이온과 크게 같이 비-이온적으로 전도성이다. 따라서 재료는 이온 분리 멤브레인으로서 작용할 수 있으므로 선택된 이온들에 대해 이온 이동성을 제공할 수 있도록 가공될 수 있다.
- [0273] 고체 폴리머 전해질
- [0274] 설명된 바와 같이, 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 고체 전해질로 작용한다. 고체 전해질로서 분리기의 필요를 제거하나, 고체 전해질의 경우 많은 동일한 분리기 특성이 요구된다.
- [0275] 분리기는 배터리의 아노드와 캐소드 사이에 배치되는 투과성 멤브레인이다. 분리기의 주 기능은 전기 단락 회로를 방지하면서 전기화학 전지에서 전류의 통과 동안 회로를 닫기 위하여 필요한 이온 전하 캐리어들을 전달할 수 있기 위하여 두 전극들을 서로 분리시켜 유지하는 것이다. 이러한 분리와 이온 전달 작동이 모든 배터리들에 요구된다.
- [0276] 고체 전해질은 또한 배터리가 반복해서 완전히 충전되고 방전될 때 강력한 반응 환경 아래 전극 재료들에 대해 화학적으로 안정되어야 한다. 분리기는 배터리의 정상적이고 비정상적인 사용 동안 손상되지 않아야 한다. 특히 중요한 것은 충전 및 방전 동안 직면하는 전압 범위에 걸친 전압 안정성이다.
- [0277] 고체 전해질은 배터리의 에너지 및 파워 밀도 촉진하기 위하여 얇아야 한다. 그러나 고체 전해질은 분리기로서 작용하여야 하고 기계적 강도와 안전을 보장하기 위하여 너무 얇지 않아야 한다. 두께는 많은 충전 사이클을 지원하기 위하여 균일하여야 한다. 약 25.4 μ m-(1.0밀) 및 30마이크로미터보다 작은 것이 표준 폭이다. 고체 전해질의 두께는 펄프 및 페이퍼 산업 기술 협회(Technical Association of the Pulp and Paper Industry)의 T411 음-83 방법을 사용하여 측정될 수 있으며, 5-150마이크로미터 두께로 압출되었다.
- [0278] 폴리머 분리기는 통상적으로 네 가지 내지 다섯 가지 인자들에 의하여 전해질의 저항을 증가시키며, 균일한 침투도로부터의 편차에 의하여 불균등한 전류밀도 분포를 발생하고, 이로써 덴드라이트가 형성된다. 균일성을 발생하고 등방성 이온 결정성을 가지는 고체 전해질을 사용함으로써 양자의 문제들이 해소될 수 있다.
- [0279] 고체 전해질은 배터리 조립, 또는 배터리의 굽힘 또는 다른 오용 동안 소정의 감기의 장력을 견디도록 충분히 강한 것이 틀림없다. 기계 강도는 통상적으로 가공(권취) 방향 및 가로 방향 모두에서 인장 강도에 의하여 규정되고, 내마모성 및 천공 강도에 의하여 규정된다. 이들 파라미터들은 변형에 대한 응력의 비인 영률에 의하여 규정된다. 고체 폴리머 재료로부터 제조된 전해질의 영률의 범위는 3.0MPa-4.0GPa이며, 유리섬유 또는 탄소섬유와 같은 첨가제를 필요하면 이용함으로써 더욱 높게 가공될 수 있다.
- [0280] 고체 전해질은 말림, 구겨짐이나 완전히 평평해지는 것없이 넓은 온도 범위에서 안정성을 유지하여야 한다. 본 발명의 고체 전해질의 이온 전달 특성이 온도에 따라 변하지만, 이하 보다 상세하게 설명되는 바와 같이 큰 열에 노출될 때도 구조적 일체성은 안정적으로 유지되어야 한다.
- [0281] 이와 같이 고체 이온 전도성 폴리머 재료는 상기 열거된 요건들의 각각을 실행하므로 분리기와 고체 폴리머 전해질의 요건들을 충족한다. 구체적으로, 고체 폴리머 전해질은 3.0MPa보다 큰 영의 모듈, 50마이크로미터보다 작은 두께, 등온성 이온 전도성, -45 $^{\circ}$ C에서와 같이 낮은 온도에서의 다수 이온들의 확산성을 가지며, 리튬 금속, 전기화학적으로 활성인 재료, 고전압에서의 전기적으로 전도성인 첨가제들에 의한 안정성(비-반응성), 및 열가소성, 및 성형성을 가진다.
- [0282] 예 23
- [0283] 고체 폴리머 재료는 UL 94-V0 인화성(flammability) 시험의 파라미터들에 따라 인화성이 시험되었다. 고체 폴리

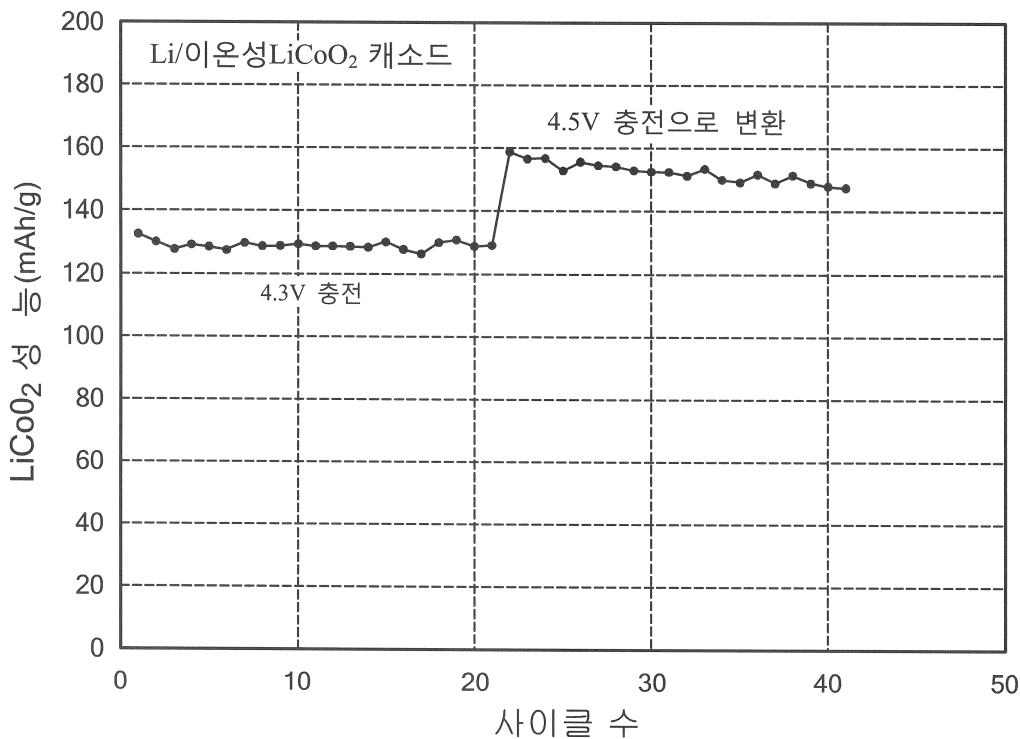
며 재료는 실제로 인화성이 없이 - 2초 내에 자체-소화되었다. UL94-V0 표준에 의하면, 비인화성으로 고려되기 위해서는, 재료는 10초 내에 자체-소화되는 것이 필요하다.

[0284] 본 발명이 특정 실시예들과 관련해서 여기 상세하게 설명되었지만, 그의 많은 수정과 변형들이 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않고 이 기술 분야의 통상의 전문가에 의하여 이루어질 수 있다. 따라서, 우리의 의사는 본 발명이 첨부된 특허청구범위의 범위에 의해서만 한정되고 여기 도시된 실시예들을 설명하는 상세한 설명과 보조 수단에 의하여 제한되지 않는 것이다.

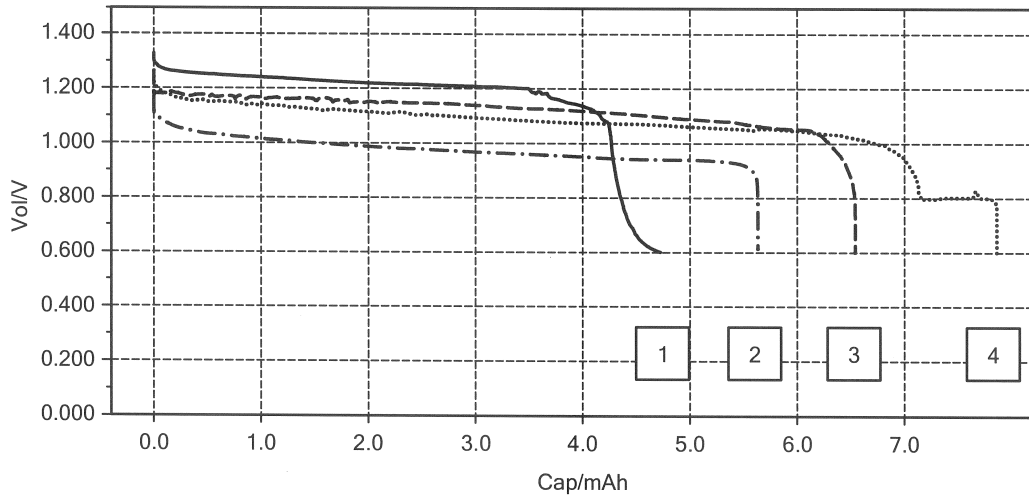
[0285] 본 발명의 개념으로부터 벗어나지 않고 상기 설명한 구조에 대해 변형과 수정이 이루어질 수 있음이 이해될 것이며, 이들 청구범위가 달리 명시적으로 다른 언어에 의하여 표현되지 않으면 이들 개념은 이하의 특허청구범위에 의하여 포함되는 것으로 이해된다.

도면

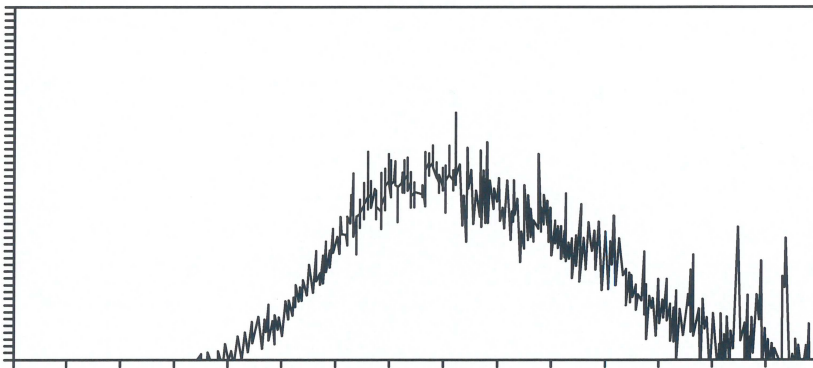
도면1



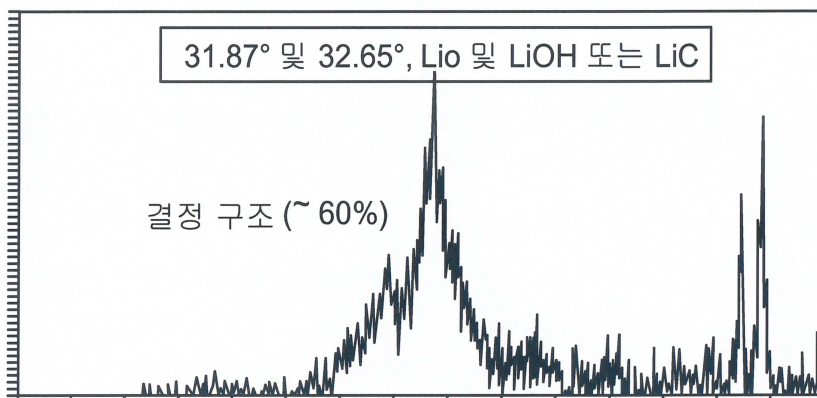
도면2



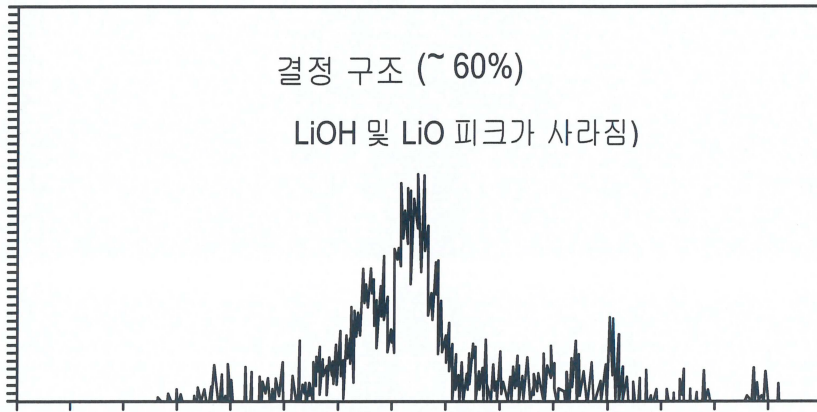
도면3a



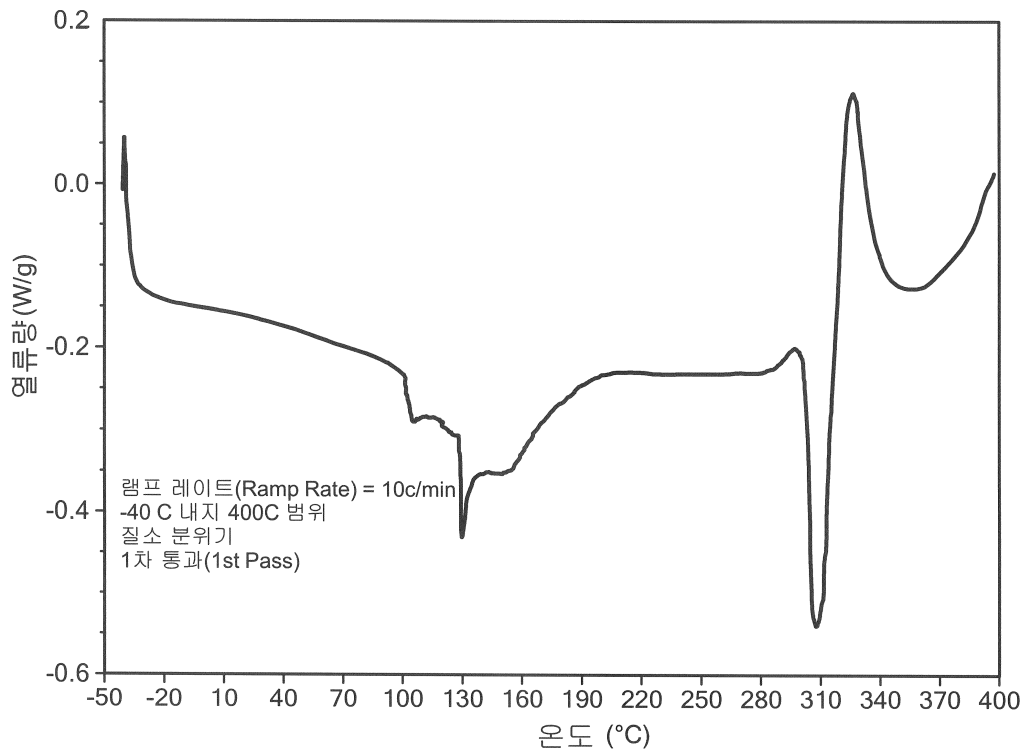
도면3b



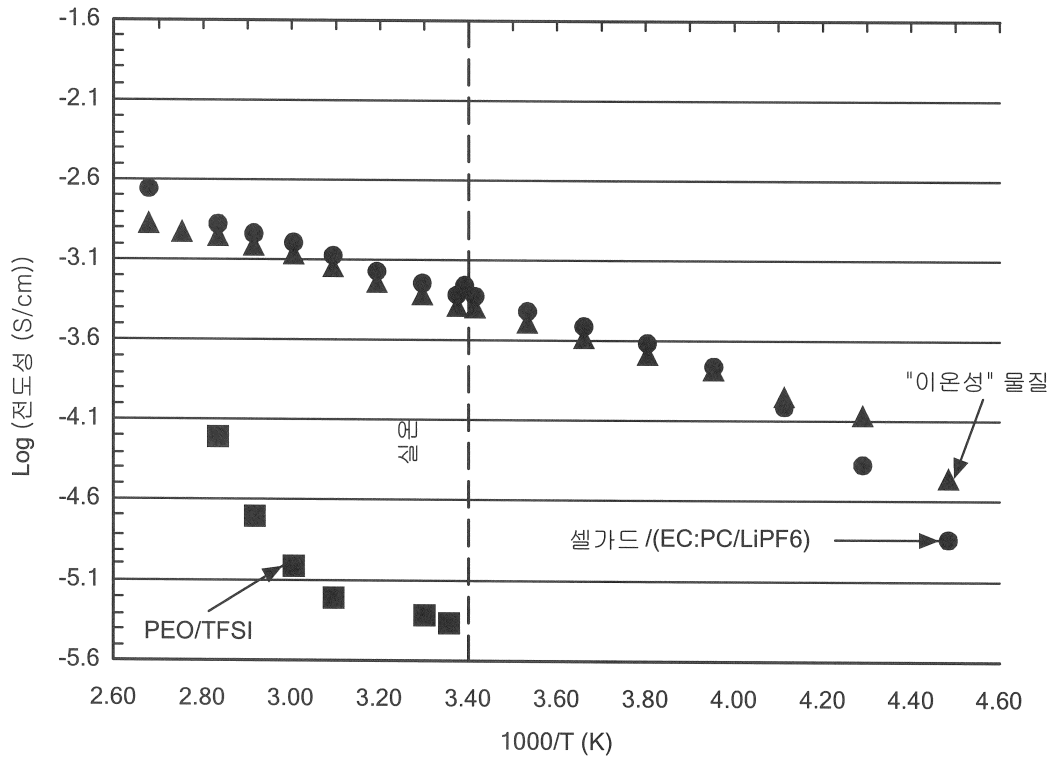
도면3c



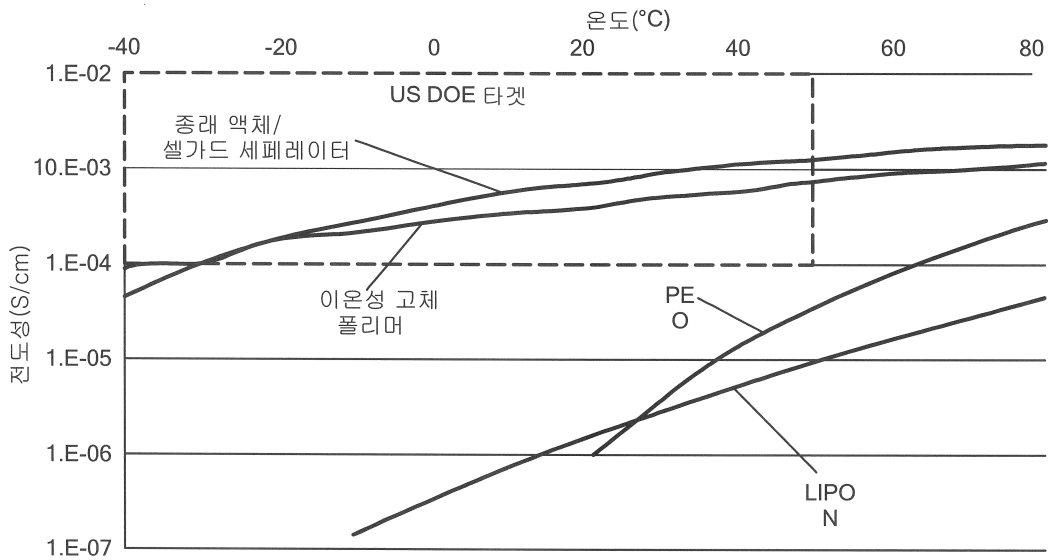
도면4



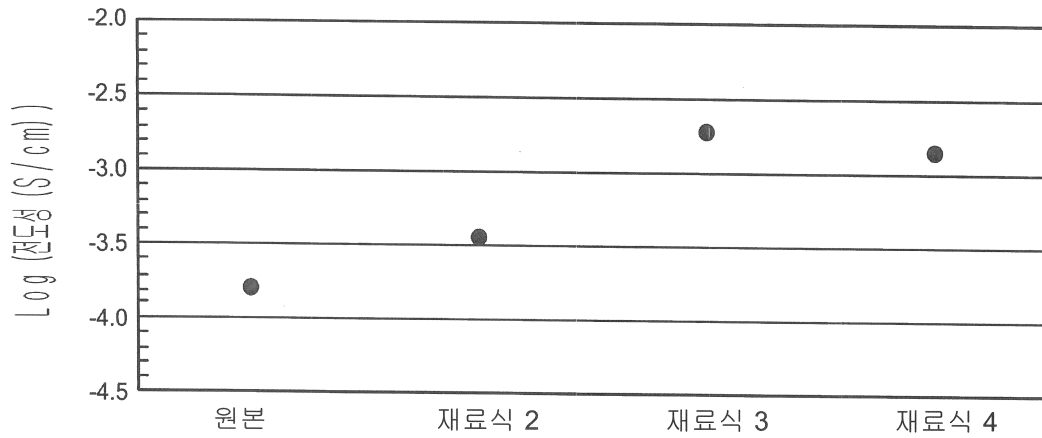
도면5



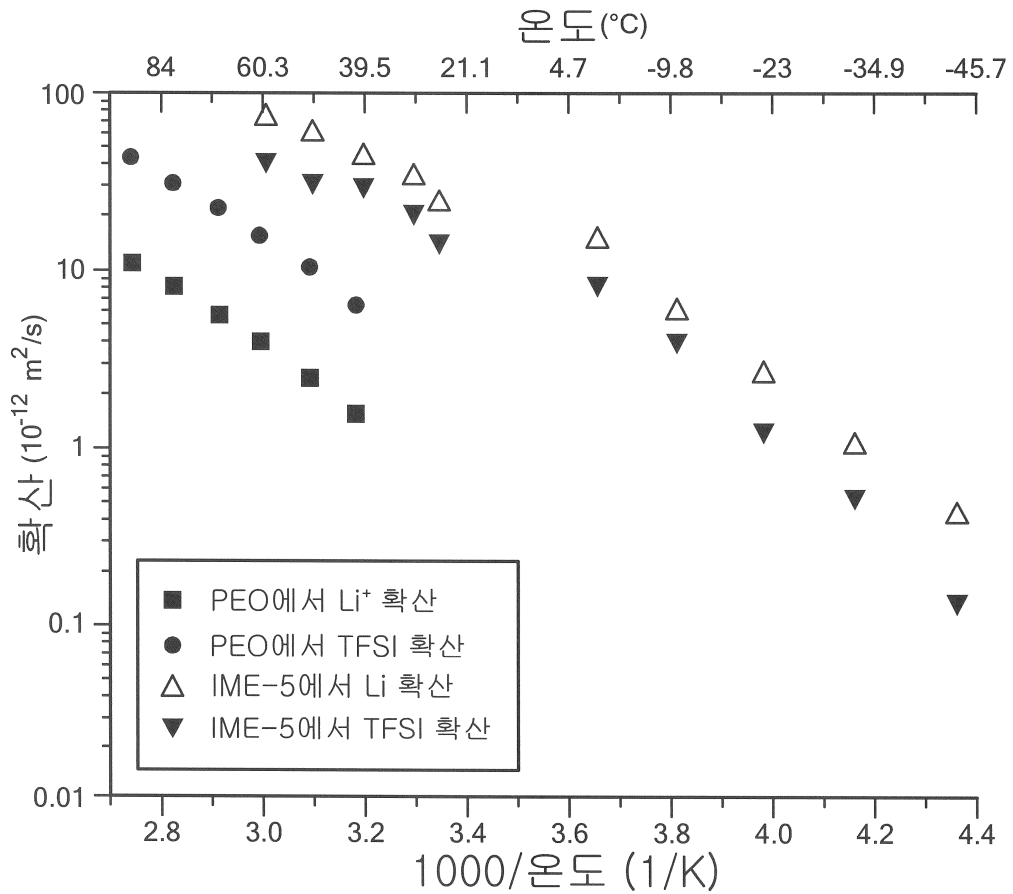
도면6



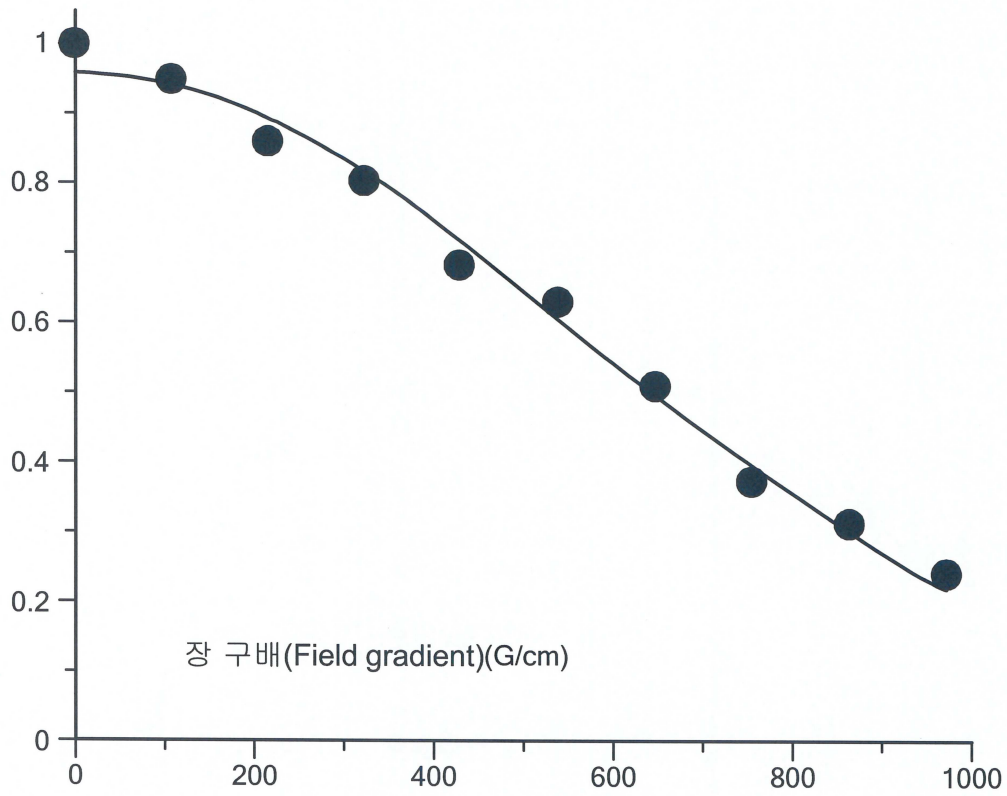
도면7



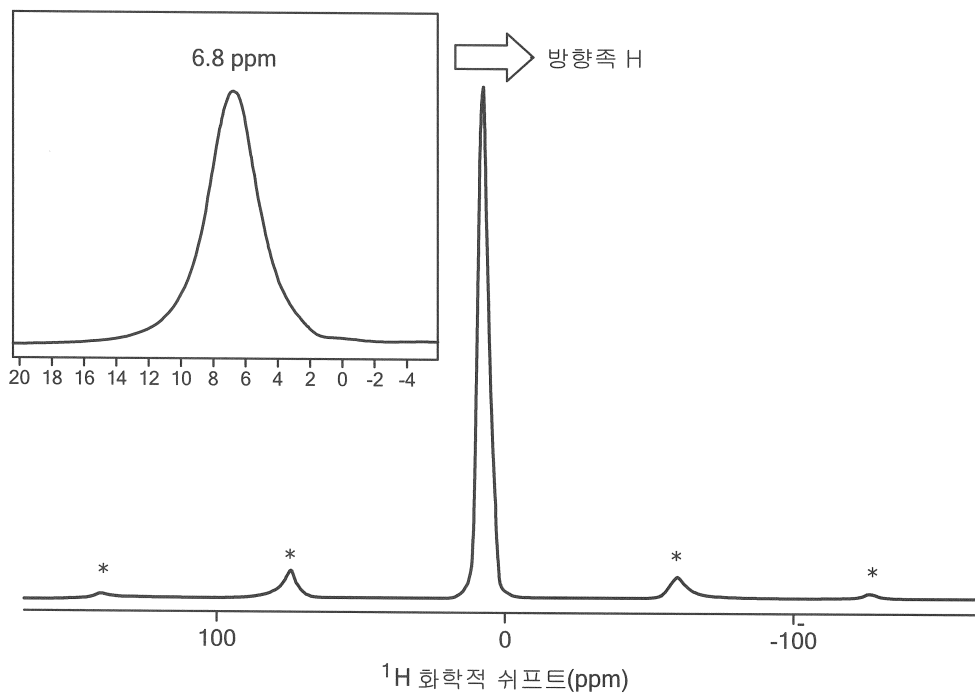
도면8



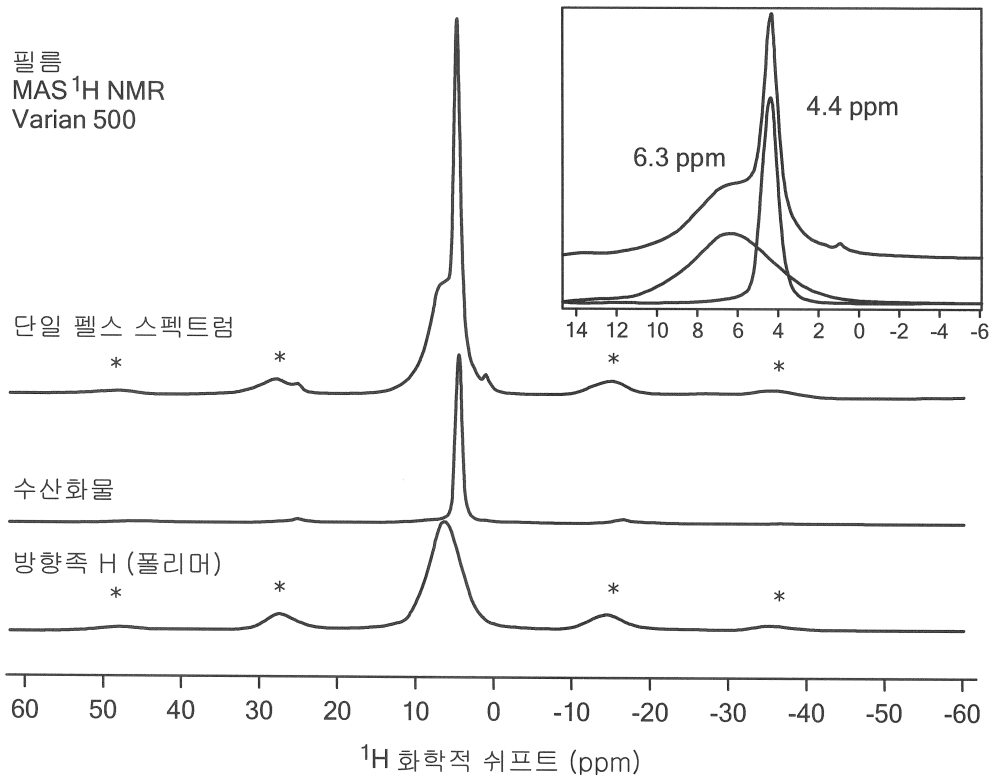
도면9



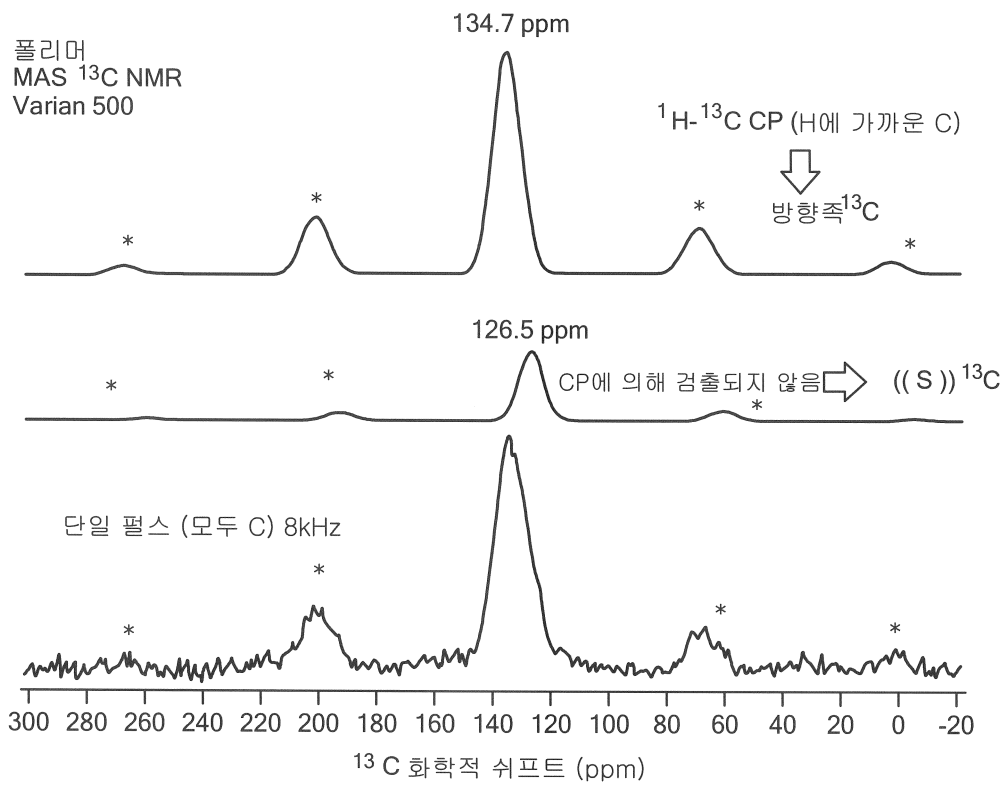
도면10



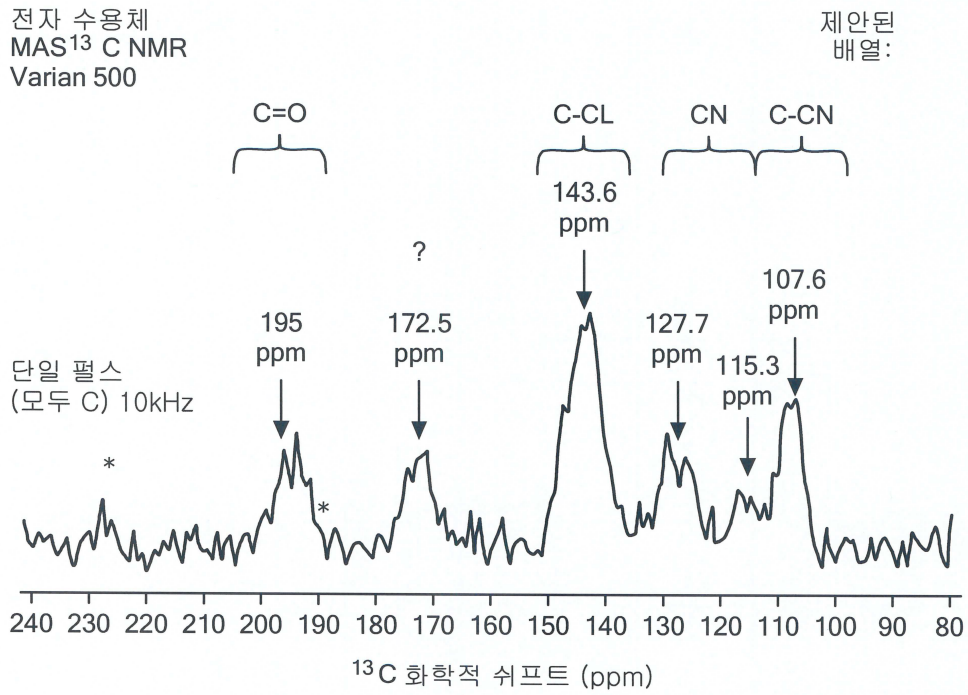
도면11



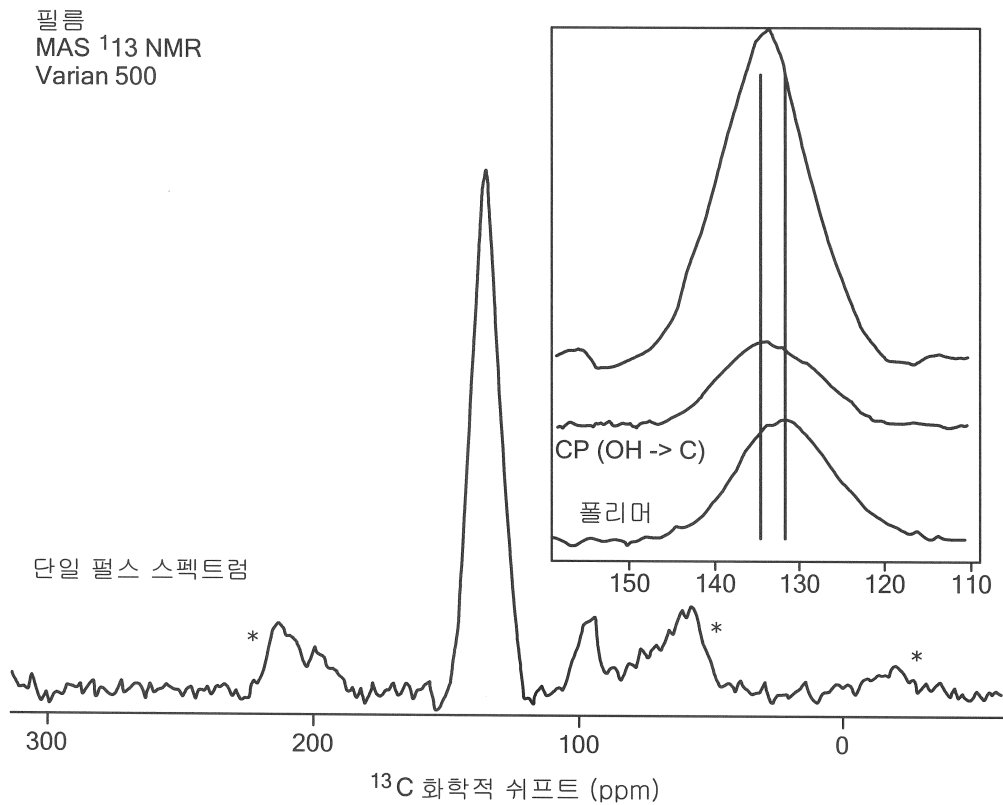
도면12



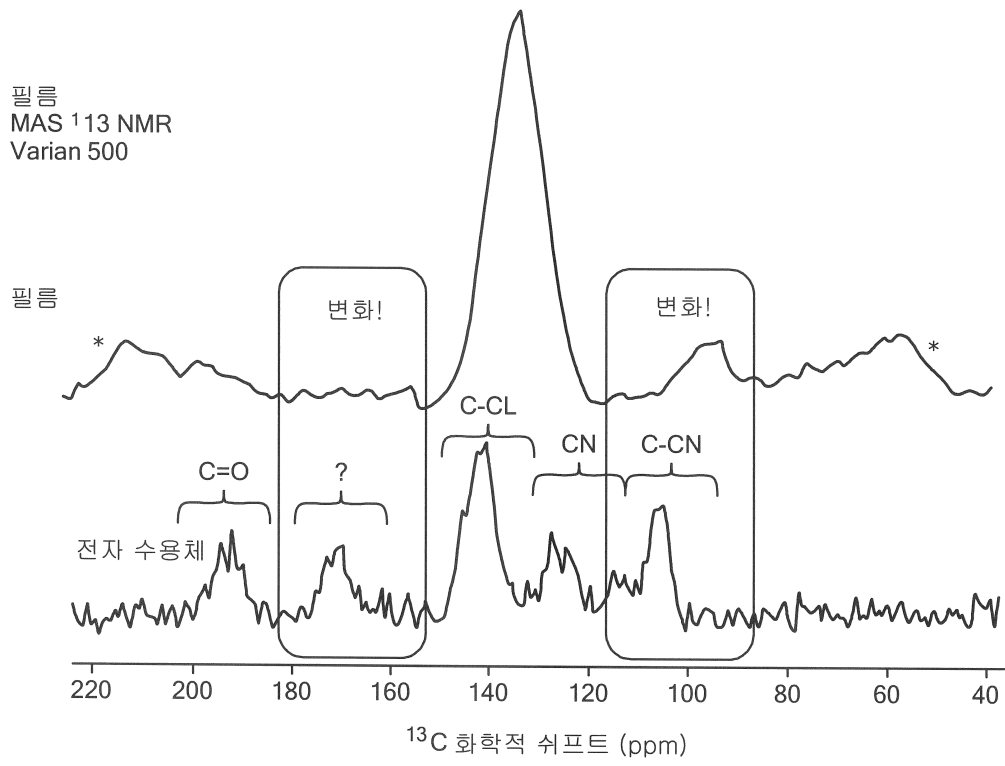
도면13



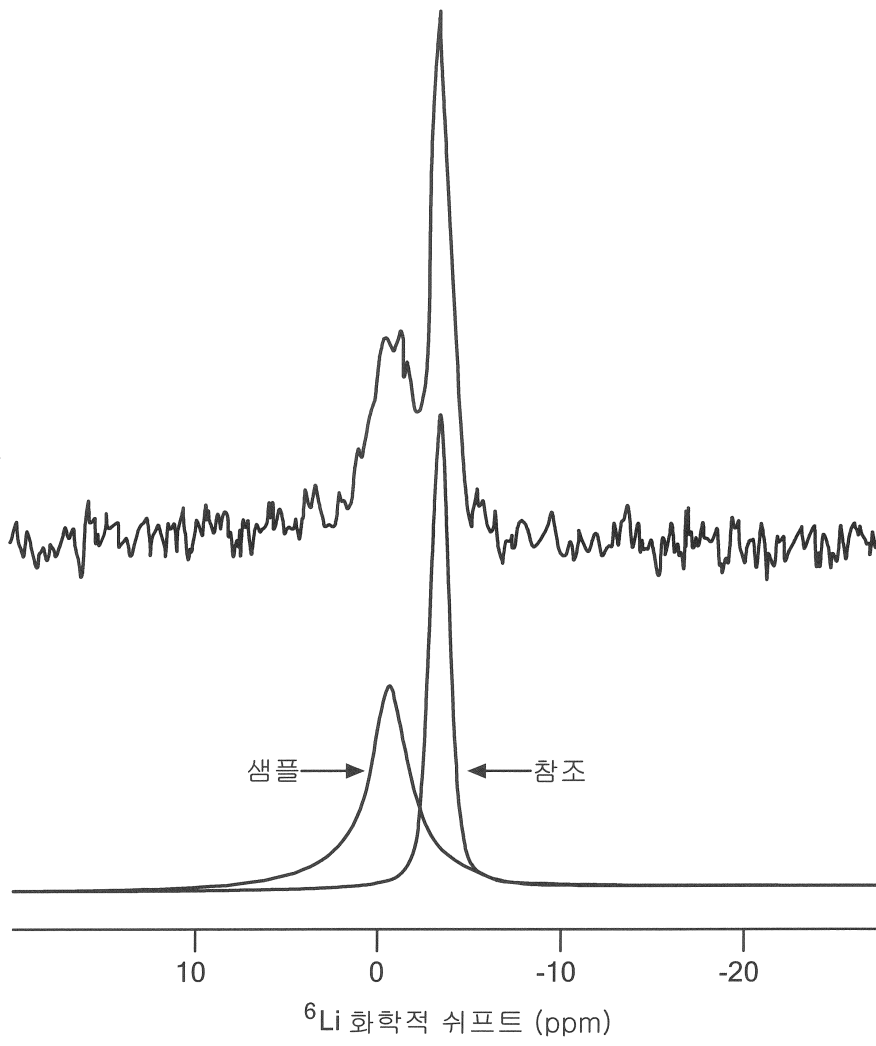
도면14a



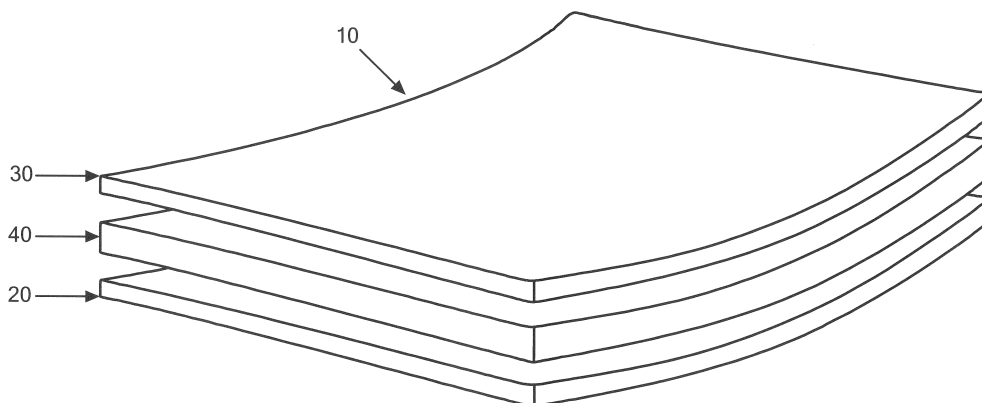
도면14b



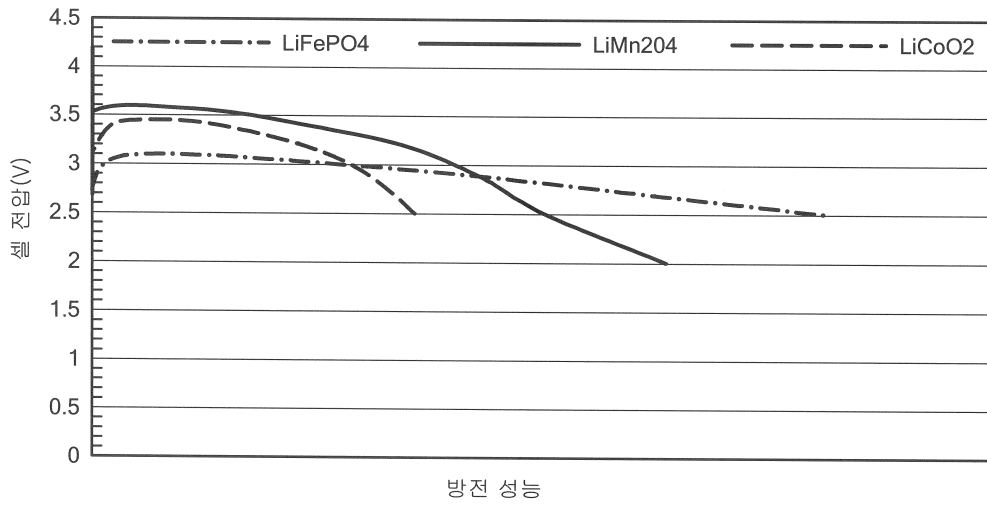
도면15



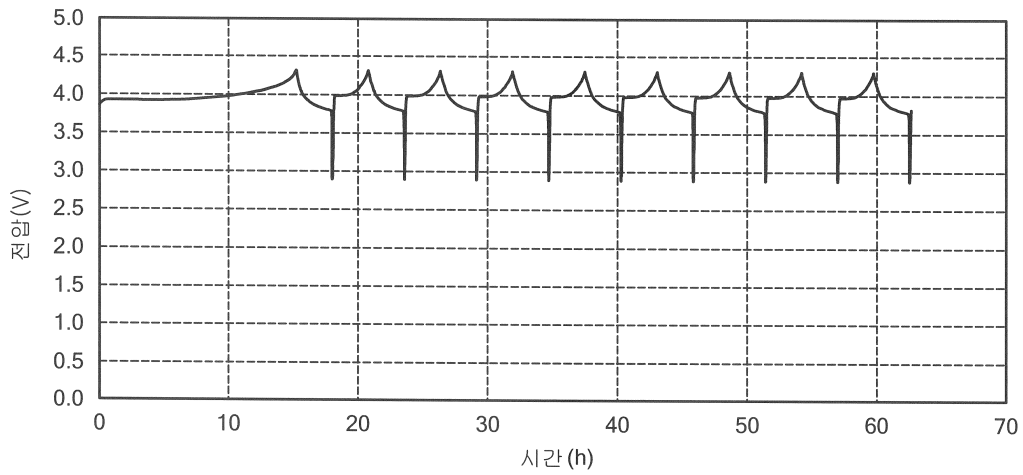
도면16



도면17



도면18



도면19

