



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0045252
(43) 공개일자 2024년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7007106
(22) 출원일자(국제) 2022년08월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월29일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2022/051231
(87) 국제공개번호 WO 2023/015396
국제공개일자 2023년02월16일
(30) 우선권주장
3128220 2021년08월13일 캐나다(CA)

(71) 출원인
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르
르네레베스크 웨스트 75
(72) 발명자
드라뽀르페, 니콜라
캐나다, 아쉬1두블르베 1아쉬4 퀘벡, 몽트레알,
뤼 오스라가 3421
폴랭-마르탱, 스테브
캐나다, 제3이그렉 5에스1 퀘벡, 생-위베르, 뫼
뒤 폴레주 3320
(74) 대리인
특허법인오리진

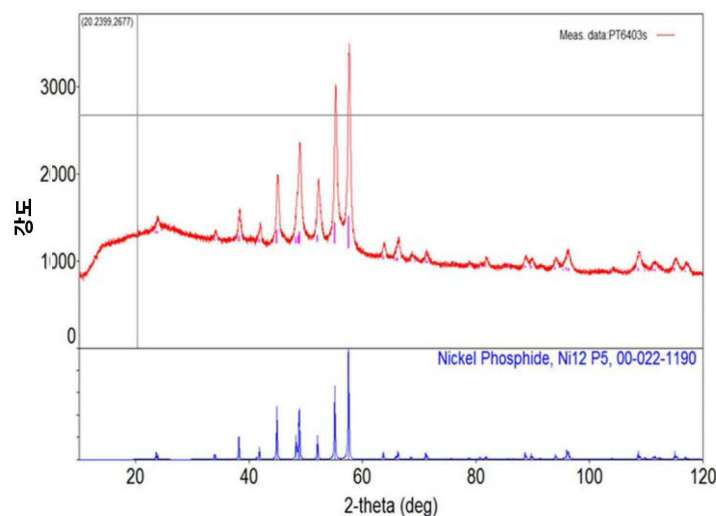
전체 청구항 수 : 총 99 항

(54) 발명의 명칭 표면 개질된 전극, 그 제조 방법 및 전기화학적 용도

(57) 요약

본 발명은 일련의 박층들을 가진 전극 막의 표면을 개질하는 것에 관한 것으로, 상기 박층은 예를 들어 각각 15 마이크로 이하이고, 제1 박층은 용매화 중합체 중에 무기 화합물(세라믹과 같은)을 포함하며, 상기 무기 화합물은 제1 박층에서 "무기화합물:용매화 고분자"의 중량비가 약 1:20 내지 약 20:1의 범위에 있도록 제1 박층 중에 존재한다. 본 발명은 또한 개질된 전극을 포함하는 전기화학적 전지 및 이를 포함하는 전기화학적 축전기에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/405 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/662 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 박층 및 제2 박층으로 개질된 전극 막(film)을 포함하는 전극으로서,

- 상기 전극막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 상기 제1 표면은 선택적으로 전처리되고;
- 상기 제1 박층은 용매화 중합체 중의 무기 화합물 및 선택적으로 이온성 염 및/또는 가소제를 포함하며, 상기 제1 박층은 상기 전극막의 제1 표면 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균두께를 가지며, 상기 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 고분자"의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위이고;
- 상기 제2 박층은 용매화 중합체, 이온성 염 및 선택적으로 가소제를 포함하고, 상기 제2 박층은 상기 제1 박층 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가지며;

상기 제1 박층의 용매화 중합체는 상기 제2 박층의 용매화 중합체와 동일하거나 상이한 것인, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되며, 및/또는 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되는, 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않고, 및/또는 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는, 전극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(구리, 니켈 등과 같은), 탄소 또는 탄소 함유 막(카본지, 자체 지지형 그래핀 등과 같은), 또는 전자 전도성 층(집전체 인쇄물(print)과 같은)을 포함하는 다른 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체인, 전극.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 막은 금속 막을 포함하며, 예를 들어 리튬 또는 리튬을 포함하는 합금을 포함하는, 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 막은 1000 ppm 미만(또는 0.1중량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬을 포함하는, 전극.

청구항 7

제5항에 있어서,

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

청구항 8

제7항에 있어서,

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

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 막은 제1 박층과 접촉하는 제1 표면 상에서 전처리 층을 추가로 포함하는, 전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전처리 층은, 실란, 포스포네이트, 붕산염, 유기 염 또는 화합물, 탄소(흑연, 그래핀 등과 같은), 무기 염 또는 화합물(LiF, Li₃N, Li₃P, LiNO₃, Li₃PO₄ 등과 같은)으로부터 선택된 화합물, 또는 전극 막의 금속과 다르거나 표면에서 합금을 형성하는 원소(제7항에서 정의된 원소와 같은)의 박층을 포함하고, 상기 전처리 층의 평균 두께는 5 μm 미만인, 전극.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 전처리 층의 평균 두께는 3 μm 미만, 또는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만인, 전극.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 막의 제1 표면은 스탬핑(stamping)에 의해 전처리되는, 전극.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물은 입자의 형태(예를 들어, 구상, 봉상, 침상 등)인, 전극.

청구항 14

제13항에 있어서,

평균 입자 크기는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 300 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 1 nm 내지 500 nm, 또는 10 nm 내지 500 nm, 또는 50 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm, 또는 1 nm 내지 300 nm, 또는 10 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 300 nm, 또는 100 nm 내지 300 nm, 또는 1 nm 내지 200 nm, 또는 10 nm 내지 200 nm, 또는 50 nm 내지 200 nm, 또는 100 nm 내지 200 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm, 또는 10 nm 내지 100 nm, 또는 25 nm 내지 100 nm, 또는 50 nm 내지 100 nm인, 전극.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

무기 화합물은 세라믹을 포함하는, 전극.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서,

무기 화합물은 Al₂O₃, Mg₂B₂O₅, Na₂O · 2B₂O₃, xMgO · yB₂O₃ · zH₂O, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ti₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, CeO₂, B₂O₃, B₂O, SrBi₄Ti₄O₁₅, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe₂O₃, BaTiO₃, γ-LiAlO₂, 금속/탄소 혼합물(Sn+C, Zn+C, Ni₂P+C와

같은), 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미늄실리케이트의, 메조다공성 실리카의), 술피드 세라믹($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 과 같은), 유리 세라믹(LIPON 등과 같은) 및 다른 세라믹과 이들의 조합으로부터 선택되는, 전극.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물의 입자는 입자 표면에 공유결합으로 그래프트된 유기 기를 추가로 포함하며, 예를 들어 상기 기는 가교결합가능한 기(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등을 포함하는 유기 기와 같은), 아릴 기, 알킬렌 옥사이드 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기 및 다른 유기 기, 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 선택적으로 유기 기와 무기 화합물의 입자 사이에 스페이서 기를 포함하는, 전극.

청구항 18

제17항에 있어서,

그래프트된 유기 기는 스페이서 기를 통해 무기 화합물 입자에 부착된 폴리(알킬렌 옥사이드) 사슬을 포함하는, 전극.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

스페이서 기는 실란 또는 할로젠화 실란, 포스포네이트, 카르복실레이트, 카테콜, (메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬렌 또는 폴리알킬렌 기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전극.

청구항 20

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물 입자는 작은 비표면적(예를 들어, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만 또는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만)을 갖는, 전극.

청구항 21

제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층에서 "무기화합물:용매화 중합체"의 중량비는 약 2:5 내지 약 4:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 3:2의 범위인, 전극.

청구항 22

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물 입자는 높은 비표면적(예를 들어, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상)을 갖는, 전극.

청구항 23

제13항 내지 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층에서 "무기화합물:용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 6:5, 또는 약 1:20 내지 약 6:5, 또는 약 2:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:20 내지 약 1:1, 또는 약 2:5 내지 약 4:5, 또는 약 1:20 내지 약 4:5의 범위인, 전극.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층의 평균 두께는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $7 \mu\text{m}$, 또는

약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 인, 전극.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 박층의 평균 두께는 약 50nm 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $2\mu\text{m}$ 인, 전극.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층 및 제2 박층의 총 평균 두께는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $16\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$ 의 범위인, 전극.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매화 중합체는, 선택적으로 가교결합가능한 관능 기들(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캡토 관능기 등과 같은)로부터 파생되는 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술팜아이드), 폴리우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 선택되는, 전극.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함하는, 전극.

청구항 29

제28항에 있어서,

제1 박층 및 제2 박층은 가소제를 추가로 포함하는, 전극.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서,

상기 가소제는, 글리콜 디에테르(테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)와 같은), 카보네이트 에스테르(프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트와 같은), 락톤(γ -부티로락톤과 같은), 아디포니트릴 유형의 액체, 이온성 액체 등으로부터 선택되는, 전극.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함하는, 전극.

청구항 32

제31항에 있어서,

제1 박층 및 제2 박층은 리튬 염을 추가로 포함하는, 전극.

청구항 33

제31항 또는 제32항에 있어서,

리튬 염은, 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LiBBB) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전극.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

전극 막의 제2 표면과 접촉하는 집전체를 추가로 포함하는, 전극.

청구항 35

음극 및 양극을 포함하는 전기화학적 전지로서, 음극 및 양극 중 적어도 하나는 제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은, 전기화학적 전지.

청구항 36

제35항에 있어서,

- 음극은 제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고;

- 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전자 전도성 물질을 포함하는 양극 물질 막을 포함하는,

전기화학적 전지.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 양극 전기화학적 활성 물질은, 금속 포스페이트, 리튬화 금속 포스페이트, 금속 옥사이드 및 리튬화 금속 옥사이드로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 38

제36항에 있어서,

상기 양극 전기화학적 활성 물질은, $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (여기에서 M' 가 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$ (여기에서 M'' 가 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합(NMC, $x+y+z = 1$ 인 $\text{LiM}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 와 같은)임), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (여기에서 M''' 가 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 원소 셀레늄, 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드, 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트)(PTMA), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi_4), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(NTCDA), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), π -공액화 디카르복실레이트 및 안트라퀴논과 같은) 또는 서로에 대해 양립가능한 경우 이들 물질들 중의 2 이상의 조합인, 전기화학적 전지.

청구항 39

제36항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 전기화학적 활성 물질은 선택적으로 코팅된 입자(예를 들어, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2 이상의

조합으로)의 형태인, 전기화학적 전지.

청구항 40

제36항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 물질의 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체 및 이온성 염을 포함하는 제3 박층을 가지며, 상기 제3 박층은 약 $50\mu\text{m}$ 미만, 약 $40\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 미만의 평균 두께를 가지거나, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가지는, 전기화학적 전지.

청구항 41

제40항에 있어서,

상기 용매화 중합체는 제27항에 정의된 바와 같은, 전기화학적 전지.

청구항 42

제40항 또는 제41항에 있어서,

상기 염은, 예를 들어 제33항에 정의된 바와 같은 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 43

제40항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제3 박막은, 예를 들어 제30항에 정의된 바와 같은 가소제를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 44

제35항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 전지는 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제하는, 전기화학적 전지.

청구항 45

제35항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 전지는 중합체와 리튬 염을 포함하는 고체 전해질 층을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 46

제45항에 있어서,

전해질 중합체는, 선택적으로 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술폰아미드), 폴리우레탄, 폴리(비닐 알코올), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 선택되고, 용매화 중합체는 선택적으로 가교결합되는, 전기화학적 전지.

청구항 47

제45항 또는 제46항에 있어서,

리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술폰닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술폰

포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3](\text{LiFAP})$, 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4](\text{LiTFAB})$, 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2](\text{LBBB})$ 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 48

제45항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서,
고체 전해질은 세라믹을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 49

음극 및 양극을 포함하는 전기화학적 전지로서,

(a) 상기 음극은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하는 음극 막을 포함하며, 제1 표면은 선택적으로 전처리되고, 상기 음극은 용매화 중합체 중의 무기 화합물 및 선택적으로 이온성 염 및/또는 가소제를 포함하는 제1 박층을 포함하고, 상기 제1박층은 음극 막의 제1 표면에 배치되고 약 $15\ \mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며, 상기 제1 박층의 "무기 화합물:용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위이고; 및,

(b) 상기 음극은 용매화 중합체, 이온성 염, 및 선택적으로 가소제를 포함하는 제2 박층을 포함하고, 제2 박층은 제1 박층 상에 배치되고 약 $15\ \mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며, 제1 층의 용매화 중합체는 제2 층의 용매화 중합체와 동일하거나 상이하고; 및/또는

상기 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전자 전도성 물질을 포함하는 양극 물질 막을 포함하고, 상기 양극 물질 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체, 이온성 염을 포함하는 제3 박층을 가지며, 제3 박층은 약 $50\ \mu\text{m}$ 이하, 또는 약 $15\ \mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며;

상기 전기화학적 전지는 추가적인 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제하는, 전기화학적 전지.

청구항 50

제49항에 있어서,

제2 박층을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 51

제50항에 있어서,

제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되는, 전기화학적 전지.

청구항 52

제50항에 있어서,

제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는, 전기화학적 전지.

청구항 53

제49항 또는 제50항에 있어서,

제3 박층을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 54

제53항에 있어서,

제3 박층의 용매화 중합체는 가교결합되는, 전기화학적 전지.

청구항 55

제53항에 있어서,

제3 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는, 전기화학적 전지.

청구항 56

제49항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되는, 전기화학적 전지.

청구항 57

제49항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는, 전기화학적 전지.

청구항 58

제49항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(구리, 니켈 등과 같은), 탄소 또는 탄소 함유 막(카본지, 자체 지지형 그래핀 등과 같은), 또는 전자 전도성 층(집전체 인쇄물(print)과 같은)을 포함하는 다른 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체인, 전기화학적 전지.

청구항 59

제49항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 막은, 예를 들어 리튬 또는 리튬을 포함하는 합금을 포함하는, 금속 막을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 60

제59항에 있어서,

상기 금속 막은 1000 ppm 미만(또는 0.1중량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 61

제59항에 있어서,

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

청구항 62

제61항에 있어서,

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

청구항 63

제49항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 막은 제1 박층과 접촉하는 제1 표면 상에서 전처리 층을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 64

제63항에 있어서,

상기 전처리 층은, 실란, 포스포네이트, 붕산염, 유기 염 또는 화합물, 탄소(흑연, 그래핀 등과 같은), 무기 염 또는 화합물(LiF, Li₃N, Li₃P, LiNO₃, Li₃PO₄ 등과 같은)으로부터 선택된 화합물, 또는 음극 막의 금속과 다르거

나 표면에서 합금을 형성하는 원소(제55항에서 정의된 원소와 같은)의 박층을 포함하며, 상기 전처리 층은 5 μm 미만의 평균 두께를 갖는, 전기화학적 전지.

청구항 65

제57항 또는 제58항에 있어서,

상기 전처리 층은 3 μm 미만, 또는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만의 평균 두께를 갖는, 전기화학적 전지.

청구항 66

제49항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서,

음극 막의 제1 표면은 스탬핑에 의해 전처리되는, 전기화학적 전지.

청구항 67

제49항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물은 입자의 형태(예를 들어, 구상, 봉상, 침상 등)인, 전기화학적 전지.

청구항 68

제67항에 있어서,

입자 평균 크기는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 300 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 1 nm 내지 500 nm, 또는 10 nm 내지 500 nm, 또는 50 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm, 또는 1 nm 내지 300 nm, 또는 10 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 300 nm, 또는 100 nm 내지 300 nm, 또는 1 nm 내지 200 nm, 또는 10 nm 내지 200 nm, 또는 50 nm 내지 200 nm, 또는 100 nm 내지 200 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm, 또는 10 nm 내지 100 nm, 또는 25 nm 내지 100 nm, 또는 50 nm 내지 100 nm인, 전기화학적 전지.

청구항 69

제67항 또는 제68항에 있어서,

무기 화합물은 세라믹을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 70

제67항 또는 제68항에 있어서,

무기 화합물은 Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, 금속/탄소 혼합물 ($\text{Sn}+\text{C}$, $\text{Zn}+\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$ 와 같은), 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미늄실리케이트의, 메조다공성 실리카의), 황화물(sulfide) 세라믹($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 과 같은), 유리 세라믹(LIPON 등과 같은) 및 다른 세라믹, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 71

제67항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물의 입자는 입자 표면에 공유결합으로 그래프트된 유기 기를 추가로 포함하며, 예를 들어, 상기 기는 가교결합가능한 기(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캡토 관능기 등을 포함하는 유기 기와 같은), 아릴 기, 알킬렌 옥사이드 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기 및 다른 유기 기, 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 선택적으로 유기 기와 무기 화합물의 입자 사이에 스페이서 기를 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 72

제71항에 있어서,

그래프트된 유기 기는 스페이서 기에 의해 무기 화합물 입자에 부착된 폴리(알킬렌 옥사이드) 사슬을 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 73

제71항 또는 제72항에 있어서,

스페이서 기는, 실란 또는 할로겐화 실란, 포스포네이트, 카르복실레이트, 카테콜, (메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬렌 또는 폴리알킬렌 기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 74

제67항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물 입자는 작은 비표면적(예를 들어, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만 또는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만)을 갖는, 전기화학적 전지.

청구항 75

제67항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층에서 "무기 화합물:용매화 중합체"의 중량비는 약 2:5 내지 약 4:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 3:2의 범위인, 전기화학적 전지.

청구항 76

제67항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 화합물 입자는 높은 비표면적(예: $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상)을 갖는, 전기화학적 전지.

청구항 77

제67항 내지 제73항 및 제76항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층에서 "무기 화합물:용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 6:5, 또는 약 1:20 내지 약 6:5, 또는 약 2:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:20 내지 약 1:1, 또는 약 2:5 내지 약 4:5, 또는 약 1:20 내지 약 4:5의 범위인, 전기화학적 전지.

청구항 78

제49항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층의 평균 두께는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $7 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $5 \mu\text{m}$ 인, 전기화학적 전지.

청구항 79

제49항 내지 제78항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 박층의 평균 두께는 약 50 nm 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $7 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $5 \mu\text{m}$, 또는 약 50 nm 내지 약 $5 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 약 $2 \mu\text{m}$ 인, 전기화학적 전지.

청구항 80

제49항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 박층이 존재하고, 제1 박층 및 제2 박층의 총 평균 두께는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $30 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$, 또는 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $20 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $16 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $4 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $4 \mu\text{m}$ 내지 약

12 μ m의 범위인, 전기화학적 전지.

청구항 81

제49항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서,

제3 박층의 평균 두께는 약 40 μ m 이하, 또는 약 30 μ m 이하, 또는 약 15 μ m 이하, 또는 약 0.5 μ m 내지 약 50 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 50 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 40 μ m, 또는 약 0.5 μ m 내지 약 15 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 15 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 12 μ m, 또는 약 0.5 μ m 내지 약 10 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 10 μ m, 또는 약 2 μ m 내지 약 8 μ m, 또는 약 2 μ m 내지 약 7 μ m, 또는 약 2 μ m 내지 약 5 μ m인, 전기화학적 전지.

청구항 82

제49항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 박층 및 제3 박층이 존재하고, 제1, 제2 및 제3 박층의 총 평균 두께는 약 3 μ m 내지 약 60 μ m, 또는 약 10 μ m 내지 약 50 μ m, 또는 약 15 μ m 내지 약 30 μ m, 또는 약 3 μ m 내지 약 30 μ m, 또는 약 3 μ m 내지 약 25 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 25 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 20 μ m, 또는 약 8 μ m 내지 약 15 μ m, 또는 약 8 μ m 내지 약 12 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 15 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 12 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 15 μ m, 또는 약 9 μ m 내지 약 15 μ m의 범위내에 있는, 전기화학적 전지.

청구항 83

제49항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서,

용매화 중합체는, 선택적으로 가교결합가능한 관능 기들(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캡토 관능기 등)로부터 파생되는 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술팜이드), 폴리우레탄, 폴리(비닐 알코올), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 독립적으로 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 84

제49항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 85

제84항에 있어서,

제1 박층 및 제2 박층은 가소제를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 86

제49항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,

제3 박층은 가소제를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 87

제84항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서,

가소제는 글리콜 디에테르(예: 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)), 카보네이트 에스테르(예: 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트), 락톤(예: γ -부티로락톤), 아디포니트릴 유형의 액체, 이온성 액체 등으로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 88

제49항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서,

제1, 제2, 및 제3 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 89

제88항에 있어서,

제1, 제2, 및 제3 박층은 리튬 염을 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 90

제88항 또는 제89항에 있어서,

리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3](\text{LiFAP})$, 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4](\text{LiTFAB})$, 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2](\text{LBBB})$ 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 91

제49항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서,

음극은 음극 막의 제2 표면과 접촉하는 집전체를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 92

제49항 내지 제91항 중 어느 한 항에 있어서,

양극은 양극 물질 막의 제2 표면과 접촉하는 집전체를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 93

제49항 내지 제92항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 전기화학적 활성 물질은 금속 포스페이트, 리튬화 금속 포스페이트, 금속 옥사이드 및 리튬화 금속 옥사이드로부터 선택되는, 전기화학적 전지.

청구항 94

제49항 내지 제92항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 전기화학적 활성 물질은 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (여기에서 M' 가 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$ (여기에서 M'' 가 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합(NMC, $x+y+z = 1$ 인 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 와 같은)임), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (여기에서 M''' 가 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 원소 셀레늄, 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드, 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘옥시-4-일 메타크릴레이트)(PTMA), 테트라-리튬 페틸렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi_4), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(NTCDA), 페틸렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), π -공액화 디카르복실레이트 및 안트라퀴논과 같은) 또는 서로에 대해 양립가능한 경우 이들 물질들 중의 2 이상의 조합인, 전기화학적 전지.

청구항 95

제49항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서,

양극 전기화학적 활성 물질은 선택적으로 코팅된 입자(예컨대, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 가진)의 형태인, 전기화학적 전지.

청구항 96

제34항 내지 제95항 중 어느 한 항에 따른 전기화학적 전지를 적어도 하나 포함하는 전기화학적 축전기.

청구항 97

제96항에 있어서,

상기 전기화학적 축전기는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리인, 전기화학적 축전기.

청구항 98

휴대용 장치, 전기차 또는 하이브리드 차, 또는 재생가능한 에너지 저장에서, 제96항 또는 제97항에 따른 전기화학적 축전기의 용도.

청구항 99

제98항에 있어서,

휴대용 장치는 휴대폰, 카메라, 태블릿 또는 랩톱으로부터 선택되는, 용도.

발명의 설명**기술 분야****[0001] 관련출원**

[0002] 본 출원은, 적용가능한 법 하에, 2021년 08월 13일 출원된 캐나다 특허 출원 No. 3,128,220의 우선권을 주장하며, 그 내용은 모든 목적을 위해서 그 전체가 참조로서 통합된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본원은 적어도 하나의 개질된 표면을 갖는 전극 재료 필름을 포함하는 전극, 이의 제조를 위한 방법 및 이를 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 리튬-이온 배터리에서 사용되는 액체 전해질은 인화성이고 서서히 분해되어 리튬 필름의 표면 또는 고체 전해질 계면(《 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface) 》 또는 《 고체 전해질 상간(solid electrolyte interphase) 》에 대한 SEI)에 리튬을 비가역적으로 소비하는 부동태층을 형성하여 배터리의 쿨롱 효율을 감소시킨다. 게다가, 리튬 애노드는 배터리 사이클링 동안 유의미한 형태학적 변화를 겪으며 리튬 수지상이 형성된다. 이들 리튬 수지상들은 대개 전해질을 통해 이동하기 때문에, 이들 리튬 수지상들은 종국적으로 단락을 야기할 수 있다. 안전성 문제 및 높은 에너지 밀도에 대한 요구가 리튬 금속에 대해 보다 안정적이고 리튬 수지상의 성장을 감소시키는 폴리머 전해질 또는 세라믹 전해질을 수반하는 전고체 리튬 이차 전지의 개발에 박차를 가하고 있다. 그러나, 이들 전고체 배터리들에서의 반응성의 손실과 고체 계면들 간의 접촉 불량은 여전히 문제로 남아 있다.

[0006] 리튬 표면을 보호하기 위한 간단하고도 보다 공업적으로 적용가능한 방법은 전개(spreading), 침액(dipping), 원심분리(centrifuging)에 의하거나 또는 소위 닥터 블레이드법을 사용하여 리튬 표면을 폴리머 또는 폴리머/리튬 염 혼합물로 코팅하는 것이다(N. Delaporte, *et al.*, *Front. Mater.*, 2019, 6, 267). 선택된 폴리머는 저온에서 리튬 및 이온 전도체에 대해 안정해야 한다. 어떤 면에서는, 리튬 표면 상에 데포된 폴리머층은 문헌에 일반적으로 보고된 고체 폴리머 전해질(SPE)과 양립가능하여야 하며, 이러한 고체 폴리머 전해질은 실온에서 고무 특성을 유지하고 액체 전해질의 리튬 전도도와 유사한 리튬 전도도를 유지하도록 하기 위해 낮은 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 사이클링 동안 리튬의 변형을 수용하고, 특히 리튬 수지상의 형성을 피하기 위해서는, 폴리머는 양호한 유연성을 가져야 하고 높은 영률이 특징이어야 한다.

[0007] 이러한 형태의 보호층에서 사용되는 폴리머들의 몇몇 예들에는 폴리아크릴 산(PAA)(N.-W. Li, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 1505-1509), 폴리(비닐리덴 카보네이트-공-아크릴로니트릴)(S. M. Choi *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, 244, 363-368), 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트(Y. M. Lee, *et al.*, *J. Power*

Sources, 2003, 119-121, 964-972), PEDOT-공-PEG 코폴리머(G. Ma, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19355-19359 및 I. S. Kang, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161 (1), A53-A57), 리튬 상에서의 아세틸렌의 직접중합의 결과로 얻어지는 폴리머(D. G. Belov, *et al.*, *Synth. Met.*, 2006, 156, 745-751), 인 시류 중합 에틸 α -시아노아크릴레이트(Z. Hu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 4682-4689) 및 코폴리머 Kynar™ 2801과 경화가능한 모노머 1,6-헥산디올 디아크릴레이트로부터 형성된 폴리머(N.-S. Choi, *et al.*, *Solid State Ion.*, 2004, 172, 19-24)들이 포함된다. 후자의 그룹은 또한 폴리머 혼합물 내로의 이온 수용체의 포함을 연구하였다(N.-S. Choi, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2004, 6, 1238-1242).

[0008] 리튬 표면 개질을 위해 폴리머 내로 고체 필러, 전형적으로 세라믹을 포함하는 것에 대한 몇몇 연구들이 수행되었다. 예를 들어, 무기 필러(예를 들어, Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$)가 폴리머와 혼합되어 하이브리드 복합 유-무기 복합 전해질을 제공하였다.

[0009] 새로 합성된 100 nm 미만의 크기의 구상의 Cu_3N 입자와 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 코폴리머의 혼합물을 닥터 블레이드로 리튬 표면 상에 적용시켰다(Y. Liu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605531). 리튬과의 접촉에 의해, Cu_3N 이 고도의 리튬-전도성 Li_3N 로 전환된다. $Li_4Ti_5O_{12}/Li(LTO/Li)$ 전지들이 액체 전해질로 조립되었고 Cu_3N 과 SBR의 혼합물로 보호된 리튬을 사용하여 보다 더 나은 전기화학적 성능이 얻어졌다.

[0010] 리튬 표면 상에 데포된 Al_2O_3 입자(1.7 μm 평균 직경)와 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP)으로 조성된 20 μm 보호층이 리튬-산소 배터리의 수명을 향상시키기 위해 제안되었다(D.J. Lee, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2014, 40, 45-48). Co_3O_4 -Super P/Li 배터리는 이러한 보호층 및 액체 전해질을 가진다. 비록 리튬-황 배터리의 개선에 초점이 맞춰졌으나, Gao와 동료들에 의해 유사하게 개질된 리튬의 영향이 또한 연구되었다(H.K. Jing *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12213-12219). 이러한 예에서, 바인더로서의 PVDF와 함께 100 nm Al_2O_3 구상체를 사용하였고 DMF 용매 중에서 제조된 혼합물이 리튬 박 상에 스핀-코팅되었다. 계속해서 배터리 조립이 액체 전해질로 수행하였다.

[0011] 리튬의 성장을 제한하기 위해 필러(약 10 nm의 입자 크기)로서 Al_2O_3 를 수반하는 폴리이미드의 25 μm 다공성 층이 또한 제안되었다(Z. Peng *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 2427-2432 참조). 이러한 방법은 액체 전해질 중에 존재하는 첨가제(플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 또는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)와 같은)와 리튬의 접촉에 의해 "스킨층(skin layer)"라고 불리는 필름의 형성을 포함한다. 이러한 액체 전해질을 포함하는 $Cu/LiFePO_4$ 전기화학적 전지들이 시험되어 수지상의 형성 및 전해질 분해 억제에서의 폴리이미드/ Al_2O_3 층의 유용성을 입증하였다.

[0012] 앞서의 3개 문단들에서 기술된 보호층들은 다공성이고 보호층들을 통과할 수 있는 액체 전해질과 함께 사용하기에 적합하다. 따라서 이러한 종류의 층은 전극(또는 전극의 보호층)의 표면과 긴밀하게 접촉될 수 있어야 하고 전해질로부터 활성 전극 물질로 이온의 전도를 허용해야 하는 고체 전해질과 함께 사용하기에는 적합하지 않다.

발명의 내용

[0013] 제1 양상에 따르면, 본 기술은 제1 박층(thin layer) 및 제2 박층으로 개질된 전극 막(electrode film)을 포함하는 전극에 관한 것으로,

[0014] - 전극 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 선택적으로 전처리되고;

[0015] - 제1 박층은 용매화 중합체(solventing polymer) 중의 무기 화합물 및 선택적으로 이온성 염 및/또는 가소제를 포함하며, 제1 박층은 전극 막의 제1 표면 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균두께를 가지며, 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위이고;

[0016] - 제2 박층은 용매화 중합체, 이온성 염 및 선택적으로 가소제를 포함하고, 제2 박층은 제1 박층 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가지며;

[0017] 제1 박층의 용매화 중합체는 제2 박층의 용매화 중합체와 동일하거나 상이하다.

[0018] 일 구현예에서, 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되며, 및/또는 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합된다. 다른 구현예에서, 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않고, 및/또는 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결

합되지 않는다.

- [0019] 일 구현예에 따르면, 전극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(예: 구리, 니켈 등), 탄소 또는 탄소 함유 막(예: 카본지, 자체 지지형 그래핀 등), 또는 전자 전도성 층(예: 집전체 인쇄물(print))을 포함하는 기타 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체이다.
- [0020] 다른 구현예에 따르면, 전극 막은 금속 막을 포함하며, 예를 들어 리튬(예컨대, 1000 ppm 미만(또는 0.1중량% 미만)의 불순물을 포함함) 또는 리튬을 포함하는 합금을 포함한다. 일 구현예에서, 금속 막은 리튬과 리튬 이외의 알칼리 금속(Na, K, Rb 및 Cs와 같은), 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr 및 Ba와 같은), 희토류 금속(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu와 같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)의 합금을 포함한다. 일 구현예에 따르면, 합금은 적어도 75중량%의 리튬 또는 85중량% 내지 99.9중량%의 리튬을 포함한다.
- [0021] 추가의 구현예에 따르면, 전극 막은 제1 박층과 접촉하는 제1 표면 상에서 전처리층을 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 전처리 층은 실란, 포스포네이트, 봉산염, 유기 염 또는 화합물, 탄소(예: 흑연, 그래핀 등), 무기 염 또는 화합물(예: LiF , Li_3N , Li_3P , LiNO_3 , Li_3PO_4 등)으로부터 선택된 화합물, 또는 전극 막의 금속과 다르거나 표면에서 합금을 형성하는 원소(예: 합금과 관련하여 위에서 정의한 원소)의 박층을 포함하고, 상기 전처리 층의 평균 두께는 5 μm 미만, 3 μm 미만, 1 μm 미만, 500 nm 미만, 200 nm 미만, 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만이다. 일 구현예에서, 전극 막의 제1 표면은 스탬핑(stamping)에 의해 전처리된다.
- [0022] 일 구현예에서, 무기 화합물은 입자의 형태(예를 들어, 구상, 봉상, 침상 등)이다. 예를 들어, 평균 입자 크기는 1 μm 미만일 수 있으며, 또는 500 nm 미만 또는 300 nm 미만 또는 200 nm 미만 또는 1 nm 내지 500 nm 또는 10 nm 내지 500 nm 또는 50 nm 내지 500 nm 또는 100 nm 내지 500 nm 또는 1 nm 내지 300 nm 또는 10 nm 내지 300 nm 또는 50 nm 내지 300 nm 또는 100 nm 내지 300 nm 또는 1 nm 내지 200 nm 또는 10 nm 내지 200 nm 또는 50 nm 내지 200 nm 또는 100 nm 내지 200 nm 또는 1 nm 내지 100 nm 또는 10 nm 내지 100 nm 또는 25 nm 내지 100 nm 또는 50 nm 내지 100 nm이다.
- [0023] 다른 구현예에 따르면, 무기 화합물은 세라믹을 포함한다. 일 구현예에서, 무기 화합물은 Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{xMgO} \cdot \text{yB}_2\text{O}_3 \cdot \text{zH}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, 금속/탄소 혼합물 (예컨대, $\text{Sn}+\text{C}$, $\text{Zn}+\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$), 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미늄실리케이트의, 메조다공성 실리카의), 술피드(sulfide) 세라믹($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 과 같은), 유리 세라믹(LIPON 등과 같은) 및 다른 세라믹과 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0024] 추가의 구현예에 따르면, 무기 화합물의 입자는 입자 표면에 공유결합으로 분지된 유기 기를 추가로 포함하며, 예를 들어, 상기 기는 가교결합가능한 기(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등을 포함하는 유기 기와 같은), 아릴 기, 알킬렌 옥사이드 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기 및 다른 유기 기로부터 선택된다. 일 구현예에서, 그래프트된 유기 기(grafted organic group)는 스페이서 기를 통해 무기 화합물 입자에 부착된 폴리(알킬렌 옥사이드) 사슬을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 스페이서 기는 실란 또는 할로젠화 실란, 포스포네이트, 카르복실레이트, 카테콜, (메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬렌 또는 폴리알킬렌 기, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, 무기 화합물 입자는 작은 비표면적(예: 80 m^2/g 미만 또는 40 m^2/g 미만)을 갖는다. 다른 구현예에 따르면, 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 2:5 내지 약 4:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 3:2의 범위이다. 또 다른 구현예에서, 무기 화합물 입자는 높은 비표면적(예: 80 m^2/g 이상 또는 120 m^2/g 이상)을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 6:5, 또는 약 1:20 내지 약 6:5, 또는 약 2:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:20 내지 약 1:1, 또는 약 2:5 내지 약 4:5, 또는 약 1:20 내지 약 4:5의 범위이다.
- [0026] 추가적인 구현예에 따르면, 제1 박층의 평균 두께는 약 0.5 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 8 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 7 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 5 μm 이다. 다른 구현예에 따르면, 제2 박층의 평균 두께는 약 50nm 내

지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $2\mu\text{m}$ 이다. 또 다른 구현예에 따르면, 제1 박층 및 제2 박층의 총 평균 두께는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $16\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$ 의 범위내에 있다.

[0027] 다른 구현예에 따르면, 용매화 중합체는, 선택적으로 가교결합가능한 관능 기들(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등)로부터 파생되는 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술파미드), 폴리우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 독립적으로 선택된다.

[0028] 바람직한 구현예에 따르면, 제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함하며, 예를 들어 제1 박층 및 제2 박층은 가소제를 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 가소제는 글리콜 디에테르(예: 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)), 카보네이트 에스테르(예: 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트), 락톤(예: γ -부티로락톤), 아디포니트릴 유형의 액체, 이온성 액체 등으로부터 선택된다.

[0029] 추가의 구현예에 따르면, 제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함한다. 다른 구현예에서, 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), 리튬 테트라키스(트리플루오로아세토)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB) 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0030] 제1 양상의 다른 구현예에 따르면, 전극은 전극 막의 제2 표면과 접촉하는 전류수집기를 추가로 포함한다.

[0031] 제2 양상에 따르면, 본 기술은 음극 및 양극을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것으로, 음극 및 양극 중 적어도 하나는 상기된 바와 같다. 일 구현예에서, 음극은 상기된 바와 같고, 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전자 전도성 물질을 포함하는 양극 물질 막을 포함한다.

[0032] 일 구현예에 따르면, 양극 전기화학적 활성 물질은 금속 포스페이트, 리튬화 금속 포스페이트, 금속 옥사이드 및 리튬화 금속 옥사이드로부터 선택된다. 다른 구현예에서, 양극 전기화학적 활성 물질은 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (여기에서 M' 가 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$ (여기에서 M'' 가 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합(NMC, $x+y+z = 1$ 인 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 와 같은)임), $\text{Li}(\text{NiM}'''\text{O}_2)$ (여기에서 M''' 가 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 원소 셀레늄, 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드, 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트)(PTMA), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi_4), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(NTCDA), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), π -공액화 디카르복실레이트 및 안트라퀴논과 같은) 또는 서로에 대해 양립가능한 경우 이들 물질들 중의 2 이상의 조합이다.

[0033] 다른 구현예에서, 양극 전기화학적 활성 물질은 선택적으로 코팅된 입자(예를 들어, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2 이상의 조합으로)의 형태이다.

[0034] 추가 구현예에서, 양극 물질의 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체 및 이온성 염을 포함하는 제3 박층을 가지며, 제3 박층은 약 $50\mu\text{m}$ 미만, 약 $40\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 미만의 평균 두께를 가지거나, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는

약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가진다. 일 구현예에서, 용매화 중합체는 상기된 바와 같다. 다른 구현예에서, 염은 예를 들어 상기된 바와 같은 리튬 염이다. 다른 구현예에 따르면, 제3 박막은 예를 들어 상기된 바와 같은 가소제를 포함한다.

[0035] 제2 양상의 일 구현예에 따르면, 전기화학적 전지는 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제한다.

[0036] 제2 양상의 대안적인 구현예에 따르면, 전기화학적 전지는 중합체와 리튬 염을 포함하는 고체 전해질 층을 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 전해질 폴리머는 선택적으로 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술폰아미드), 폴리우레탄, 폴리(비닐 알코올), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 선택되고, 용매화 중합체는 선택적으로 가교결합된다.

[0037] 다른 구현예에서, 고체 전해질 층의 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(헨타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB) 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0038] 다른 구현예에 따르면, 고체 전해질은 세라믹을 추가로 포함한다.

[0039] 제3 양상에 따르면, 본 기술은 음극 및 양극을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것으로,

[0040] (a) 음극은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하는 음극 막을 포함하며, 제1 표면은 선택적으로 전처리되고, 상기 음극은 용매화 중합체 층의 무기 화합물 및 선택적으로 이온성 염 및/또는 가소제를 포함하는 제1 박층을 포함하고, 상기 제1박층은 음극 막의 제1 표면에 배치되고 약 $15\mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며, 상기 제1 박층의 "무기 화합물: 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위이고;

[0041] (b) 상기 음극은 용매화 중합체, 이온성 염 및 선택적으로 가소제를 포함하는 제2 박층을 포함하고, 제2 박층은 제1 박층 상에 배치되고 약 $15\mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며, 제1 층의 용매화 중합체는 제2 층의 용매화 중합체와 동일하거나 상이하고; 및/또는

[0042] 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전자 전도성 물질을 포함하는 양극 물질 막을 포함하고, 양극 물질 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체, 이온성 염을 포함하는 제3 박층을 가지며, 제3 박층은 약 $50\mu\text{m}$ 이하의 평균 두께를 가지며;

[0043] 전기화학적 전지는 추가적인 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제한다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 전기화학적 전지는 제2 박층을 포함하며, 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않는다. 다른 구현예에 따르면, 전기화학적 전지는 제3 박층을 포함하며, 제3 박층의 용매화 중합체는 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않는다. 일 예에 따르면, 전기화학적 전지는 제2 박층 및 제3 박층을 포함한다.

[0045] 일 구현예에서, 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합된다. 대안적인 구현예에서, 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는다.

[0046] 일 구현예에 따르면, 음극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(예: 구리, 니켈 등), 탄소 또는 탄소 함유 막(예: 카본지, 자체 지지형 그래핀 등), 또는 전자 전도성 층(예: 집전체 인쇄물(print))을 포함하는 기타 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체이다.

[0047] 다른 구현예에 따르면, 음극 막은 금속 막을 포함하며, 예를 들어 리튬 또는 리튬을 포함하는 합금을 포함한다. 일 구현예에 따르면, 금속 막은 1000 ppm 미만(또는 0.1중량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬을 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 금속 막은 리튬과 리튬 이외의 알칼리 금속(Na , K , Rb 및 Cs 와 같은), 알칼리 토금속(Mg , Ca , Sr 및 Ba 와 같은), 희토류 금속(Sc , Y , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu 와 같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납,

몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)의 합금을 포함하며, 예를 들어, 합금은 적어도 75중량%의 리튬 또는 85중량% 내지 99.9중량%의 리튬을 포함할 수 있다.

[0048] 일 구현예에서, 음극 막은 제1 박층과 접촉하는 제1 표면 상에서 전처리층을 추가로 포함한다. 일 구현예에 따르면, 전처리 층은 실란, 포스포네이트, 붕산염, 유기 염 또는 화합물, 탄소(예: 흑연, 그래핀 등), 무기 염 또는 화합물(예: LiF , Li_3N , Li_3P , LiNO_3 , Li_3PO_4 등), 또는 금속 막의 금속과 다르거나 표면에서 합금을 형성하는 원소(예: 합금과 관련하여 위에서 정의한 원소)의 박층으로부터 선택된 화합물을 포함하고, 상기 전처리층은 5 μm 미만, 또는 3 μm 미만, 또는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만의 평균 두께를 갖는다. 다른 구현예에서, 음극 막의 제1 표면은 스탬핑(stamping)에 의해 전처리된다.

[0049] 다른 구현예에서, 무기 화합물은 입자의 형태(예를 들어, 구상, 봉상, 침상 등)이고, 예를 들어 평균 입자 크기는 1 μm 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 300 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 1 nm 내지 500 nm, 또는 10 nm 내지 500 nm, 또는 50 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm, 또는 1 nm 내지 300 nm, 또는 10 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 300 nm, 또는 100 nm 내지 300 nm, 또는 1 nm 내지 200 nm, 또는 10 nm 내지 200 nm, 또는 50 nm 내지 200 nm, 또는 100 nm 내지 200 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm, 또는 10 nm 내지 100 nm, 또는 25 nm 내지 100 nm, 또는 50 nm 내지 100 nm이다.

[0050] 일 구현예에 따르면, 무기 화합물은 세라믹을 포함한다. 다른 구현예에 따르면, 무기 화합물은 Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{xMgO} \cdot \text{yB}_2\text{O}_3 \cdot \text{zH}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, 금속/탄소 혼합물 (예컨대, Sn+C , Zn+C , $\text{Ni}_2\text{P+C}$), 분자체 및 제올라이트 (예를 들어, 알루미늄실리케이트의, 메조다공성 실리카의), 술피드(sulfide) 세라믹($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 과 같은), 유리 세라믹(LIPON 등과 같은) 및 다른 세라믹과 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0051] 다른 구현예에 따르면, 무기 화합물의 입자는 입자 표면에 공유결합으로 분지된 유기 기를 추가로 포함하며, 예를 들어, 상기 기는 가교결합가능한 기(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등을 포함하는 유기 기와 같은), 아릴 기, 알킬렌 옥사이드 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기 및 다른 유기 기, 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 선택적으로 유기 기와 무기 화합물의 입자 사이에 스페이서 기를 포함한다. 일 구현예에서, 그래프트된 유기 기(grafted organic group)는 스페이서 기를 통해 무기 화합물 입자에 부착된 폴리(알킬렌 옥사이드) 사슬을 포함한다. 예를 들어, 스페이서 기는 실란 또는 할로젠화 실란, 포스포네이트, 카르복실레이트, 카테콜, (메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬렌 또는 폴리알킬렌 기, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0052] 일 구현예에 따르면, 무기 화합물 입자는 작은 비표면적(예: 80 m^2/g 미만 또는 40 m^2/g 미만)을 갖는다. 다른 구현예에 따르면, 제1 박층에서 "무기 화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 2:5 내지 약 4:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 3:2의 범위이다. 다른 구현예에서, 무기 화합물 입자는 높은 비표면적(예: 80 m^2/g 이상 또는 120 m^2/g 이상)을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 제1 박층에서 "무기 화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 6:5, 또는 약 1:20 내지 약 6:5, 또는 약 2:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:20 내지 약 1:1, 또는 약 2:5 내지 약 4:5, 또는 약 1:20 내지 약 4:5의 범위이다.

[0053] 일 구현예에 따르면, 제1 박층의 평균 두께는 약 0.5 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 8 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 7 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 5 μm 이다.

[0054] 다른 구현예에 따르면, 제2 박층의 평균 두께는 약 50nm 내지 약 15 μm , 또는 약 0.1 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 8 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 7 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 50nm 내지 약 5 μm , 또는 약 0.1 μm 내지 약 2 μm 이다.

[0055] 또 다른 구현예에 따르면, 제2 박층이 존재하고, 제1 박층 및 제2 박층의 총 평균 두께는 약 1 μm 내지 약 30 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 25 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 25 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 20 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 16 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 3 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 3 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 4 μm 내지 약 15 μm ,

또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$ 의 범위내에 있다.

[0056] 일 구현예에 따르면, 제3 박층의 평균 두께는 약 $40\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 이다.

[0057] 또 다른 구현예에 따르면, 제2 박층 및 제3 박층이 존재하고, 제1, 제2 및 제3 박층의 총 평균 두께는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$, 또는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 또는 약 $8\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $8\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $9\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$ 의 범위내에 있다.

[0058] 일 구현예에 따르면, 용매화 중합체는, 선택적으로 가교결합가능한 관능 기들(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등)로부터 파생되는 가교결합가능한 단위들을 포함하는, 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술파미드), 폴리우레탄, 폴리(비닐 알코올), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들로부터 독립적으로 선택된다.

[0059] 다른 구현예에 따르면, 제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함하거나, 또는 제1 박층 및 제2 박층은 가소제를 추가로 포함하며, 및/또는 제3 박층은 가소제를 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 가소제는 글리콜 디에테르(예: 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)), 카보네이트 에스테르(예: 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트), 락톤(예: γ -부티로락톤), 아디포니트릴 유형의 액체, 이온성 액체 등으로부터 선택된다.

[0060] 추가의 구현예에 따르면, 제1, 제2, 및 제3 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함하거나, 또는 제1, 제2, 및 제3 박층은 리튬 염을 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO_3), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF_6), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO_3CF_3)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (Li BBB) 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0061] 또 다른 구현예에 따르면, 음극은 음극 막의 제2 표면과 접촉하는 전류수집기를 추가로 포함한다. 일 구현예에서, 양극은 양극 물질 막의 제2 표면과 접촉하는 전류수집기를 추가로 포함한다.

[0062] 일 구현예에 따르면, 양극 전기화학적 활성 물질은 금속 포스페이트, 리튬화 금속 포스페이트, 금속 옥사이드 및 리튬화 금속 옥사이드로부터 선택된다. 다른 구현예에서, 양극 전기화학적 활성 물질은 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (여기에서 M' 가 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}'\text{O}_2$ (여기에서 M' 가 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합(NMC, $x+y+z = 1$ 인 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 와 같은)임), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (여기에서 M''' 가 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 원소 셀레늄, 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질, 유기 캐소드 활물질(폴리이미드, 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트)(PTMA), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi_4), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(NTCDA), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), π -공액화 디카르복실레이트 및 안트라퀴논과 같은) 또는 서로에 대해 양립가능한 경우 이들 물질들 중의 2 이상의 조합이다. 다른 구현예에서, 양극 전기화학적 활성 물질은 선택적으로 코팅된 입자(예컨대, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 가진)의 형태이다.

[0063] 제4 양상에 따르면, 본 기술은 적어도 하나의 상기한 바와 같은 전기화학적 전지를 포함하는 전기화학적 축전기에 관한 것이다. 일 구현예에 따르면, 전기화학적 축전기는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리이다.

[0064]

제5 양상에 따르면, 본 기술은, 휴대용 장치, 전기차 또는 하이브리드 차, 또는 재생가능한 에너지 저장에서, 상기한 바와 같은 전기화학적 축전기의 용도에 관한 것이다. 일 구현예에 따르면, 휴대용 장치는 휴대폰, 카메라, 태블릿 또는 랩톱으로부터 선택된다.

도면의 간단한 설명

[0065]

도 1은 실시예 1(a)에 따라 얻은 Ni_2P 분말(Ni_{12}P_5 상)의 X-선 회절도(a) 및 주사현미경 이미지(b)를 나타낸다.

도 2는 Al_2O_3 (—) 및 Al_2O_3 중합체(---)에 대한 열중량 곡선(a) 및 실시예 1(b)에 따른 중합체 1 + Al_2O_3 세라믹-중합체의 1 μm 박층을 갖는 리튬 스트립(strip)의 사진(b)을 나타낸다.

도 3은 실시예 2(a)에 기재된 중합체 막 A1 내지 A5의 스테인리스 강에 대하여 20℃ 내지 80℃ 사이에서 전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

도 4는 애노드 상의 중합체 + 무기화합물 층 및 (a) 중합체 전해질; (b) 캐소드 상의 중합체 층 및 중합체 전해질; (c) 중합체 + 무기화합물 층 상의 무기 화합물이 없는 제2 층 및 중합체 전해질; (d) 중합체 + 무기화합물 층 상의 무기 화합물이 없는 제2 층(중합체 전해질 없음); (e) 캐소드 상의 중합체 층(중합체 전해질 없음); 및 (f) 캐소드 상의 중합체 층(중합체 전해질 없음)인, 중합체 + 무기 화합물 층 상의 무기 화합물이 없는 제2 층을 포함하는 다양한 전지 구성을 개략적으로 예시한다.

도 5는 실시예 3(a)에 따른 층 B1(i) 내지 B3(i)을 갖는 리튬 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대한 50℃ 및 C/6에서의 정전류 사이클링(C/6에서 20사이클마다 C/12에서 2사이클)의 결과(a) 및 이들 배터리에 대한 사이클링 동안의 용량 저하(capacity drop)(b)를 나타낸다.

도 6은 실시예 3(b)에 따른 층 B1 내지 B3을 갖는 리튬 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대한 50℃ 및 C/6에서의 정전류 사이클링(C/6에서 20사이클마다 C/12에서 2사이클)의 결과(a) 및 이들 배터리에 대한 사이클링 동안의 용량 저하(capacity drop)(b)를 나타낸다.

도 7은 실시예 3(c)(고체 함량 17, 21, 및 24%)에 따른 층 B1 내지 B3을 갖는 리튬 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대한 50℃ 및 C/6에서의 정전류 사이클링(C/6에서 20사이클마다 C/12에서 2사이클)의 결과(a) 및 이들 배터리에 대한 사이클링 동안의 용량 저하(capacity drop)(b)를 나타낸다.

도 8은 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 층을 갖는 리튬(실시예 3(d)에 따른 C1 전지) 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면(scheme)은 C1 전지의 조립을 보여준다.

도 9는 2 또는 4 μm 중합체 층을 갖는 LFP 캐소드 및 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 층을 갖는 리튬(실시예 3(d)에 따른 C2-a 및 C2-b 전지) 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면(scheme)은 C2-a 및 C2-b 전지의 조립을 보여준다.

도 10은 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 층과 중합체 1의 4 μm 제2 층을 갖는 리튬(실시예 3(d)에 따른 C3 전지) 및 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면(scheme)은 C3 전지의 조립을 보여준다.

도 11은 중합체 전해질이 없이 130% Al_2O_3 -중합체를 갖는 중합체 1의 4 μm 층 및 중합체 1의 9 μm 또는 12 μm 제2 층을 갖는 리튬(실시예 3(d)에 따른 C4-a 및 C4-b 전지) 및 미개질 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면은 C4-a 및 C4-b 전지의 조립을 보여준다.

도 12는 중합체 전해질이 없이 130% Al_2O_3 -중합체를 갖는 중합체 1의 4 μm 층을 갖는 리튬 및 5, 8 또는 11 μm 중합체 층을 갖는 LFP 캐소드(실시예 3(d)에 따른 C5-a, C5-b 및 C5-c 전지) 및 미개질 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면은 C5-a, C5-b, 및 C5-c 전지의 조립을 보여준다.

도 13은 중합체 전해질이 없이 4 μm 중합체 층을 갖는 LFP 캐소드외에도 130% Al_2O_3 -중합체를 갖는 중합체 1의 4 μm 층 및 중합체 1의 3 μm 또는 4 μm 제2 층을 갖는 리튬(실시에 3(d)에 따른 C6-a 및 C6-b 전지) 및 미개질 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다. 삽입 도면은 C6-a 및 C6-b 전지의 조립을 보여준다.

도 14는 개질이 없는 리튬(기준) 및 실시에 3(e)에 따른 30% Ni_2P 및 17% 탄소를 포함하는 중합체 1의 5 μm 층을 갖는 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링을 나타낸다.

도 15는 실시에 4에 기재된 바와 같이 2 개의 C7 배터리 및 미개질 리튬(기준)을 이용하여 조립된 2개의 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 정전류 사이클링 동안에 얻은 사이클링 안정성(방전 용량)(a), 평균 전압(b) 및 쿨롱 효율(c)에 대한 데이터를 보여준다.

도 16은 실시에 4에 기재된 바와 같이 3 개의 C8 배터리 및 미개질 리튬(기준)을 이용하여 조립된 2개의 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 정전류 사이클링 동안에 얻은 사이클링 안정성(방전 용량)(a), 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다.

도 17은 실시에 4에 기재된 바와 같이 2 개의 C9 배터리 및 미개질 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/6 내지 1C 범위의 속도의 사이클링 동안에 얻은 사이클링 안정성(a), 및 쿨롱 효율(b)에 대한 데이터를 보여준다.

도 18은 개질이 없는 리튬(기준) 및 실시에 5에 따른 (a) 무기 분자(PCl_3) 및 (b) 금속 박층(Zn)으로 개질된 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3(a) 및 C/6(b)에서 얻은 정전류 사이클링을 보여준다.

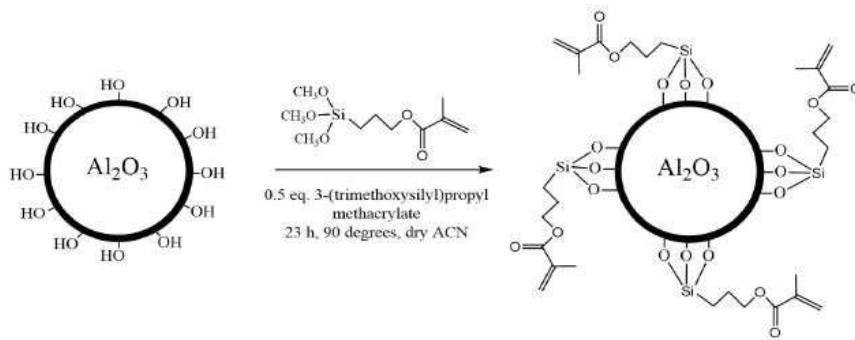
도 19는 실시에 5에 따라 PCl_3 처리(a) 및 PCl_3 처리 후 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체 적층(b)을 받은 처리된 리튬 스트립의 사진을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 여기서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어 및 표현들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 일반적으로 이해될 수 있는 것과 동일한 의미를 가진다. 그럼에도 불구하고, 사용된 일부 용어 및 표현의 정의들이 이하에 제공된다.
- [0067] 용어 "약"이 본 명세서에서 사용되는 경우, 이 용어는 대략적으로, 대략 및 그 부근을 의미한다. 용어 "약"이 숫자값과 연관되어 사용되는 경우, 이는, 예를 들어, 10%의 편차로 숫자값의 명목값의 상하로 숫자값을 변경한다. 이 용어는 또한, 예를 들어, 측정 장치에 특이적인 실험적 오류 또는 값의 반올림을 고려할 수 있다.
- [0068] 값들의 범위가 본원에서 언급되는 경우, 범위의 하한 및 상한들은, 달리 특정되지 않는 한, 항상 정의에 포함된다. 예를 들어, "x 내지 y" 또는 "x에서 y까지"는 달리 특정되지 않는 한, x 및 y 한계들이 포함되는 범위를 의미한다. 예를 들어, 범위 "1 내지 50"은 값 1 및 50들을 포함한다.
- [0069] 본 명세서에서 기술된 화학 구조들은 당해 분야의 관례에 따라 도시된다. 또한, 탄소 원자와 같은 원자가 불완전한 원자기를 포함하는 것으로 나타나는 경우, 원자가가 명시적으로 도시되지 않는 경우에서조차도 원자가가 하나 이상의 수소 원자에 의해 충족되는 것으로 가정될 수 있다.
- [0070] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬"은 선형 또는 분지형 알킬 기들을 포함하여 1 내지 20개의 탄소 원자들을 갖는 포화 탄화수소 기들을 의미한다. 알킬의 비-제한적인 예들에는 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 부틸 기, 펜틸 기, 헥실 기, 헵틸 기, 옥틸 기, 노닐 기, 데실 기, 이소프로필 기, 3차-부틸 기, 2차-부틸 기, 이소부틸 기 등이 포함될 수 있다. 유사하게, "알킬렌" 기는 2개의 다른 기들 사이에 위치되는 알킬 기를 의미한다. 알킬렌 기의 예들에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등이 포함된다. 용어 " C_1 - C_n 알킬" 및 " C_1 - C_n 알킬렌"은 1 내지 "n"의 수의 탄소 원자들을 갖는 알킬 기 또는 알킬렌 기를 의미한다.
- [0071] 따라서, 본 문서는 전극 막의 표면 개질 및 이러한 개질된 전극 막을 포함하는 전극을 기재하고 있다. 보다 구체적으로, 전극 막의 표면은 각각 약 15 μm 이하의 두께를 갖는 적어도 2개의 박층의 스택(stack)에 의해 개질된다.

- [0072] 일 예에 따르면, 이러한 전극 막은, 예를 들어 알칼리 금속(예: 리튬) 또는 주로 알칼리 금속(예: 리튬)을 포함하는 합금을 포함하는 금속 막으로 구성될 수 있다.
- [0073] 다른 예에 따르면, 전극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(예: 구리, 니켈 등), 탄소 또는 탄소 함유 막(예: 카본지, 자체 지지형 그래핀 등), 또는 전자 전도성 층(예: 집전체 인쇄물(print))을 포함하는 기타 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체이다. 이는, 예를 들어 첫 번째 충전 및 방전 사이클 동안에 리튬화될 수 있다. 그러면 이러한 리튬화 과정은 일반적으로 전자 전도성 고체 지지체의 표면이나 그리드용 메쉬의 내부 또는 전처리 층의 내부에서 발생하는데, 두 경우 모두에서 리튬화는 제1 박층과 접촉하는 전자 전도성 고체 지지체의 표면에서 발생한다.
- [0074] 이 경우, 표면 개질은 수지상의 형성에 대해 장벽으로 기능하나 실질적으로 전극 막의 표면과 반응하지 않는 두 개의 일련의 이온-전도성 박막의 적용을 의미하며, 박막의 원소들은 주로 비-반응성이다.
- [0075] 전극 막의 표면은 선택적으로 이온 염 및/또는 가소제를 포함하는 용매화 중합체 중에 무기 화합물을 포함하는 제1 박층을 전극 막의 표면들 중의 하나에 적용시킴으로써 개질된다. 제1 박층은 약 15 μm 또는 그 미만의 평균 두께를 갖는다. 무기 화합물은 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비가 약 1:20 내지 약 20:1의 범위로 제1 박층에 존재한다. 제1 박층에서 용매화 중합체는 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않을 수 있다. 제2 박층은 용매화 중합체, 이온성 염 및 선택적으로 가소제를 포함하고, 제2 박층은 제1 박층 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가진다. 제1 박층의 용매화 중합체는 제2 박층의 용매화 중합체와 동일하거나 또는 상이하다.
- [0076] 무기 화합물은 바람직하게는 입자(예를 들어, 구상, 봉상, 침상 등)의 형태이다. 평균 입자 크기는 바람직하게는 나노크기, 예를 들어, 1 μm 미만, 500 nm 미만, 또는 300 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 1 nm 내지 500 nm, 또는 10 nm 내지 500 nm, 또는 50 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm, 또는 1 nm 내지 300 nm, 또는 10 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 300 nm, 또는 100 nm 내지 300 nm, 또는 1 nm 내지 200 nm, 또는 10 nm 내지 200 nm, 또는 50 nm 내지 200 nm, 또는 100 nm 내지 200 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm, 또는 10 nm 내지 100 nm, 또는 25 nm 내지 100 nm, 또는 50 nm 내지 100 nm이다.
- [0077] 무기 화합물의 비-제한적인 예들에는 Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, 금속/탄소 혼합물($\text{Sn}+\text{C}$, $\text{Zn}+\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$ 와 같은), 분자체 및 제올라이트(예를 들어, 알루미늄실리케이트의, 메조다공성 실리카의 등), 술피드 세라믹($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 과 같은), 유리 세라믹(LIPON 등과 같은) 및 다른 세라믹과 마찬가지로 이들의 조합들과 같은 화합물들이 포함된다.
- [0078] 무기 화합물 입자의 표면은 표면에 공유 그래프트된 유기 기에 의해 개질될 수도 있다. 예를 들어, 그 기는 가교결합성 기(예: 아크릴레이트 작용기(function), 메타크릴레이트 작용기, 비닐 작용기, 글리시딜 작용기, 메르캅토 작용기 등을 포함하는 유기 기), 아릴 기, 알킬렌 옥사이드 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기, 다른 유기 기, 또는 유기 기와 무기 화합물 입자 사이에 스페이서 기를 선택적으로 포함하는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0079] 다른 예에 따르면, 가교결합가능한 기는 실란 또는 할로젠화 실란, 포스포네이트, 카르복실레이트, 카테콜, (메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 알킬렌 또는 폴리알킬렌 기, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 반응식 1은 프로필 메타크릴레이트 기를 포함하는 실란에 대한 그래프팅 방법의 예를 보여준다.

[0080] [반응식 1]



[0081]

[0082] 이러한 예에서, 프로필실란 작용기에 존재하는 메타크릴레이트 기는, 예를 들어 폴리에테르와 같은 중합체 사슬을 형성하기 위해 양립가능한 기(compatible group)와 반응할 수 있다. 이러한 유형의 반응의 예는 아래 반응식 3에 표시되어 있다.

[0083] 몇몇 경우에, 무기 화합물 입자는 작은 비표면적(예: $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만 또는 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만)을 갖는다. 여기서 제1 박층에서의 무기 화합물의 농도는 비교적 높을 수 있다. 예를 들어, 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 2:5 내지 약 4:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 2:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1, 또는 약 4:5 내지 약 3:2의 범위일 수 있다.

[0084] 다른 경우에, 무기 화합물 입자는 높은 비표면적(예: $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상)을 갖는다. 여기서 무기 화합물의 더 큰 다공성은 더 큰 양의 폴리머를 필요로 할 수 있으며, 제1 박층에서 무기 화합물의 농도는 더 낮을 것이다. 예를 들어, 제1 박층에서 "무기화합물 : 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 2:1, 또는 약 2:5 내지 약 6:5, 또는 약 1:20 내지 약 6:5, 또는 약 2:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:20 내지 약 1:1, 또는 약 2:5 내지 약 4:5, 또는 약 1:20 내지 약 4:5의 범위일 수 있다.

[0085] 위에서 기술된 바와 같이, 제1 및 제2 박층의 평균 두께는 전해질층 보다는 오히려 전극 표면의 개질이라 고려될 수 있을 정도이다. 위에서 언급된 바와 같이, 제1 및 제2 박층의 평균 두께는 각각 $15 \mu\text{m}$ 미만이다.

[0086] 예를 들어, 제1 박층에 대하여, 평균 두께는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $7 \mu\text{m}$, 또는 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $5 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0087] 제2 박층에 대하여, 그 평균 두께는 약 50nm 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $8 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $7 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $5 \mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 $5 \mu\text{m}$, 또는 약 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 약 $2 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0088] 예를 들어, 제1 및 제2 박층의 총 평균 두께는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $30 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$, 또는 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $20 \mu\text{m}$, 또는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $16 \mu\text{m}$, 또는 약 $2 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $3 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$, 또는 약 $4 \mu\text{m}$ 내지 약 $15 \mu\text{m}$, 또는 약 $4 \mu\text{m}$ 내지 약 $12 \mu\text{m}$ 범위일 수 있다.

[0089] 제1 및/또는 제2 층 중에 존재하는 폴리머는, 특히 리튬 이온의, 이온 용매화 단위들을 포함하는 폴리머로부터 독립적으로 선택된다. 용매화 중합체의 예들은 선형 또는 분지형 폴리에테르 폴리머(예를 들어, PEO, PPO 또는 EO/PO 코폴리머), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 술폰), 폴리(알킬렌 술파이드), 폴리우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 이들의 코폴리머들을 포함하고, 선택적으로 가교결합가능한 관능기들(아크릴레이트 관능기, 메타크릴레이트 관능기, 비닐 관능기, 글리시딜 관능기, 머캅토 관능기 등과 같은)로부터 파생되는 가교결합가능한 단위들을 포함한다.

[0090] 몇몇 예에 따르면, 제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함한다. 제1 박층과 제2 박층은 각각 가소제를 포함할 수 있다. 몇몇 대안들에서, 제1 박층만 가소제를 추가로 포함한다. 사용되는 가소제는 전기화학적 전지 및 사이클링 조건과 양립성이 있는 것으로 일반적으로 알려진 것들이다. 이들 가소제에는 일반적으로 끓는점이 비교적 높은 유기 액체가 포함된다. 가소제의 비제한적인 예로는 글리콜 디에테르(예: 테트라에

틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME)), 카보네이트 에스테르(예: 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트), 락톤(예: γ -부티로락톤), 아디포니트릴, 이온성 액체 등이 있다.

[0091] 바람직한 예에 따르면, 제1 및 제2 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함하며, 예를 들어 양 층들은 리튬 염을 포함할 수 있다. 리튬 염의 비-제한적인 예들에는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노-이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스(헨타플루오로에틸술포닐)이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 질산리튬(LiNO₃), 염화리튬(LiCl), 브롬화리튬(LiBr), 불화리튬(LiF), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF₆), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트(LiSO₃CF₃)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 Li[PF₃(CF₂CF₃)₃](LiFAP), 리튬 테트라키스(트리플루오로아세트옥시)보레이트 Li[B(OCOCF₃)₄](LiTFAB) 및/또는 리튬 비스(1,2-벤젠디올라토(2-)-0,0')보레이트 Li[B(C₆O₂)₂](LBBB), 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함된다.

[0092] 위에서 언급된 바와 같이, 전극 막은, 선택적으로 전류수집기 상에, 금속 막, 바람직하게는 리튬 막 또는 리튬을 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 따라서, 금속 막이 리튬 막인 경우, 리튬 막은 1000 ppm 미만(또는 0.1중량% 미만)의 불순물을 포함하는 리튬으로 조성된다. 대안으로, 리튬 합금은 적어도 75중량%의 리튬 또는 85중량% 내지 99.9중량%의 리튬을 포함할 수 있다. 따라서 합금은 리튬 이외의 알칼리 금속(Na, K, Rb 및 Cs와 같은), 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr 및 Ba와 같은), 희토류 금속(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu와 같은), 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 몰리브덴, 철, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄(예를 들어, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge)으로부터 선택되는 원소를 포함할 수 있다.

[0093] 전극 막은 또한 제1 박층과 접촉하는 제1 표면 상에서 전처리층을 추가로 포함한다. 예를 들어, 전처리 층은 실란, 포스포네이트, 붕산염, 유기 염 또는 화합물, 탄소(예: 흑연, 그래핀 등), 무기 염 또는 화합물(예: LiF, Li₃N, Li₃P, LiNO₃, Li₃PO₄ 등)으로부터 선택된 화합물, 또는 전극 막의 금속과 다르거나 표면에서 합금을 형성하는 원소(예: 합금과 관련하여 위에서 정의한 원소)의 박층을 포함하고, 상기 전처리층의 평균 두께는 1 μ m 미만, 또는 500 nm 미만, 또는 200 nm 미만, 또는 100 nm 미만, 또는 50 nm 미만이다. 전처리층은 일반적으로, 공지된 과정을 사용하여 전극 막의 제1 표면을 유기 또는 무기 화합물과 접촉시킴으로써 생성된다. 예를 들어, 리튬 막을 PCl₃와 접촉시키면 일반적으로 Li₃P 및/또는 Li₃PO₄가 생성된다. 마찬가지로, 예를 들어 위에서 정의된 원소들로부터 선택된, 전극막의 금속과 다른 금속 원소의 분말 또는 매우 얇은 막을 적용하면 합금 박층을 생성할 수 있다.

[0094] 예를 들어, 제1 박막을 추가하기 전에 전극 막 상에 전처리층을 형성한다. 또한, 전극 막의 표면은 제1 박층이 적용되기 전에 예를 들어 스탬핑에 의해 처리될 수도 있다.

[0095] 다른 예에서, 전극은 전극 막의 제2 표면과 접촉하는 전류수집기를 포함한다.

[0096] 본 표면 개질된 전극을 포함하는 전기화학적 전지도 고려된다. 예를 들어, 이러한 전기화학 전지는 음극 및 양극을 포함하며, 이때 음극 및 양극 중 적어도 하나는 본원에 정의된 바와 같고, 예를 들어 도 4(c), 도 4(d) 및 도 4(f)에 예시된 것일 수 있다. 바람직한 예에 따르면, 음극은 여기서 정의된 바와 같고, 상기된 바와 같은 전극 막을 포함하며; 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전기적으로 전도성인 물질을 포함하는 양극 물질의 막을 포함한다.

[0097] 예를 들어, 양극 전기화학적 활성 물질은 금속 포스페이트, 리튬화 금속 포스페이트, 금속 옥사이드 및 리튬화 금속 옥사이드로부터 선택될 수 있으나, 또한 원소 황, 원소 셀레늄 또는 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질과 같은 다른 물질들로부터 선택될 수 있다. 양극 전기화학적 활성 물질의 예들에는 LiM'PO₄(여기에서 M'가 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합임), LiV₃O₈, V₂O₅F, LiV₂O₅, LiMn₂O₄, LiM'O₂(여기에서 M''가 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합(NMC, x+y+z = 1인 LiM_xCo_yNi_zO₂와 같은)임), Li(NiM''')O₂(여기에서 M'''가 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 또는 이들의 조합임), 원소 황, 원소 셀레늄, 원소 요오드, 불화철(III), 불화구리(II), 요오드화리튬, 탄소-기반 활물질, 폴리이미드, 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일 메타크릴레이트)(PTMA), 테트라-리튬 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실레이트(PTCLi₄), 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물(NTCDA), 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(PTCDA), π -공액

화 디카르복실레이트 및 안트라퀴논과 같은 유기 캐소드 활물질 또는 서로에 대해 그리고 음극, 예를 들어, 리튬 전극에 대해 양립가능한 경우 이들 물질들 중의 2 이상의 조합이 포함된다. 양극 전기화학적 활성 물질은 바람직하게는 선택적으로, 예를 들어, 폴리머, 세라믹, 탄소 또는 이들 중 2 이상의 조합으로 코팅될 수 있는 입자의 형태이다.

[0098] 전극 물질 중에 포함될 수 있는 전기적으로 전도성인 물질의 예들에는 카본 블랙(Ketjen™, Denka™, Shawinigan, 아세틸렌 블랙 등과 같은), 흑연, 그래핀, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유(탄소 나노섬유, 기상 성장 탄소 섬유(VGCF) 등을 포함), 유기 전구체(예를 들어, 입자 상의 코팅으로서)의 탄화에 의해 획득되는 비-분말성 탄소 또는 이들 중 적어도 2의 조합이 포함된다.

[0099] 전극 물질 바인더의 비-제한적인 예들에는 박층과 관련하여 위에서 기술되거나 아래의 전해질을 위한 폴리머 바인더가 포함되나, 또한 SBR(스티렌-부타디엔 러버), NBR(아크릴로니트릴 부타디엔 러버), HNBR(수소화 NBR), CHR(에피클로로히드린 러버) 및 ACM(아크릴레이트 러버)과 같은 러버 형태의 바인더 또는 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌)와 같은 불화 폴리머 바인더 및 이들의 조합들이 포함된다. 러버 형태의 바인더와 같은 일부 바인더들은 또한 CMC(카르복시메틸 셀룰로오스)와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[0100] 리튬 염 또는 세라믹 또는 유리 형태의 무기 입자 또는 다른 양립가능한 활물질(예를 들어, 황)과 같은 다른 첨가제들이 또한 전극 물질 중에 존재할 수 있다.

[0101] 일 예에 따르면, 양극 물질의 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체(예를 들어 상기한 바와 같은), 이온성 염(예를 들어 상기한 바와 같은)을 포함하는 제3 박층을 가지며, 제3 박층은 약 50 μm 미만, 약 40 μm 미만, 또는 약 30 μm 미만, 또는 약 15 μm 미만의 평균 두께를 가지거나, 또는 약 0.5 μm 내지 약 50 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 50 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 40 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 15 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 12 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 8 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 7 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 5 μm 의 평균 두께를 가진다. 제3 박막은 또한 예를 들어 상기된 바와 같은 가소제를 포함할 수 있다.

[0102] 양극 물질은 전류수집기(예를 들어, 알루미늄, 구리) 상에 적용될 수 있다. 일 예에 따르면, 전류수집기는 탄소-코팅 알루미늄으로 만들어진다.

[0103] 일 예에 따르면, 전기화학적 전지는 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제하며, 예를 들어 15 μm 초과 또는 20 μm 이상의 두께를 갖는 전해질층을 제외한다. 전지는 또한 임의의 다른 유형의 전해질, 예를 들어 분리막을 함유하는 액체 또는 젤을 포함하지 않는 것으로 이해된다.

[0104] 대안적으로, 전기화학적 전지는 폴리머 및 리튬 염을 포함하는 고체 전해질 층을 추가로 포함한다. 예를 들어, 전해질로부터의 중합체는 선형 또는 분지형 폴리에테르 중합체(예: PEO, PPO, 또는 EO/PO 공중합체, 선택적으로 가교결합 단위를 포함함), 폴리(디메틸실록산), 폴리(알킬렌 카보네이트), 폴리(알킬렌 설펜), 폴리(알킬렌 설파이드), 폴리우레탄, 폴리(비닐 알코올), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 및 이들의 공중합체로부터 선택될 수 있으며, 용매화 중합체는 선택적으로 가교 결합된다. 리튬 염은 박층과 관련하여 위에서 정의한 바와 같을 수 있다. 고체 전해질은 세라믹을 추가로 포함할 수 있다.

[0105] 대안적인 구현예에 따르면, 본 발명은 또한 음극 및 양극을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것으로, 상기 음극은 음극 막을 포함하고, 양극은 양극 전기화학적 활성 물질, 선택적으로 바인더, 및 선택적으로 전자 전도성 물질을 포함하는 양극 물질 막을 포함하며,

[0106] (a) 음극 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하고, 제1 표면은 선택적으로 전처리되고, 상기 음극은 용매화 중합체 층의 무기 화합물 및 선택적으로 이온성 염 및/또는 가소제를 포함하는 제1 박층을 포함하고, 상기 제1 박층은 음극 막의 제1 표면에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가지며, 상기 제1 박층의 "무기 화합물: 용매화 중합체"의 중량비는 약 1:20 내지 약 20:1의 범위이고;

[0107] (b) 상기 음극은 용매화 중합체, 이온성 염 및 선택적으로 가소제를 포함하는 제2 박층을 포함하고, 제2 박층은 제1 박층 상에 배치되고 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가지며, 제1 층의 용매화 중합체는 제2 층의 용매화 중합체와 동일하거나 상이하고; 및/또는

[0108] 양극 물질 막은 제1 표면 및 제2 표면을 포함하며, 제1 표면은 음극을 향하고, 용매화 중합체, 이온성 염을 포함하는 제3 박층을 가지며, 제3 박층은 약 50 μm 이하, 또는 약 15 μm 이하의 평균 두께를 가지며;

[0109] 전기화학적 전지는 추가적인 고체 중합체 전해질 층의 존재를 배제한다. 전기화학적 전지는 또한 다른 유형의

추가 전해질을 배제함으로써, 예를 들어 분리막에 함침된 액체 또는 겔 타입 전해질의 사용을 배제한다. 이러한 전지의 예는 도 4(d), 도 4(e) 및 도 4(f)에 예시되어 있다.

- [0110] 일 예에 따르면, 전기화학적 전지는 제2 박층을 포함한다. 다른 예에서, 전기화학적 전지는 제3 박층을 포함한다. 또 다른 예에서, 전기화학적 전지는 제2 박층 및 제3 박층을 포함한다.
- [0111] 각 박층의 용매화 중합체는 독립적으로 여기서 정의된 바와 같고, 독립적으로 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않는다. 일 예에 따르면, 제1, 제2 및 제3 박층 중 적어도 하나의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는다. 일 예에 따르면, 제1 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는다. 다른 예에 따르면, 제2 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는다. 각각의 제1, 제2 및 제3 박층의 용매화 중합체는 가교결합되지 않는다. 또는, 제3 층의 중합체는 가교결합되고, 제1 및 제2 박층은 가교결합되지 않는다. 대안적으로, 각각의 제1, 제2 및 제3 박층의 용매화 중합체는 가교결합될 수 있다.
- [0112] 상기 전극 막에서, 본 전기화학적 전지의 음극 막은, 예를 들어 금속 호일 또는 그리드(예: 구리, 니켈 등), 탄소 또는 탄소 함유 막(예: 카본지, 자체 지지형 그래핀 등), 또는 전자 전도성 층(예: 집전체 인쇄물(print))을 포함하는 기타 고체 지지체(중합체, 유리 등)를 포함하는 집전체일 수 있다.
- [0113] 제1 박층의 무기 물질은 상기한 바와 같고, 상기된 바와 동일한 중량비로 포함될 수 있다.
- [0114] 제1 박층의 평균 두께는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0115] 제2 박층의 평균 두께는 약 50nm 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 50nm 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $2\mu\text{m}$ 이다.
- [0116] 사실상, 제2 박층이 존재할 때, 제1 박층 및 제2 박층의 총 평균 두께는 바람직하게는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $16\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $4\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있다.
- [0117] 제3 박층의 평균 두께는 약 $40\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 미만, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$ 이다.
- [0118] 제2 박층 및 제3 박층이 존재하는 경우, 존재하는 층은 약간 큰 두께를 가질 수 있다. 제2 박층 및 제3 박층이 모두 존재하는 경우, 이들은 더 얇을 것이고, 제1, 제2 및 제3 박층의 총 평균 두께는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$, 또는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 또는 약 $8\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $8\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $12\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$, 또는 약 $9\mu\text{m}$ 내지 약 $15\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있을 수 있다.
- [0119] 몇몇 예에 따르면, 제1 박층과 제2 박층 중 적어도 하나는 가소제를 추가로 포함하며, 바람직하게는 제1 박층 및 제2 박층이 가소제를 추가로 포함한다. 또한, 제3 박층은 가소제를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 가소제는 상기된 바와 같다. 유사하게, 제1, 제2, 및 제3 박층 중 적어도 하나는 리튬 염을 추가로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 세 개의 층들 중 각각이 포함할 수 있다. 또한, 리튬 염은 상기된 바와 같다.
- [0120] 또한, 음극은 음극 막의 제2 표면과 접촉하는 집전체를 추가로 포함할 수 있다. 유사하게, 양극은 양극 막의 제2 표면과 접촉하는 집전체를 추가로 포함할 수 있다. 또한 양극 물질은 이전의 전기화학적 전지를 참조하여 정의될 수 있다.
- [0121] 본 발명은 적어도 하나의 상기한 바와 같은 전기화학적 전지를 포함하는 전기화학적 축전기에 관한 것이다. 예를 들어, 전기화학적 축전기는 리튬 또는 리튬-이온 배터리이다.
- [0122] 다른 양상에 따르면, 본 발명의 전기화학적 축전기는 휴대용 장치, 예를 들어 휴대폰, 카메라, 태블릿 또는 랩

톱, 전기차 또는 하이브리드 차, 또는 재생가능한 에너지 저장에 사용하기 위해 의도된다.

- [0123] 또한, 본 문서는 본원에 기술된 바와 같은 표면 개질된 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (i) 염 및/또는 가소제를 선택적으로 포함하는 용매에서 무기 화합물과 용매화 중합체를 혼합하는 단계; (ii) 단계 (i)에서 얻은 혼합물을 전극 표면 위에 도포하는(spreading) 단계; (iii) 용매를 제거하여 제1 박층을 얻는 단계; (iv) 가소제를 선택적으로 포함하는 용매에서 용매화 중합체 및 염을 혼합하는 단계; (v) 단계 (iv)에서 얻은 혼합물을 단계 (iii)에서 얻은 제1 박층 위에 도포하는 단계; 및 (vi) 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0124] 단계 (i) 및/또는 (iv)가 가교제를 추가로 포함하는 경우, 방법은 단계 (iii) 및/또는 (vi) 전, 후 또는 동안에 (예를 들어 이온적으로, 열적으로 또는 조사에 의해) 중합체를 가교하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0125] 전극이 리튬과 같은 금속 막인 경우, 단계 (ii), (iii), (v) 및/또는 (vi)들은 바람직하게는 진공 하에서 또는 아르곤과 같은 비활성 가스로 채워질 수 있는 무수 챔버 중에서 수행된다.
- [0126] 대안적으로, 폴리머가 가교결합가능하고 가교결합하기 이전에 충분히 액체인 경우, 방법은 용매의 존재를 배제할 수 있고 단계 (iii) 및/또는 (vi)을 피할 수 있다.
- [0127] 혼합 단계는 본 기술의 분야에서 사용되는 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 이러한 방법에는 플래너터리 믹서, 볼 믹서, 디스크 믹서, 초음파 믹서(예: 소노토로드 믹서), 균질화기(예: 회전자-고정자 균질화기) 등이 포함될 수 있다.
- [0128] 전개는 통상적인 방법들에 의해, 예를 들어, 혼합물로 코팅된 압연 롤러와 같은 롤러(롤-투-롤 처리법을 포함하여), 닥터 블레이드에 의해, 분무 코팅, 원심분리, 인쇄 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0129] 사용되는 유기 용매는 전극 막에 대해 비-반응성인, 예를 들어 전극 막이 리튬 금속을 포함할 때 리튬과 비-반응성인, 임의의 용매일 수 있다. 예들에는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 헵탄, 톨루엔 또는 이들의 조합이 포함된다.

[0130] 실시예

- [0131] 하기의 비-제한적인 예들은 예시적인 구현예들이며 본 발명의 범주를 추가로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예들은 첨부된 도면들을 참조하여 보다 잘 이해될 것이다.
- [0132] 달리 명시하지 않는 한, 본원에서 사용되는 성분량, 제조 조건, 농도, 특성 등을 표현하는 숫자는 각 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 해석되어야 한다. 적어도, 각각의 수치 매개변수는 보고된 유효 숫자의 수를 고려하고 일반적인 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다. 따라서, 달리 명시하지 않는 한, 본원에 언급된 수치 매개변수는 추구하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 그럼에도 불구하고, 가장 광범위한 실현을 정의하는 매개변수는 근사치이지만, 하기의 실시예에 제시된 수치 값은 최대한 정확하게 보고된다. 그러나, 모든 수치에는 실험, 측정, 통계 분석 등의 변화로 인해 발생하는 특정 오차 범위가 본질적으로 포함되어 있다.

[0133] 실시예 1 - 세라믹의 합성 및 특성 규명

[0134] (a) Ni_2P 합성 및 특성 규명

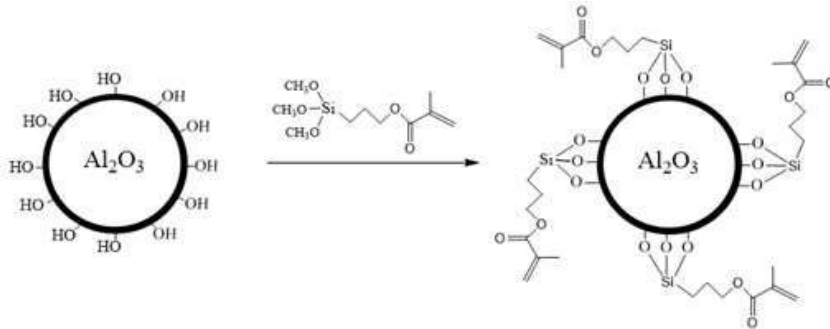
- [0135] Ni_2P 나노입자는 진공 램프("Schlenk 라인")를 사용하여 액체 경로로 합성되지만, 예를 들어 오토클레이브를 사용하여 가압 용매열(solvothermal) 조건 하에서 다른 알려진 방법으로 합성할 수도 있다.
- [0136] 0.9962 g의 $Ni(acac)_2$ 및 20 mL의 1-옥타데센을 자석 교반 막대가 있는 250 mL 3구 플라스크에 첨가한다. 그 혼합물을 부드럽게 교반(500RPM)하고 혼합물의 온도를 120°C로 올린다. 이어서, 이 온도에서 반응 혼합물을 진공 하에 30분 동안 교반하여 휘발성 불순물 및 미량의 물을 제거한다. 그런 다음, 시스템을 아르곤으로 퍼지하고 액체 상태로 최소 5분 동안 버블링한다. 다음으로, 트리-n-옥틸포스핀 8 mL를 주사기를 사용하여 격막을 통해 도입한다. 이어서, 혼합물을 320°C로 가열하고 20시간 동안 반응시킨다.
- [0137] 이어서, 혼합물을 실온으로 서서히 냉각시키고 작은 25 mL 원심분리 튜브에서 10,000 RPM으로 30분 동안 원심분리한다. 계면활성제가 없기 때문에 분말의 회수가 더욱 용이하다. 밝은 갈색의 상층액을 제거하고, 분말을 에탄올에 재분산시키고 얻어지는 흑색 액체를 다시 원심분리한다. 이 단계를 세 번 더 반복한다. 거의 90%의 수율로 흑색 분말이 얻어진다.
- [0138] 도 1(a)는 얻어진 물질 분말의 X-선 회절도를 보여준다. 얻어진 피크는 비교적 넓고 강하지 않아 Ni_2P 입자의

나노미터 크기가 확인된다. 실제로는 Ni_{12}P_5 상(phase)인 단 하나의 상만이 얻어졌다. 도 1(b)는 Ni_{12}P_5 분말의 주사 현미경 이미지를 보여준다. 직경이 약 20 nm인 작은 구형 입자로 구성된 단일상을 명확하게 확인할 수 있다.

[0139] (b) 개질된 Al_2O_3 (Al_2O_3 -중합체)의 합성 및 특성 규명

세라믹 표면에 중합체를 부착하는 작업은 두 단계로 이루어진다. 입증을 위해, Al_2O_3 분말(침상형, $\sim 164 \text{ m}^2/\text{g}$)을 사용하였다. 먼저, Al_2O_3 입자의 표면에 대하여 실란화 반응을 진행하여 가교결합성 기를 부착시킨다. 하기 반응식 2는 이러한 첫 번째 표면 개질 단계를 보여준다.

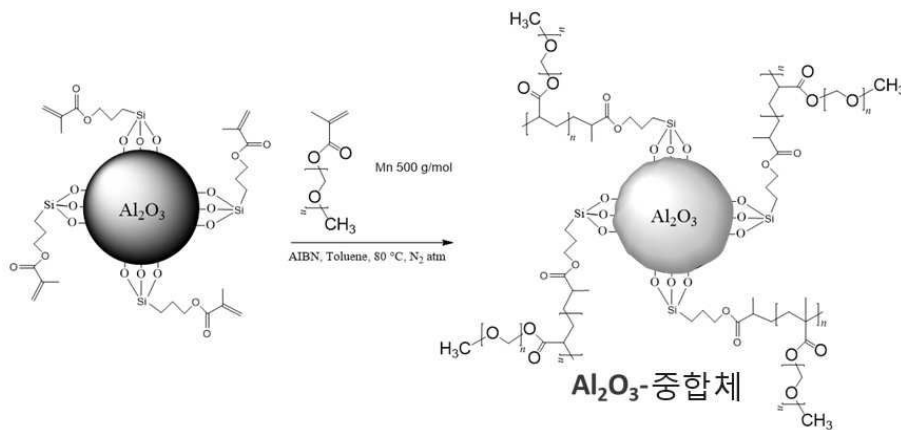
[반응식 2]



약 10g의 Al_2O_3 분말을 초음파 막대를 사용하여 100 mL의 톨루엔에 분산시킨다. 그 혼합물을 공기 냉각기(air condenser)가 장착된 250 mL 유리 둥근 바닥 플라스크에 붓는다. 혼합물을 계속 교반하고 시스템을 10분 동안 질소로 퍼지한다. 다음으로, 약 1 g의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트를 첨가하고, 그 액체를 90℃에서 17시간 동안 유지한다. 액체가 실온으로 돌아오면, 250 mL 원심분리 튜브를 이용하여 원심분리(5000RPM, 20분)한다. 얻어지는 분말을 원심분리를 통해 아세톤으로 3회 세척한 후, 진공 하에 140℃에서 24시간 이상 동안 건조시킨다.

두 번째 단계는 Al_2O_3 입자의 표면 상의 폴리에틸렌 글리콜 단위를 중합하는 것으로 구성된다. 하기 반응식 3은 반응 프로토콜을 보여준다.

[반응식 3]



앞서 준비한 개질 분말을 동일한 분산방법을 이용하여 톨루엔에 다시 분산시킨다. 액체 내로 질소를 버블링하여 미량의 산소를 제거한다. 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트($\text{Mn}=500\text{g/mol}$)를 알루미늄 대비 15중량%의 비율로 첨가한 후, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.5중량%를 첨가한다.

어셈블리에는 공기 냉각기가 장착되어 있으며, 반응 전반에 걸쳐 질소의 흐름을 유지한다. 온도는 17시간 동안 80℃로 설정한다. 액체가 실온으로 돌아오면 250 mL 원심분리 튜브를 사용하여 원심분리(5000 RPM, 20분)한다. 얻어지는 분말을 원심분리를 통해 아세톤으로 3회 세척한 후, 진공 하에 120℃에서 24시간 이상 동안 건조시킨

다. 이 분말을 Al_2O_3 -중합체라고 한다.

[0149] 도 2(a)는 Al_2O_3 (-) 및 Al_2O_3 -중합체(---) 분말에 대한 열중량 곡선을 보여준다. 개질된 분말에 대한 200℃와 600℃ 사이의 연속적인 질량 손실은 최종 복합체에 약 10%의 중합체가 있음을 의미한다. 도 2(b)는 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체로 구성된 잉크를 사용하여 리튬 스트립에 형성된 코팅(1 μm 박층)의 한 예를 보여준다. 중합체 1은 가교결합성 기를 포함하는 미국특허 6,903,174 호에 기재된 중합체를 의미한다.

[0150] 실시예 2 - 전극 표면 개질용 잉크의 제제화

[0151] (a) 중합체 잉크(무기 화합물 없음)

[0152] i. 중합체 잉크 A1 내지 A5(무기화합물 없음) 및 전도도 테스트

[0153] 리튬 적층물(deposit)의 이온 전도도를 높이기 위해, 가소제인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEGDME)를 사용한다. 중합체 1을 리튬염(LiTFSI)과 0:Li = 20:1의 몰비로 혼합하고 다양한 양의 TEGDME(8 내지 40중량% 범위의 중합체 1)과 혼합하여 표 1에 도시된 비율에 따라 잉크를 제조했다. 또한, 가교제인 Irgacure-651™를 중합체 1의 중량을 기준으로 0.5 중량%로 첨가하였다.

[0154] 코팅 테이블 상에서 50 μm 두께의 스테인리스강 스트립에 닥터 블레이드를 사용하여 도포를 수행했다. 스트립을 5분 동안 흡후드(fume hood)에 방치한 후 자외선(UV) 램프가 장착된 질소 흐름 하의 박스에 삽입했다. 5분간의 질소 퍼지 후, 막을 UV 광 하에서 2분간 가교결합시켰다.

[0155] 그런 다음, 이들 막을 버튼형 전지로 조립하고 20 내지 80℃의 다양한 온도에서 전도도를 측정한다. 도 3은 스테인리스강 위에 적층된(deposited) 다양한 막 A1 내지 A5에 대해 서로 다른 온도에서 기록된 전도도 측정값을 보여준다. 중합체 1이 있고 TEGDME가 없는 막 A1과 비교하면, 단지 8% TEGDME를 첨가한 후에 거의 10배 더 높은 전도도가 얻어진다. 50℃에서, 40% TEGDME를 갖는 막 A5의 경우 1.02×10^{-3} S/cm의 매우 양호한 이온 전도도가 얻어졌다. 40% 액체(TEGDME)가 있음에도 불구하고 막의 기계적 강도도 매우 양호하다.

[0156] ii. 중합체 잉크 A6(캐소드 코팅용)

[0157] Thinky형 플래너터리 믹서와 양립가능한 플라스틱 용기에, 0:Li 몰비가 20:1이 되도록 조정된 양의 LiTFSI 염과 함께 적당량의 중합체 1을 도입한다. 무수 용매인 테트라히드로푸란(THF)을 충분한 양으로 첨가하여 혼합 후 18.5% 고체 용액(중합체 + 염)을 얻는다. 그 용액을 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 3분 동안 혼합한다. 이 혼합 단계를 7회 반복한다.

[0158] iii. 중합체 잉크 A7(캐소드 코팅용)

[0159] Thinky형 플래너터리 믹서와 양립가능한 플라스틱 용기에, 0:Li 몰비가 25:1이 되도록 조정된 양의 LiTFSI 염과 함께 적당량의 중합체 1을 도입한다. 중합체 중량의 40%에 해당하는 양의 가소제(TEGDME)를 첨가한다. 두 번째 무수 용매인 테트라하이드로푸란(THF)을 충분한 양으로 첨가하여 혼합 후 21% 고체(중합체 + 염 + TEGDME) 용액을 얻는다. 이 계산에서는, TEGDME가 고체에 포함된다. 마지막으로, 가교제로 Irgacure™를 중합체 대비 0.5중량%로 첨가한다. 용액을 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 10분 동안 3회 혼합한다.

[0160] iv. 가소제가 있는 중합체 잉크 A8(제2 층 코팅용)

[0161] 리튬 상에 코팅을 위하여, 세라믹 입자의 혼합, 적층된 층의 접착력 및 양호한 전도도를 촉진하기 위해 중합체-무기 화합물 막 및 중합체 막의 경우 약간 더 높은 농도인 44%의 TEGDME를 선택하였다.

[0162] 세라믹을 포함하지 않는 제2 리튬 코팅의 경우, 중합체 용액은 다음과 같이 준비한다. Thinky형 플래너터리 믹서와 양립가능한 플라스틱 용기에 0:Li 몰비가 20:1이 되도록 하는 양의 LiTFSI 염과 함께 적당량의 중합체 1을 도입한다. 다음으로, 중합체 대비 44 중량%의 TEGDME를 첨가하고 전부(everything)를 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 3분간 혼합한다. THF는 충분한 양으로 첨가하여 혼합 후 18.1% 고체(중합체 + 염)의 용액을 얻는다. 용액을 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 3분 동안 혼합한다. 이 혼합 단계는 6회 반복한다.

[0163] v. 중합체 잉크 A9(제2 층 스프레이 도포용)

[0164] 유리병에 정확한 양의 중합체 2를 첨가한다. 중합체 2는 미국 특허 제 6,903,174호에 상세히 설명되어 있지만 가교결합성 기를 함유하지 않는 중합체를 의미한다. 일정량의 LiTFSI 염을 첨가하여 0:Li 몰비가 20:1이 되도록 한다. 염화된(salted) 중합체의 매우 묽은 용액을 얻기 위해 THF 용매를 첨가한다. 일반적으로, 4%의 고체를 포

합하는 용액이 얻어진다(염 + 중합체). 용액을 손으로 간단히 혼합하여 빠르게 균질화한다.

표 1

중합체 잉크 및 막의 구성

잉크/막 (% 고체)	중합체 (%) ^a	가소제 (%) ^a	리튬 염 (O:Li 몰비)	가교제 (%) ^a
A1	중합체 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A2(8%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (8%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A3(18%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (18%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A4(26%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (26%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A5(40%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A6(18.5%)	중합체 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-
A7(21%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (25:1)	Irgacure-651 ^{MC} (0.5%)
A8(18.1%)	중합체 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)	-
A9(4%)	중합체 2 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-

a. 퍼센티지는 중합체 1의 중량에 대한 중량으로 표시된다.

(b) 중합체-무기 화합물 잉크 B1 내지 B5(애노드 코팅용)

i. 과정 1 (Al_2O_3 -중합체 세라믹을 포함하는 B1 내지 B3):

Thinky형 플래너터리 믹서와 양립가능한 플라스틱 용기에, O:Li 몰비가 20:1이 되도록 조정된 양의 LiTFSI 염과 함께 적당량의 중합체 1을 도입한다. 다음으로, 중합체 대비 44 중량%의 TEGDME를 첨가하고 전부를 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 3분간 혼합한다. 2분 동안 방치한 후, 중합체 중량의 56% 내지 130%의 비율에 해당하는 양의 Al_2O_3 -중합체 세라믹을 첨가하고 전부를 2000 RPM에서 3분 동안 다시 혼합한다. 이 혼합 단계는 4회 반복한다. 균질하고 응집체가 없는 얻어지는 잉크를 무수 THF로 희석하여 17% 고체(중합체 + 염 + 세라믹)를 포함하는 용액을 얻는다. 이 용액을 2000 RPM에서 3분 동안 2회 혼합한다.

잉크 B1 내지 B3의 조성(용매 제외)은 표 2에 기술된다. 몇몇 실험에서는, IrgacureTM(중합체 대비 0.5중량%)도 가교제로서 첨가하였다. 이들 조성물은 B1(i) 내지 B3(i)로 지정될 수 있으며, 여기서 (i)는 IrgacureTM의 추가 존재를 나타낸다.

ii. 과정 2 (금속/탄소 혼합물을 갖는 B4):

나노미터 크기의 Sn 또는 Zn 금속 입자와 금속 인화물인 Ni_2P 를 사용하여 추가의 테스트를 수행했다. 직경이 약 75 nm이고 비표면적이 약 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 구형 입자를 갖는 카본 블랙을 사용했다. 플라스틱 용기에, 적당량의 중합체 1을 O:Li 몰비가 20:1이 되도록 하기에 충분한 양의 LiTFSI 염과 함께 도입한다. 다음으로, 중합체 대비 44 중량%의 TEGDME를 첨가하고 전부를 균일한 액체가 얻어질 때까지 디스크 믹서(Ultra-Turrax® 타입)를 사용하여 1000 RPM으로 2분간 혼합한다. 그런 다음, 중합체 대비 30 내지 90 중량%의 양의 Sn, Zn 또는 Ni_2P (실시예 1(a)에 따라 제조된 $Ni_{12}P_5$ 상(phase)의)를 플라스틱 용기에 도입한다. 다음으로, 탄소를 10 내지 20중량% 첨가한다. 전체 내용물을 디스크 믹서를 사용하여 2500 RPM으로 8분간 혼합한다. THF를 첨가하여 혼합 후 17% 고체(중

합체 + 염 + 탄소 + 금속)를 갖는 용액을 얻는다. 마지막으로, THF를 도입한 후, 용액을 디스크 믹서를 사용하여 2500 RPM으로 2분간 마지막으로 한번 혼합한다.

[0173] 표 2에 도시된 잉크 B4는 Ni_2P 와 탄소의 혼합물을 포함하는 잉크의 예이다.

[0174] *iii. 과정 3(Al_2O_3 를 포함하는 B5-a 및 B5-b):*

[0175] 플라스틱 용기에서, 일정량의 미개질 알루미나(체질되지 않은 유형 AKPG15)를 소노트로드(50% 전력)를 사용하여 4분간(잉크 B5-a) 또는 IKA 유형 회전자-고정자 균질화기를 사용하여 최대 전력으로 10분간(잉크 B5-b) THF와 혼합한다. 한편, 중합체 용액을 준비한다. 이는 알루미나와 동일한 중량의 중합체 1을 함유하고, LiTFSI 염을 첨가하여 O:Li 몰비가 20:1이 되도록 한다. 가교제를 첨가하지 않고 중합체 중량의 100%에 해당하는 질량의 가소제(TEGDME)를 첨가한다. 중합체 용액을 플래너터리 믹서에서 2000 RPM으로 3회 10분 동안 혼합한다. 마지막으로, 용액을 세라믹과 THF 용매가 들어 있는 플라스틱 용기에 붓는다. 최종 용액은 약 21%의 고체(중합체 + 염 + 세라믹 + TEGDME)를 함유한다. 이를 리튬 상에 코팅하기 전에 원뿔형 튜브에서 마지막으로 한 번 볼텍싱한다.

표 2

[0176] 중합체 잉크 및 막의 구성

잉크/막	무기 화합물 (%) ^a	탄소 (%)	중합체 (%) ^a	가소제 (%) ^a	Li 염 (O:Li 몰비)
B1	Al_2O_3 -중합체 (56%)	-	중합체 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B2	Al_2O_3 -중합체 (87%)	-	중합체 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B3	Al_2O_3 -중합체 (130%)	-	중합체 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B4	Ni_2P (30%)	Denka ^{MC} 17%	중합체 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B5-a ^b	Al_2O_3 (100%)	-	중합체 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)
B5-b ^b	Al_2O_3 (100%)	-	중합체 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)

[0177] a. 퍼센티지는 중합체 1의 중량에 대한 중량으로 표시된다.

[0178] b. 혼합 방법에서 B5-a와 B5-b 사이의 변화(실시예 2(b)(iii) 참조)

[0179] 실시예 3 - 표면 개질된 전극 및 전기화학적 특성

[0180] 연구된 전지 구성(본 발명에 따른 전지 구성 및 비교예로서 전지 구성)의 예는 도 4(a) 내지 도 4(f)에 도시되어 있다. 도 4(a) 내지 도 4(c)의 전지는 중합체 전해질을 갖는 반면, 도 4(d) 내지 도 4(f)의 전지는 중합체 전해질이 없다. 사용된 모든 리튬은 중합체(중합체 1 + Al_2O_3 -중합체로 표시됨)에 함유된 무기 화합물의 제1 박층을 적어도 포함한다. 도 4(c), 도 4(d) 및 도 4(f)의 전지는 제1 층의 표면에 도포된, 세라믹이 없는 중합체 1의 제2 층을 포함한다. 도 4(b), 도 4(e) 및 도 4(f)의 전지는 캐소드 표면에서, 리튬염을 포함하지만 가소제가 없는 중합체 1의 층을 포함한다.

[0181] (a) 개질된 전극(가교결합이 있는 하나의 층)(도 4(a) 유형의 전지)

[0182] 코인형 전지는, LFP 캐소드 (8 mg/cm^2 , 조성: 약 73:1:19:7 비율의 탄소 코팅된 LFP: 카본 블랙: 중합체 1: LiTFSI), 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체의 층이 있는 리튬, 및 알릴 에테르형 작용기를 갖는 분지형 폴리에틸렌 옥사이드를 기반으로 하는 자체 지지형 전해질 막(두께 $25 \mu\text{m}$)(이하 SPE라고 함)을 이용하여 조립했다. 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체 잉크 B1(i), B2(i) 및 B3(i)를 준비했다(실시예 2(b) 및 표 2 참조). 이 실시예에서는, 리튬 위에 적층된 막을 가교시켰다(0.5 중량% IrgacureTM을 사용하여).

- [0183] 이러한 잉크를 사용한 코팅은 코팅 테이블 상에서 닥터 블레이드를 사용하여 10 mm/s의 속도로 리튬 표면에 대하여 수행하였다. 리튬을 흡후드에 5분간 방치한 후, 50℃ 오븐에 5분간 방치하여 잔류 THF를 증발시켰다. 그런 다음, 막을 UV 램프가 장착된 질소 흐름 하의 박스에 넣는다. 5분간의 질소 퍼지 후, 막을 UV 광 하에서 2분간 가교시킨다. 건조 및 가교 후 적층물(deposit) 두께는 약 4 μm 이다.
- [0184] 일반적인 조립체는 도 4(a)에 예시된 바와 같다(잉크 B1(i) 내지 B3(i)에 따라 Al_2O_3 -중합체의 함량이 다름). 따라서, 조립체는 서로 다른 중합체-개질된 세라믹 함량을 갖는 층이 코팅된 3개의 리튬을 이용하여 제조된다. 도 5(a)는 다양한 배터리 및 기준 배터리(개질이 없는 LFP 캐소드 및 리튬 애노드 및 자체 지지형 중합체 전해질)에 대해 50℃ 및 C/6에서 수행된 정전류 사이클링을 보여준다. 도 5(b)는 동일한 배터리에 대한 사이클링 동안의 용량 저하를 보여준다. 리튬당 2개의 배터리를 사이클링하며 사이클링은 비교적 재현 가능하다. 기준 배터리에 대한 사이클링과 비교하여, 중합체 + 세라믹 층이 있는 배터리에 대한 사이클링은 더 높은 방전 용량을 나타낸다. 세라믹의 양이 많을수록, 용량이 높고 사이클링이 더욱 안정적이다.
- [0185] (b) 개질된 전극(가교결합이 없는 하나의 층)(도 4(a) 유형의 전지)
- [0186] 가교제를 첨가하지 않고 이전(위 실시예 3(a)의 것)과 동일한 적층(잉크 B1, B2 및 B3)을 리튬에 대해 수행했지만, 이 경우에는 가교가 없었다. 전기화학적 성능(도 6 참조)의 측면에서 결론은 유사하다. 중합체 층 구성에 세라믹이 많이 포함되어 있을수록, 방전 용량이 더 높고(도 6(a)) 사이클이 진행됨에 따라 사이클링이 더욱 안정적이다(도 6(b)). 따라서, 리튬 상에 코팅하는 하기의 실시예에서는, 세라믹의 비율을 130%로 설정했다. 또한, 하기 실시예에서의 중합체 층은 가교하지 않았다. 130% 초과에서는, 이러한 세라믹을 이용하면, "세라믹 내 중합체" 유형 층에 가까워짐에 따라 층이 기계적 특성을 잃기 시작한다. 따라서, 리튬 상에 중합체 층을 이중 적층(dual deposition)하는 것을 포함하는 코팅 테스트도 수행하였다.
- [0187] (c) 개질된 전극(가교결합이 없는 하나의 층)(도 4(a) 유형의 전지)
- [0188] Al_2O_3 -중합체 함량을 130%로 고정하고(실시예 3(b)에 따른 잉크 B3) 잉크의 고체 비율을 잉크에 첨가된 THF 용매의 양에 따라 17 내지 24%로 변경하면서 추가의 코팅 테스트를 수행했다. 50℃ 및 C/6에서 얻은 해당 정전류 사이클링은 도 7(a)에 도시되고, 사이클링 안정성은 도 7(b)에 도시되어 있다. 고체의 비율이 높을수록 방전 용량이 더 좋은 것으로 보인다. 21%와 24% 사이에는 거의 차이가 없다. 용량 손실(도 7(b))은 개질된 리튬 각각에 대해 매우 유사하며, 용량 유지(capacity retention)는 잉크 조성의 고체 함량이 21%일 때 약간 더 좋다. 그러나, 잉크 내 세라믹의 분산을 더 좋게 하기 위해서는, 약 17%의 고체 함량을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 하기 실시예(개질된 Al_2O_3 , Sn + 탄소, Zn + 탄소와 같은 다양한 충전제를 갖는 리튬 상의 제1 층)의 경우 다양한 세라믹을 이용한 경우의 고체 함량은 약 17%로 설정된다.
- [0189] (d) 도 4(a) 내지 도 4(f)의 대표적인 전지 및 비교 사이클링(C/3에서)
- [0190] 도 4(a) 내지 도 4(f)의 표현에 해당하는 전지를 하기 표 3에 기재된 성분을 이용하여 제조하였다.

표 3

- [0191] 전지의 구성(성분 순서)^a

전지	애노드	복합층	중합체 층	중합체 전해질	중합체 층	캐소드 ^b
C1	리튬	B3 (4 μm)	-	SPE (25 μm)	-	LFP
C2-a	리튬	B3 (4 μm)	-	SPE (25 μm)	A6 (2 μm)	LFP
C2-b	리튬	B3 (4 μm)	-	SPE (25 μm)	A6 (4 μm)	LFP
C3	리튬	B3 (4 μm)	A8 (4 μm)	SPE (25 μm)	-	LFP
C4-a	리튬	B3 (4 μm)	A8 (9 μm)	-	-	LFP
C4-b	리튬	B3 (4 μm)	A8 (12 μm)	-	-	LFP
C5-a	리튬	B3 (4 μm)	-	-	A6 (5 μm)	LFP
C5-b	리튬	B3 (4 μm)	-	-	A6 (8 μm)	LFP
C5-c	리튬	B3 (4 μm)	-	-	A6 (11 μm)	LFP
C6-a	리튬	B3 (4 μm)	A8 (3 μm)	-	A6 (4 μm)	LFP
C6-b	리튬	B3 (4 μm)	A8 (4 μm)	-	A6 (4 μm)	LFP

- [0192] a. “-”는 성분이 없음을 나타내며, 층 A6, A8 및 B3은 실시예 2에 정의되어 있다.
- [0193] b. LFP 캐소드의 조성은 실시예 3(a)에 정의되어 있다.
- [0194] 도 8은 미개질 리튬(기준) 및 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 층을 갖는 리튬(전지 C1)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)을 보여준다. 중합체 막은 가교하지 않았다. 3개의 기준 전지와 비교하여, 개질된 리튬을 사용한 2개의 C1 전지는 더 나은 재현성을 가지며 처음 2 사이클 동안 점진적인 용량 증가를 나타내지 않는다. 개질된 리튬을 사용한 전지의 경우 방전 용량도 약간 더 높다. 또한, 세라믹 층을 포함하는 리튬을 이용하여 조립된 전지의 경우 두 번째 사이클로부터 더 나은 쿨롱 효율(~99%)이 얻어지는 반면, 기준 전지의 경우 약 91 내지 92% 쿨롱 효율이 얻어진다.
- [0195] 도 9는 리튬 및 미개질 LFP 캐소드를 이용하여 조립된 배터리(기준) 및 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 층을 갖는 리튬 및 2 또는 4 μm 중합체 층을 갖는 LFP 캐소드(각각 C2-a 및 C2-b 전지)를 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)을 보여준다. 중합체 막은 가교하지 않았다. 리튬-개질된 전지 조립체의 구성은 도 9(b)에 삽입도로써 도시되어 있다. C1 전지 조립체와 비교하여, 도 9의 전지(기준은 제외)의 경우에는 중합체 박층이 있는 LFP 캐소드가 사용되었다. LFP 캐소드에 이 중합체 층을 추가하면 전체 전지 저항이 감소했는데, 이는 캐소드 표면에 4 및 2 μm 층을 적층했을 때 각각 약 112 및 115 mAh/g의 방전 용량이 달성되었기 때문이다. 캐소드에 이 층을 추가하지 않은 경우, 방전 용량은 약 100 mAh/g이었다(도 8(a) 참조). 다시 한번, 4 μm 중합체 층을 갖는 캐소드로 사이클링된 두 개의 전지가 나타낸 바와 같이, 리튬과 캐소드 모두에 중합체 층을 사용하면 재현성이 매우 좋다. 또한, 쿨롱 효율은 개질된 캐소드와 애노드를 포함하는 전지의 경우에 더 좋다. 기준 전지의 경우 쿨롱 효율이 62 내지 66%인 것과 비교하여, 2 또는 4 μm 중합체 층으로 개질된 캐소드를 사용하는 경우 첫 번째 사이클에서 약 77%의 쿨롱 효율이 얻어진다. 이 실험은, 전극(애노드와 캐소드) 표면 상의 중합체 박층이 자체 지지형 중합체 전해질과 더 잘 결합할 수 있어 계면 저항을 감소시킨다는 것을 입증한다.
- [0196] 위에서 언급한 바와 같이, 리튬 표면에 적층된 중합체 층에서 세라믹의 양은 130%로 설정되었는데, 그 이유는 이 양을 초과하면 층의 기계적 특성뿐만 아니라 접착력(adhesion)도 떨어지기 때문이다. 따라서, 애노드와 중합체 전해질 사이의 계면 저항을 감소시키기 위해 세라믹을 포함하지 않고 중합체, 염 및 TEGDME만을 포함하는 제2 접착층을 제1 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체 층의 표면에 적층하였다. 중합체 막은 가교하지 않았다. 도 10은 미개질 리튬(기준) 및 130% Al_2O_3 -중합체를 포함하는 중합체 1의 4 μm 제1 층 및 중합체 1의 4 μm 제2 층을 갖는 리튬(전지 C3)을 이용하여 조립한 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)을 보여준다. 삽입된 이미지(도 10(b))는 리튬 표면에 적층된 두 층을 더 잘 보여준다. 자체 지지형 중합체 전해질과 애노드 사이의 계면의 개선이 명확하게 나타나는데, 121 mAh/g의 초기 방전 용량이 달성된 반면, 리튬 상에 Al_2O_3 -중합체 층만이 적층된 경우 C1 전지의 경우에는 약 100 mAh/g이 얻어졌기 때문이다(도 8(a)의 사이클링 참조). 그러나, 점진적인 용량 손실이 관찰되었다. 이 경우 층은 최적일 아닐 수도 있다. 쿨롱 효율은 두 중합체 층을 모두 포함하는 리튬으로 사이클링된 C3 전지의 경우 첫 번째 사이클에서 80%에 도달한다(기준 전지의 경우 62 내지 66%).
- [0197] 리튬 표면에 제2 접착층을 갖는 것의 적절성을 확보하기 위해, 자체 지지형 전해질을 추가하지 않고 특정 전지 조립체를 사용했다. 도 11(b)의 삽입 도면은 테스트된 조립체를 보여준다. TEGDME를 포함하는 중합체 1의 제2 층은 리튬 표면에 9 및 12 μm 의 비교적 높은 두께로 적층하였다(각각 표 3의 C4-a 및 C4-b 전지). 도 11은 개질이 없는 리튬(기준)을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리 및 C4-a 및 C4-b 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)을 보여준다. 중합체 막은 가교하지 않았다. 자체 지지형 중합체 전해질을 제거하면 용량 차이가 상당히 배터리에서 저항 및 인터페이스 문제가 많이 발생한다. 첫 번째 사이클의 방전 용량은 기준 배터리의 경우 85 내지 90 mAh/g인 것과 비교하여 중합체 전해질이 없는 배터리의 경우 약 145 내지 149 mAh/g이다. 그러나, 이 경우, 표면 결합이 있는 캐소드와 리튬 표면에 적층된 중합체 1의 제2 층 사이의 계면은 최적일 아니다. 실제로, 방전 용량의 작은 변화(도 11(a))가 관찰될 수 있지만, 주로 대표적인 인터페이스 문제인 쿨롱 효율의 더 중요한 변화(도 11(b))가 관찰된다. 이 단계에서, 전기화학적 결과는 더 두꺼운 제2 중합체 층(12 μm 대 9 μm)을 사용하는 경우 더 안정적인 것으로 보이지만, 결정적인 요인은 이 중합체 층 표면과 캐소드 표면 사이의 계면의 최적화이다.

- [0198] 애노드 상의 중합체 층과 캐소드 표면 사이의 계면이 최적이지 아니며 이 계면이 쿨롱 효율의 변화에 영향을 미치는지를 확인하기 위해, TEGDME가 없는 중합체 1의 층을 캐소드 표면에 적층했다. 도 12(b)에 삽입된 도면은 테스트된 조립체를 보여준다. 5, 8 및 11 μm 의 세 가지 서로 다른 중합체 층 두께가 사용되었다(각각 표 3의 C5-a, C5-b, 및 C5-c 전지). 이러한 전지의 경우 리튬 표면에 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체로 이루어진 하나의 층만이 있다는 점에 유의해야 한다. 중합체 막은 가교되지 않았다. 도 12는 이들 배터리 및 비교용 기준 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링(a) 및 쿨롱 효율(b)을 보여준다. 전기화학적 결과는 주목할만 하다: 세 개의 전지는 이의 사이클링에 사실상 차이가 없을 정도로 재현성이 있다(도 12(a)). 초기 방전 비용량은 약 145 mAh/g이다. 용량의 점진적인 저하가 관찰되지만, 사이클링이 진행됨에 따라 안정화되는 것으로 보인다. 첫 번째 사이클에서는 99%에 가까운 쿨롱 효율이 달성되는데, 이는 기준 전지의 경우의 62 내지 66%보다 훨씬 좋은 것이다. 캐소드 적층물의 두께(5, 8 또는 11 μm)는 테스트된 조건 하에서 전기화학적 사이클링에 영향을 미치지 않는다는 점에 유의하는 것이 중요하다.
- [0199] 마지막으로, 사이클링 안정성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보이므로 캐소드 상 중합체 층 두께를 감소시켜서 마지막 일련의 테스트를 수행했다. 또한, 캐소드와 리튬 애노드 사이의 응집력(cohesion)을 촉진하기 위해 3 또는 4 μm 의 중합체 1 + TEGDME의 제2 층을 리튬 위에 적층했다(각각 표 3에서 C6-a 및 C6-b 전지). 중합체 막은 가교되지 않았다. 이들 전지의 구성은 도 13(b)의 삽입도에 도시된 바와 같다. 이들 배터리 및 기준 배터리에 대해 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링 및 쿨롱 효율은 도 13(a) 및 도 13(b)에 도시되어 있다. 사이클링은 도 12에서 얻은 것과 매우 유사하며, 이는 자체 지지형 중합체 전해질을 피하기 위해 캐소드와 애노드의 표면에 직접 박층을 적층하는 것의 유용성을 완벽하게 입증한다. 또한, 이러한 전지 구성에서 리튬은 리튬의 안정화를 가능하게 하는 Al_2O_3 -중합체가 풍부한 층을 보유한다.
- [0200] (e) 개질된 전극(가교결합이 없는 하나의 층)(도 4(a) 유형의 전지)
- [0201] 실시예 2(b)(iii)의 과정 2에서 위에서 언급한 바와 같이, Al_2O_3 -중합체와 다른 무기 화합물의 로딩(loading)도 사용되었다. 캐소드에서 리튬 애노드까지 리튬을 도금하는 과정에서 Li-M 합금을 형성할 목적으로 탄소/금속(M) 혼합물을 테스트했다. 탄소는 중합체 층에서의 전자 전도에도 사용된다. 예를 들어, 니켈 인화물인 Ni_2P 뿐만 아니라 두 가지 금속(즉, Sn 및 Zn)도 테스트하였다. 오직 한 가지 유형의 탄소만을 테스트하였지만 다른 유형도 사용할 수 있다. 도 14는 개질이 없는 리튬(기준) 및 30% Ni_2P 및 17% 탄소를 포함하는 중합체 1의 5 μm 층(표 2의 B4 층)을 갖는 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대하여 50℃ 및 C/3에서 얻은 정전류 사이클링을 보여준다. 중합체 막은 가교되지 않았다. 이것은 첫 번째 결과이지만 개념이 작동한다는 것을 확인시켜준다. 기준 배터리에 비해 초기 용량이 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나, 사이클링이 진행됨에 따라 용량이 점진적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 유형의 층은 도 4(d) 내지 도 4(f)에 도시된 것과 같은 전지 구성, 특히 Al_2O_3 -중합체가 본 탄소/금속 혼합물로 대체될 수 있는 도시된 C6(a 또는 b) 전지에 해당하는 도 4(f)의 전지 구성에서 이점을 얻을 수 있다.
- [0202] **실시예 4 - 분무 도포된 제2 층을 갖는 표면 개질된 전극 및 전기화학적 특성**
- [0203] 도 4(f)에 도시된 바와 같은 구성의 본 발명에 따른 다른 전지. 그러나, 중합체에 포함된 무기 화합물로 이루어진 제1 박층은 중합체 1과 미개질 알루미늄(Al_2O_3)로 구성된다. 리튬 위의 제2 박층은 매우 얇은 층으로 분무 도포되며 중합체 1이 아닌 중합체 2를 포함하고 가소제를 포함하지 않는다. 또한, 전지는 캐소드 표면에서, 리튬 염 및 가소제를 포함하지만 가소제가 없는 상이한 두께의 중합체 1의 층을 포함한다. 병렬로 테스트할 수 있도록 여러 개의 배터리를 각각 준비했다.
- [0204] (a) 전지 C7 내지 C9의 제작
- [0205] 전지 C7의 경우 과정은 다음과 같다:
- [0206] 캐소드: 실시예 2에서 제조된 잉크 A7을 실시예 3(a)에 기재된 바와 같이 LFP 캐소드의 표면에 닥터 블레이드로 도포하여 가교 후 두께가 40 μm 가 되도록 하였다. 일단 코팅되면, 캐소드를 흡후드에 5분 동안 방치한 다음, 질소 하의 밀폐 박스에 5분 동안 방치하고, 이어서 UV 광 하에서 10분 동안 가교시킨다.
- [0207] 애노드 (제1 층): 실시예 2에서 얻은 잉크 B5-a를 리튬막의 표면에 닥터 블레이드로 도포한다. 그 코팅을 흡후드에서 5분 동안 건조시킨 후, 다음 단계 전에 오븐에서 50℃에서 5분 동안 건조시킨다. 건조 적층물의 두께는 약 8 내지 9 μm 이다.

[0208] 애노드 (제2 층): 실시예 2에서 제조된 잉크 A9에 대해 얻은 용액을 흡후드 하에서 약 30 cm의 거리에서 60 psi의 아르곤 압력으로 리튬 상의 제1 층의 표면에 분무하고 Li의 표면 위를 두 번 통과시킨다. 마지막으로, 개질된 리튬 호일을 50℃의 흡후드에서 5분간 건조시킨다. 얻어지는 층은 매우 얇지만(1 μm 에 가까움) 정확하게 측정할 수는 없었다.

[0209] 그런 다음, 캐소드 상의 중합체의 자유 표면을 애노드 상의 제2 층의 중합체 표면에 도포한다. 얻어지는 다층 소재를 압착하면 이 소재로부터 파우치형 배터리가 형성된다.

[0210] 전지 C8은 전지 C7과 마찬가지로 캐소드 상에 40 μm 가 아닌 30 μm 층을 도포함으로써 제조된다. 또한, 잉크 B5-a는 잉크 B5-b로 대체되어 약 7 내지 8 μm 의 층 두께가 얻어진다.

[0211] 전지 C9는 전지 C7과 동일한 방식으로 제조되는데, 여기서 캐소드 상의 층은 40 μm 가 아닌 20 μm 이다.

표 4

[0212] 전지의 구성(성분 순서)^a

전지	애노드	복합층	중합체 층(애노드)	중합체 층(캐소드)	캐소드 ^b
C7	리튬	B5-a (8-9 μm)	A9 ^c	A7 (40 μm)	LFP
C8	리튬	B5-b (7-8 μm)	A9 ^c	A7 (30 μm)	LFP
C9	리튬	B5-a (8-9 μm)	A9 ^c	A7 (20 μm)	LFP

[0213] a. 층 A7, A9 및 B5(a 및 b)의 구성은 실시예 2에 정의되어 있다.

[0214] b. LFP 캐소드의 구성은 실시예 3(a)에 정의되어 있다.

[0215] c. 초박층(두께는 측정되지 않음)

[0216] (b) 전지 C7 내지 C9에 대한 전기화학적 결과

[0217] 도 15 내지 도 17은 개질이 없는 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 전지(기준)와 비교하여 전지 C7 내지 C9의 사이클링 동안에 얻은 전기화학적 결과를 보여준다.

[0218] 도 15(a)는 전지 C7이 기준 전지보다 사이클링 동안에 더욱 안정적이라는 것을 보여준다. 이러한 측면은 도 15(c)에서 훨씬 더 명백히 확인되는데, 기준 전지의 경우 20번째 사이클 부근에서 쿨롱 효율의 현저한 저하가 관찰되는 반면, C7 전지의 경우 안정적으로 유지된다. 또한, 도 15(b)는 기준 전지에 비해 C7 전지의 평균 전압이 더 높다는 것을 보여준다.

[0219] 도 16(a) 및 도 16(b)는 C8 전지에 대한 사이클링 안정성 및 쿨롱 효율 결과가 C7 전지에 대해 얻은 결과와 비교적 유사하다는 것을 보여준다.

[0220] 도 17은 사이클링 속도 C/6, C/4, C/3, C/2 및 1C 각각에서 5사이클 동안 C9 전지의 경우에 얻은 용량 속도 결과를 보여준다. 특히 사이클링 속도가 증가함에 따라 기준 전지와 비교하여 C9 전지의 경우에 더 큰 안정성이 관찰될 수 있다.

[0221] 실시예 5 - 개질된 표면을 갖는 전처리된 전극 및 전기화학적 특성

[0222] 또한, 금속 전극막(이 경우 리튬)의 표면에 대한 유기, 무기 또는 금속 전처리를 수행하여 전처리 층을 형성할 수도 있으며, 이는 부동태화(passivation) 층의 형성, 화합물, 유기 또는 무기염, 또는 전극막의 것과 다른 금속과의 합금의 형성 또는 적층으로 이루어질 수 있다.

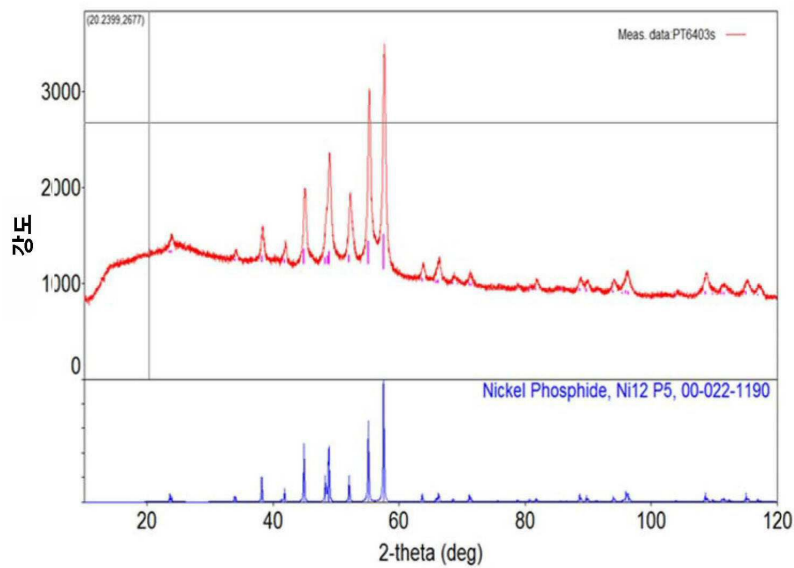
[0223] 중합체 1 + Al₂O₃-중합체 층(잉크 B3)의 적층의 예는 전처리된 다양한 리튬 막에 대해 수행하였다. 도 18은 개질이 없는 리튬(기준) 및 (a) 무기 분자(PCl₃) 및 (b) 금속 박층(Zn)으로 전처리된 리튬을 이용하여 조립된 LFP/중합체 전해질/Li 배터리에 대해 50℃ 및 C/3(a) 및 C/6(b)에서 얻은 정전류 사이클링을 보여준다. 이들 리튬은 사이클링을 안정화하는데 도움이 될 수 있음을 보여주었다. 목표는 중합체 + 무기 화합물 층과 아마도 제2 층을 이용하여 누적 효과를 제공하는 것이다. 따라서, 리튬 표면을 부동태화하고 그 표면에서의 리튬 확산을 증가시

키기 위한 1차 전처리 후, 항-덴드라이트(anti-dendrite) 중합체를 적층하여 고체 전해질(중합체 또는 세라믹 유형)과 접착할 수 있도록 하는 것이 권장된다. 도 19는 PCl_3 처리(a) 및 PCl_3 처리 후 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체 적층(b)을 받은 리튬 스트립의 사진을 보여준다. 제1 PCl_3 적층물은 매우 균일하며 밝은 갈색을 나타낸다(도 19(a) 참조). 이러한 제1 적층물의 무결성 및 품질은 도 19(b)에 나타난 바와 같이 중합체 1 + Al_2O_3 -중합체 층의 적층에 의해 영향을 받지 않는다.

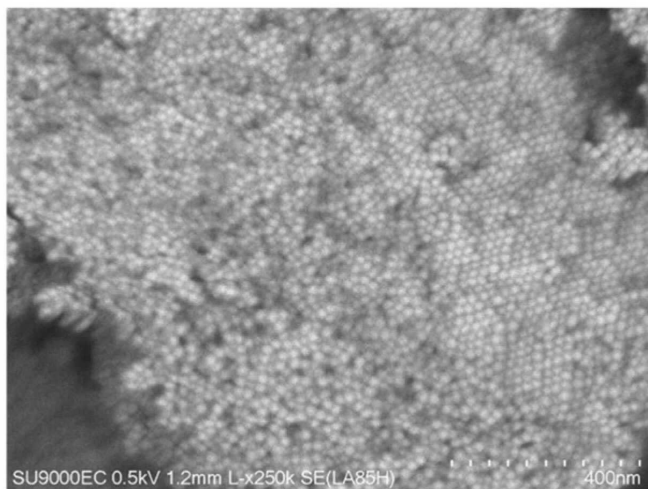
[0224] 상기된 실시예에는 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이 여러 변형들이 이루어질 수 있다. 여기서 언급된 참조문헌들, 특허 문헌들, 과학 관련 문헌들은 모든 목적을 위하여 그 전체가 참조로서 여기에 통합된다.

도면

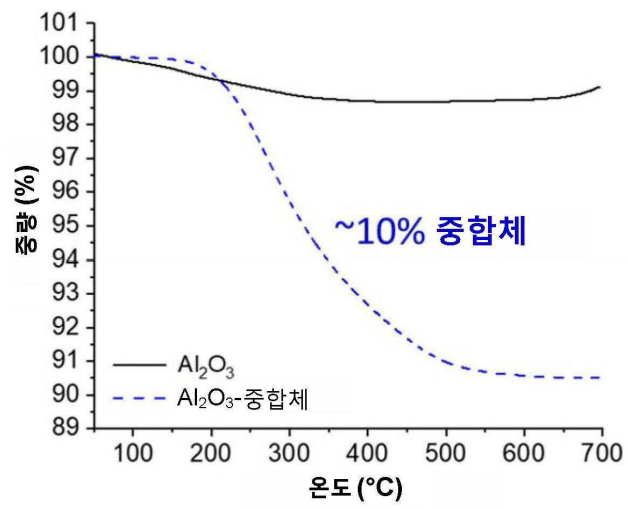
도면1a



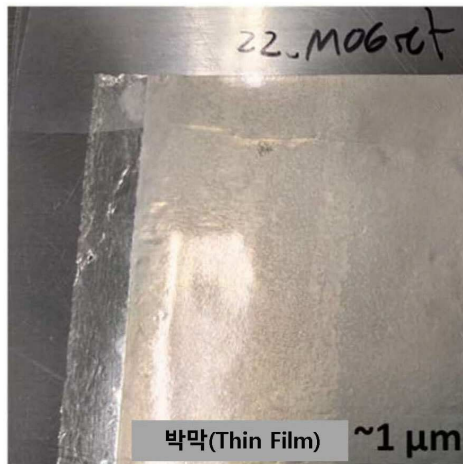
도면1b



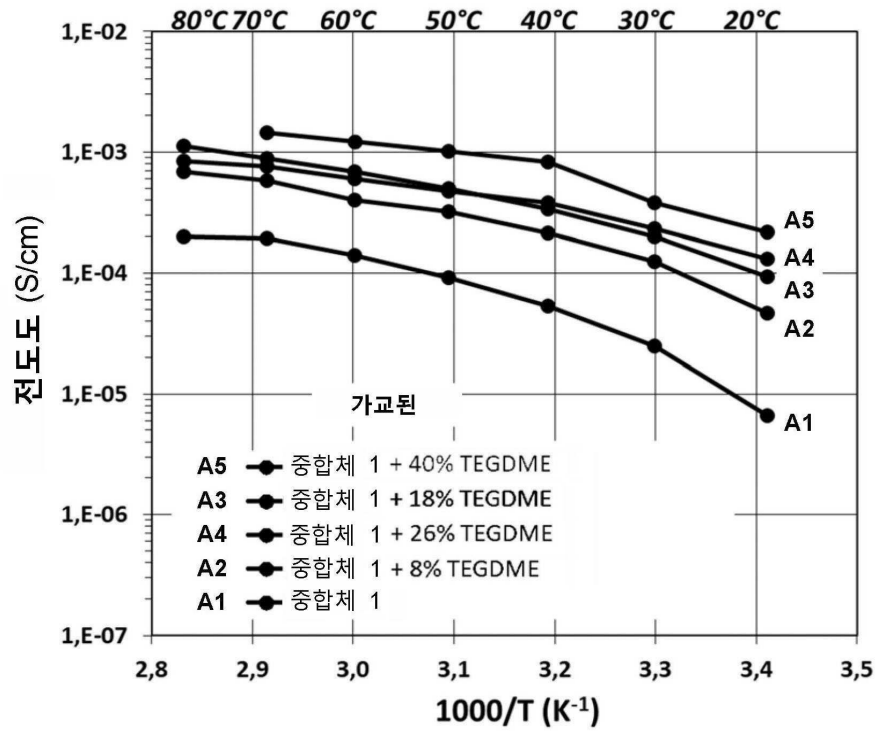
도면2a



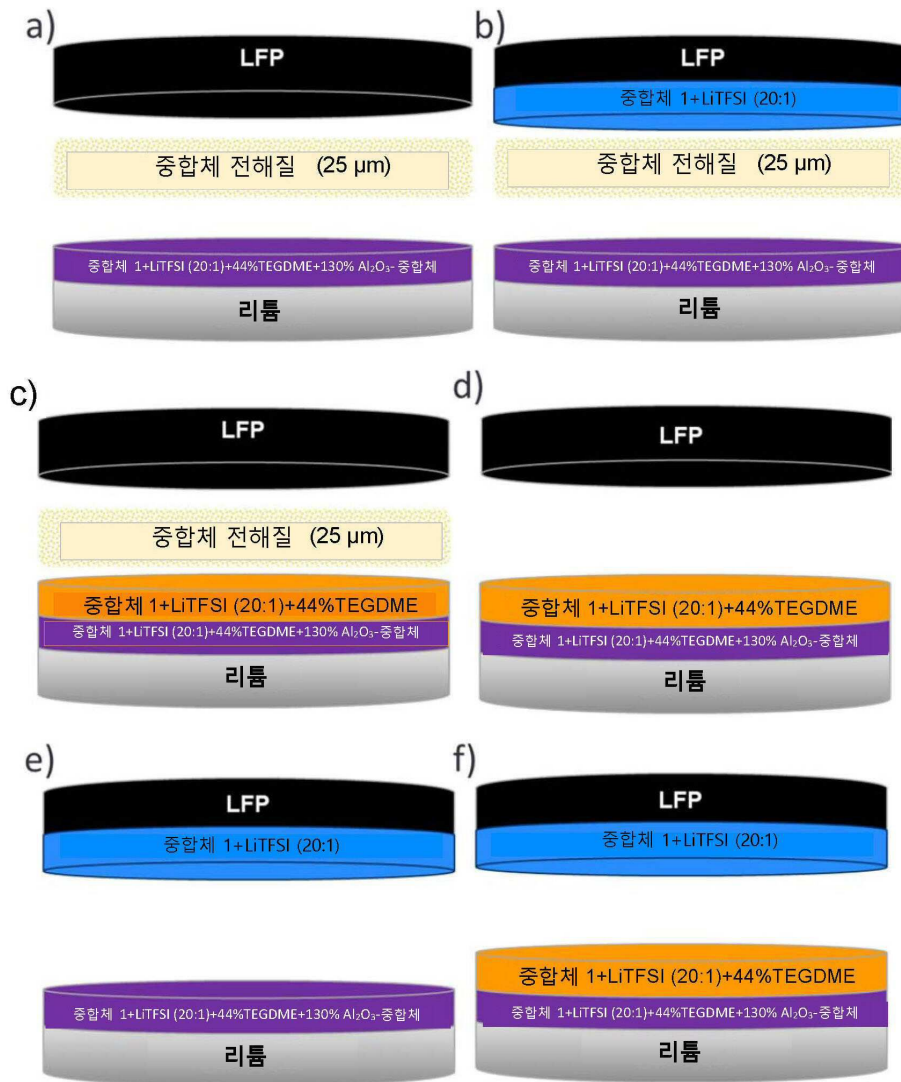
도면2b



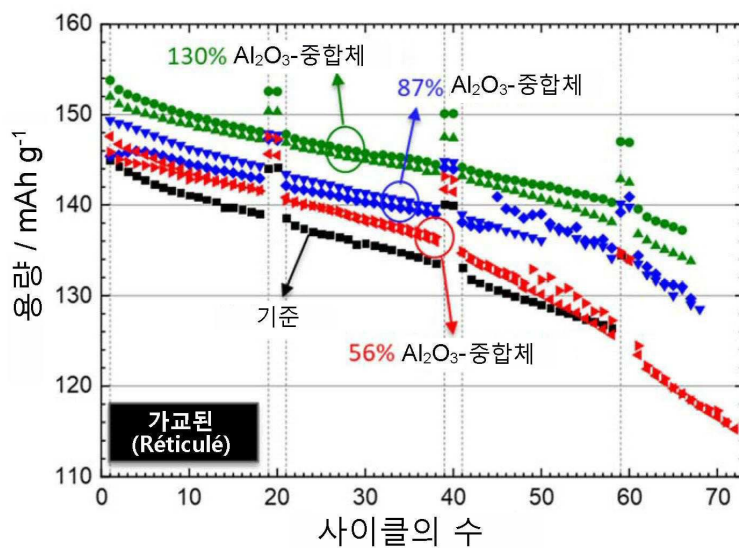
도면3



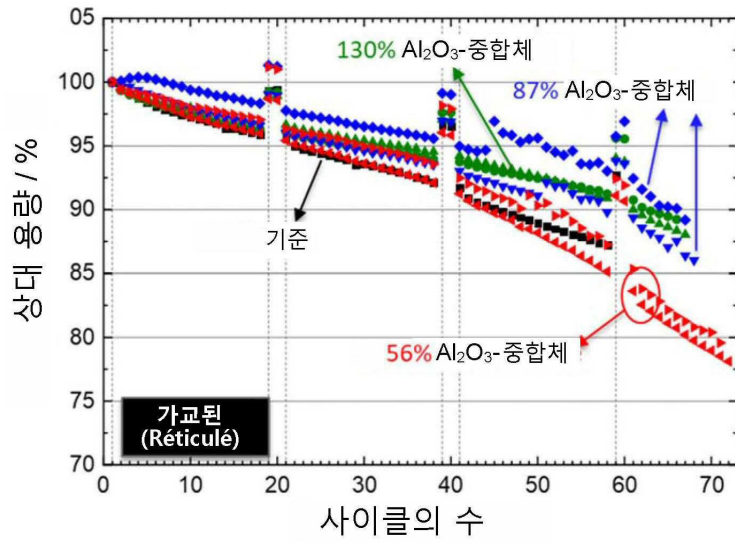
도면4



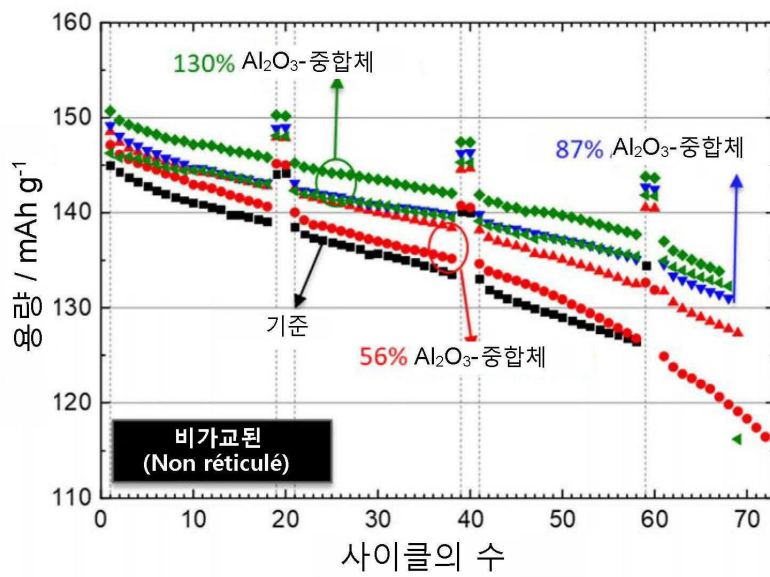
도면5a



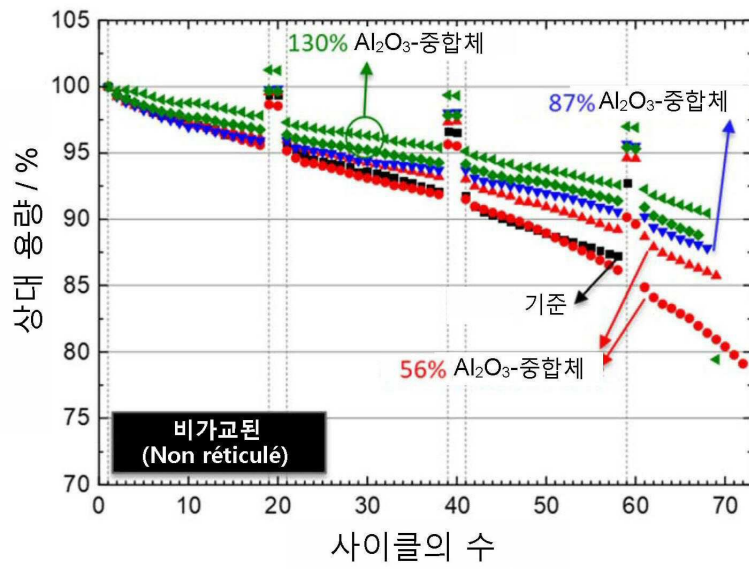
도면5b



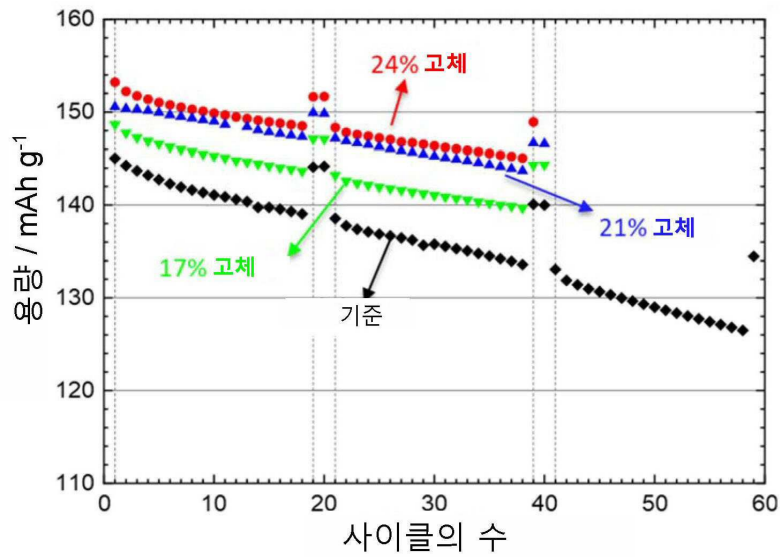
도면6a



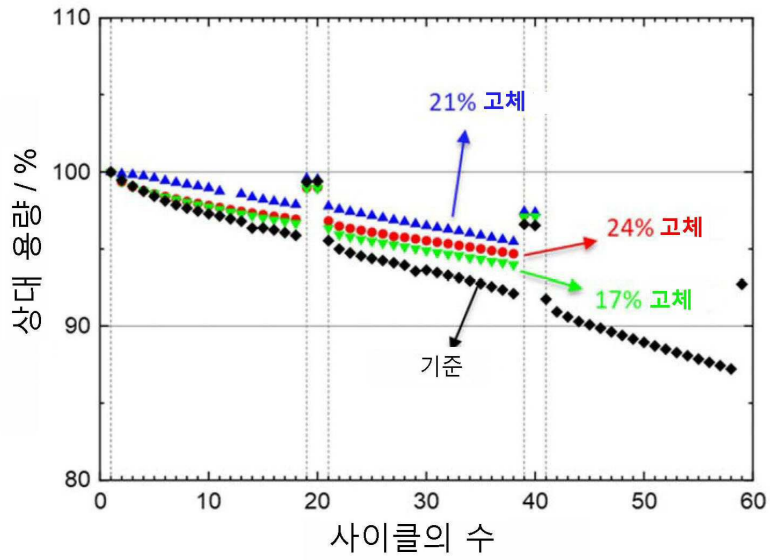
도면6b



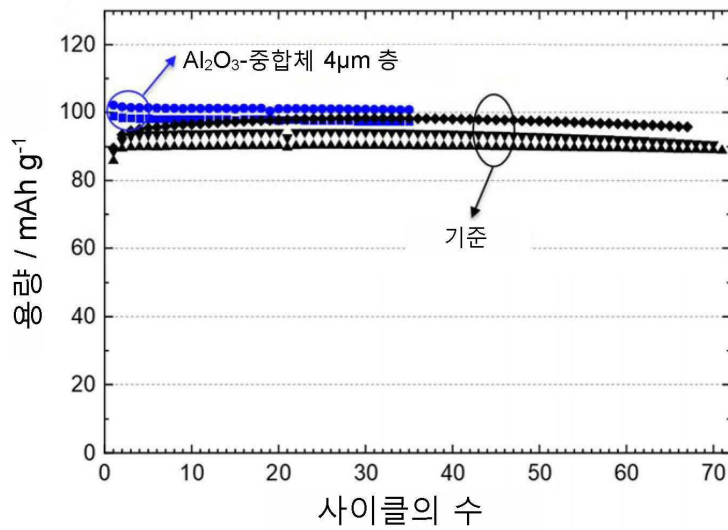
도면7a



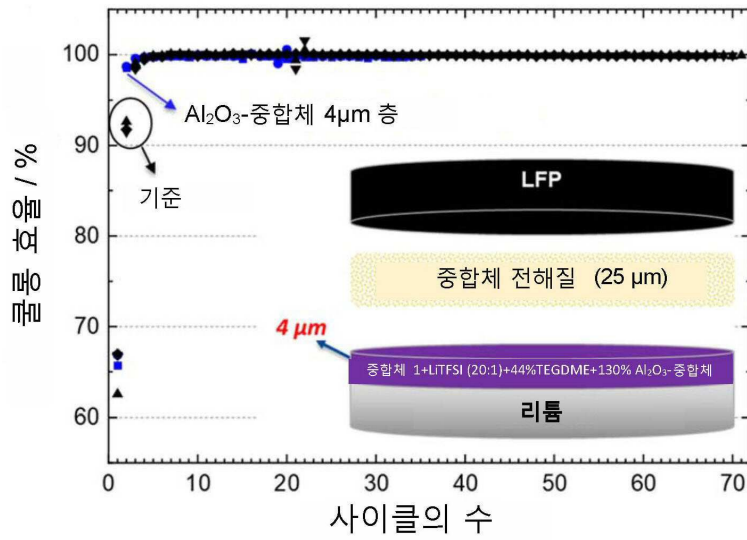
도면7b



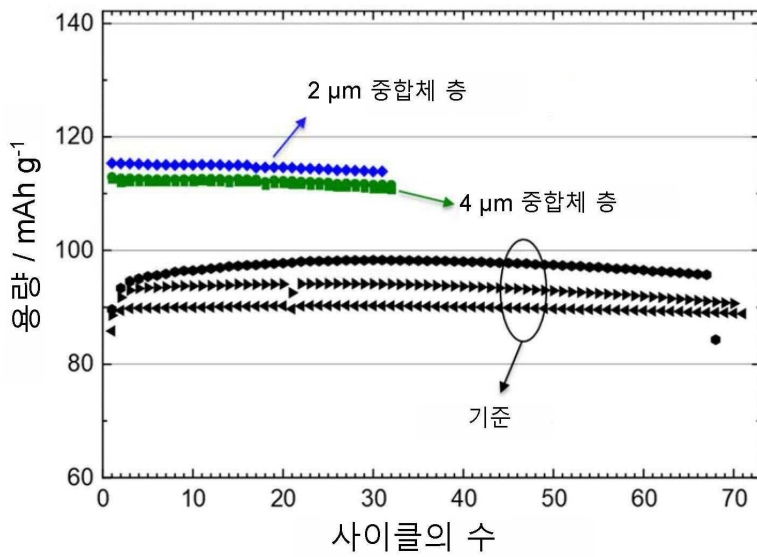
도면8a



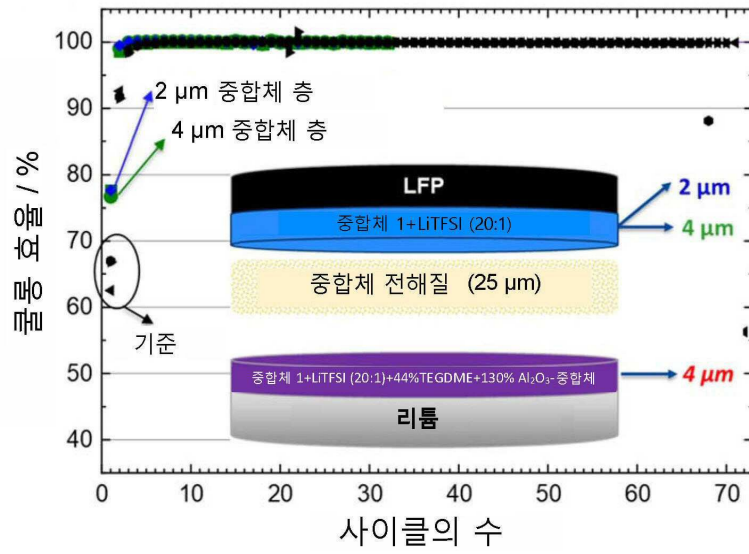
도면8b



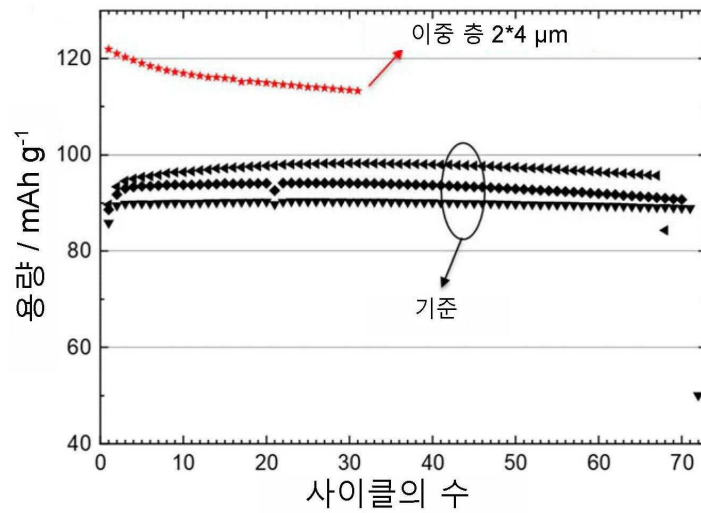
도면9a



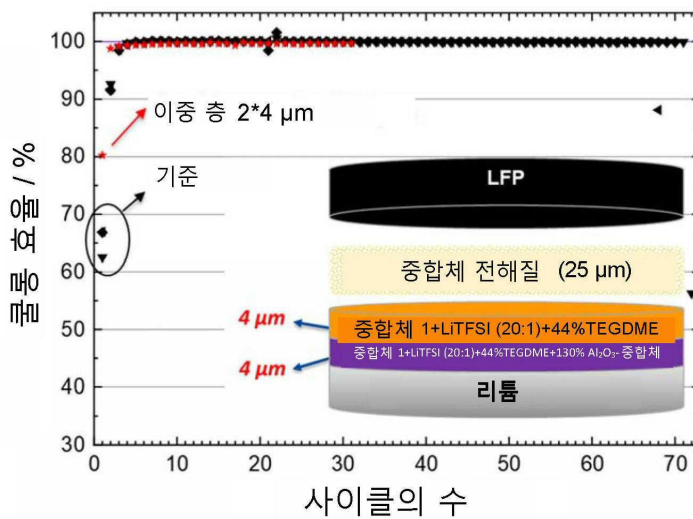
도면9b



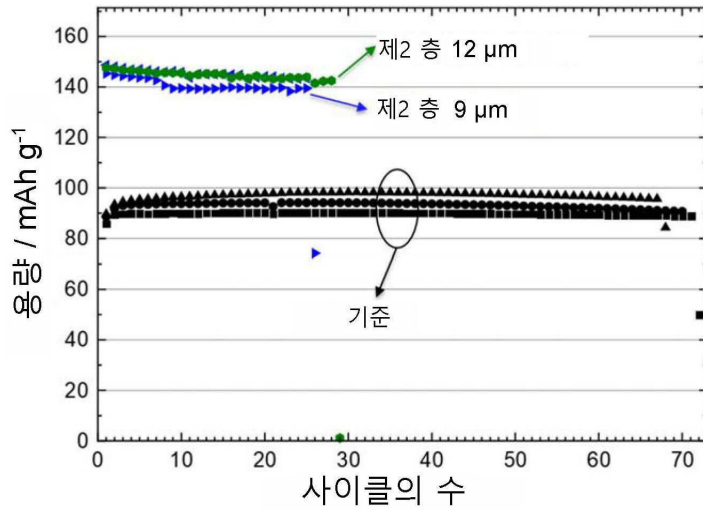
도면10a



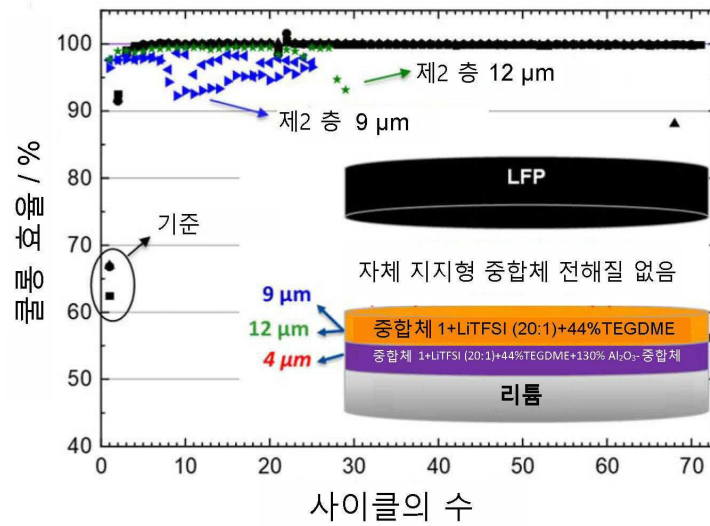
도면10b



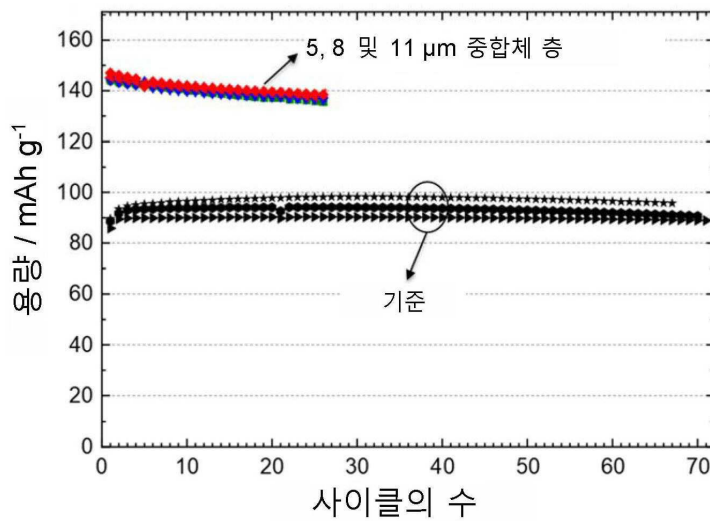
도면11a



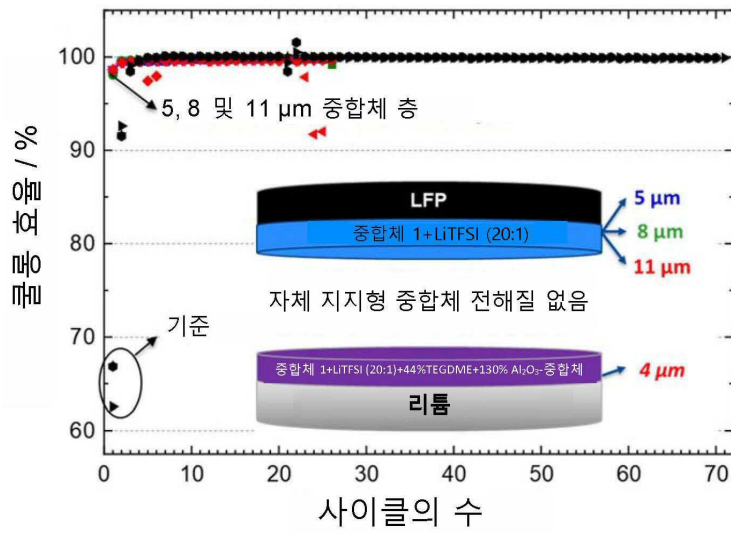
도면11b



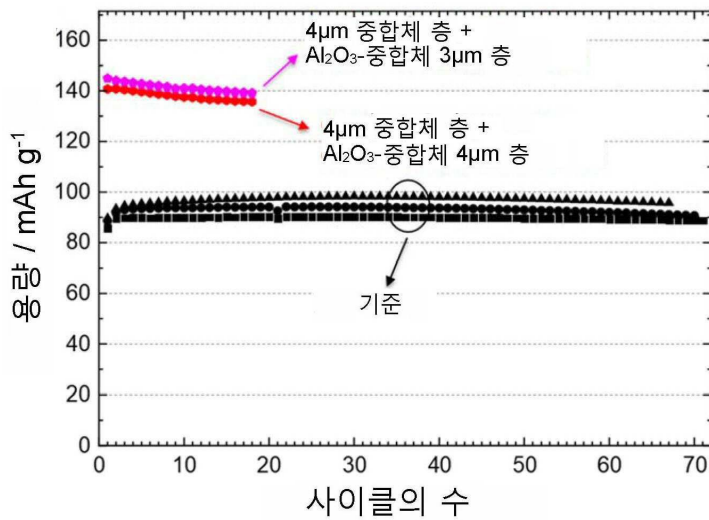
도면12a



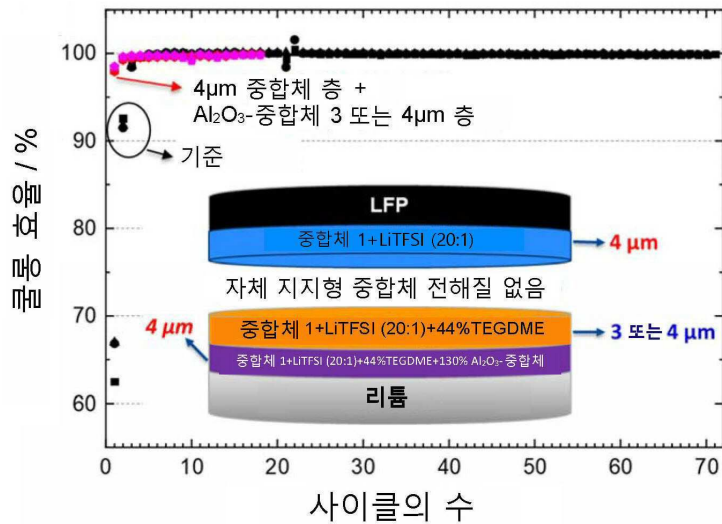
도면12b



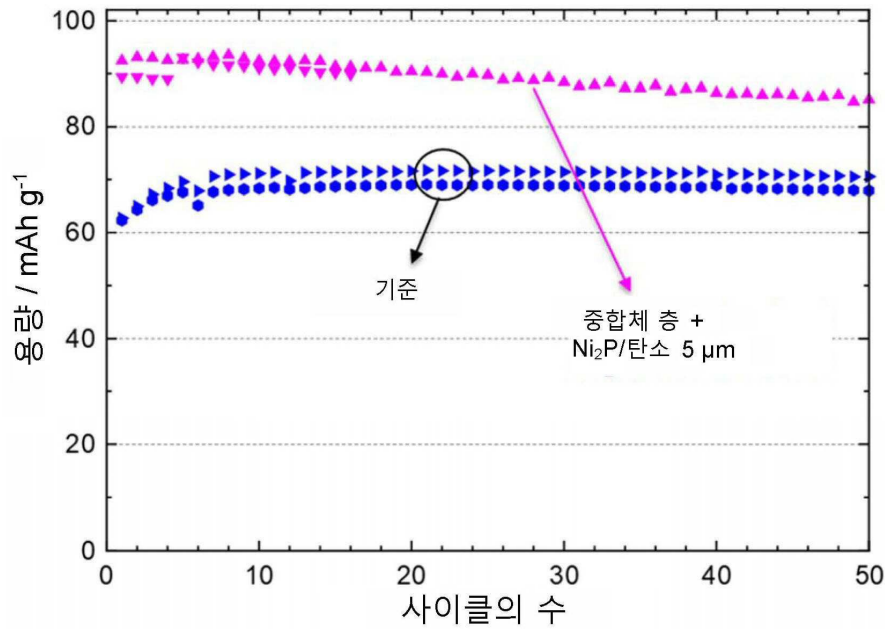
도면13a



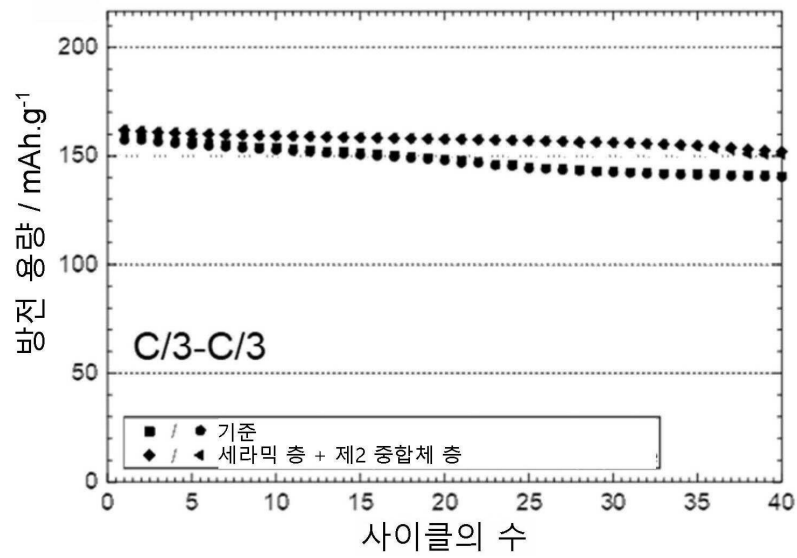
도면13b



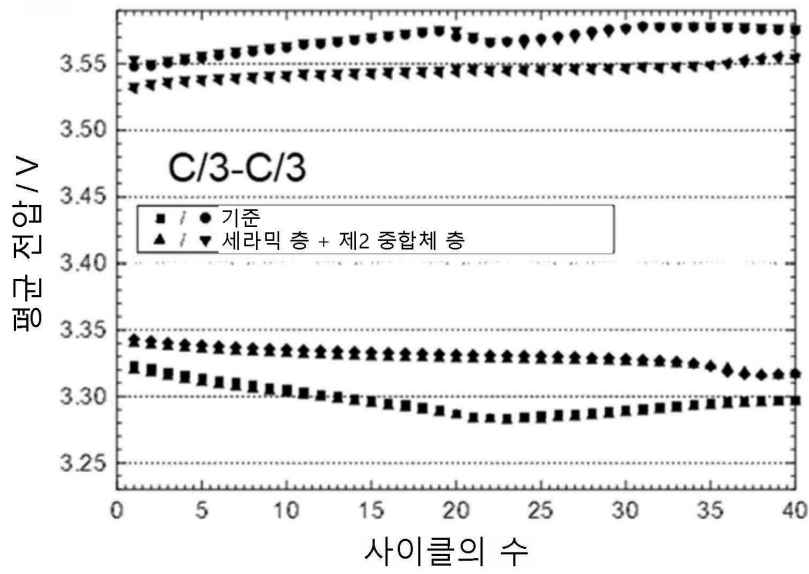
도면14



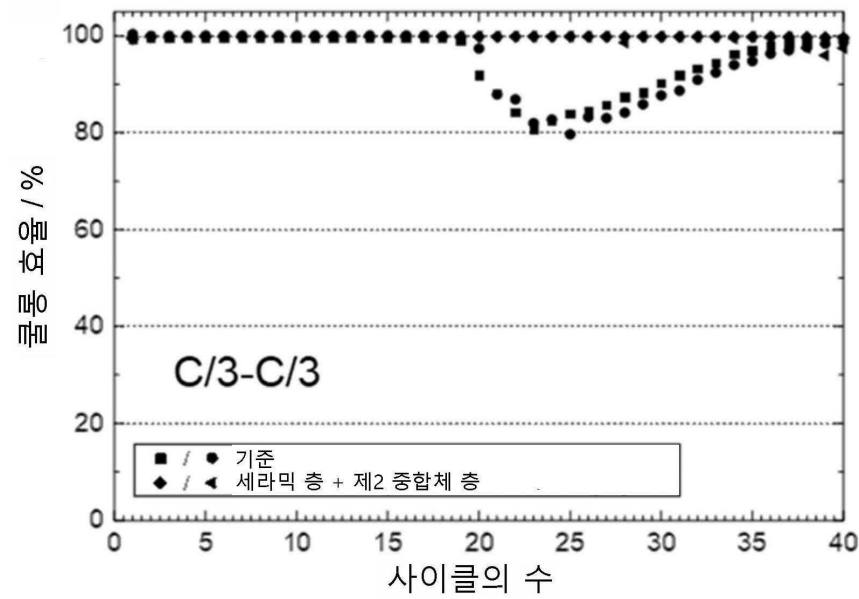
도면15a



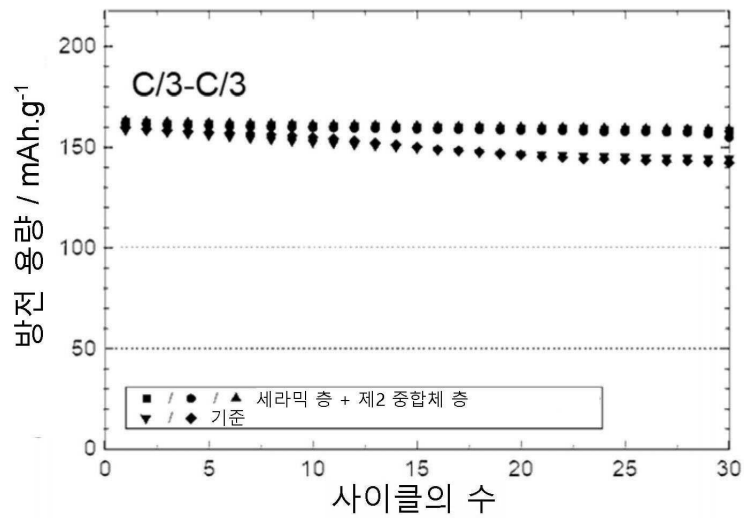
도면15b



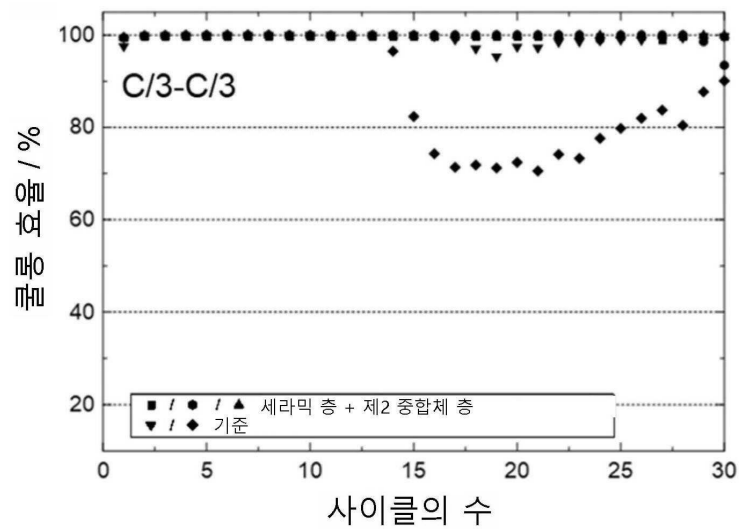
도면15c



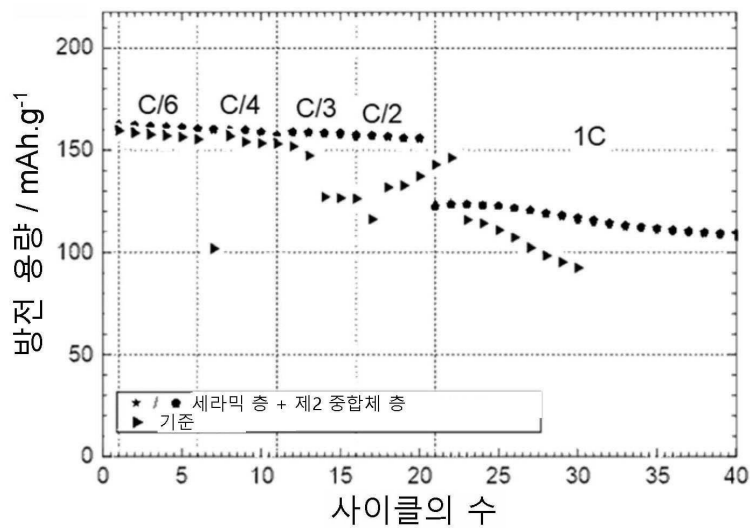
도면16a



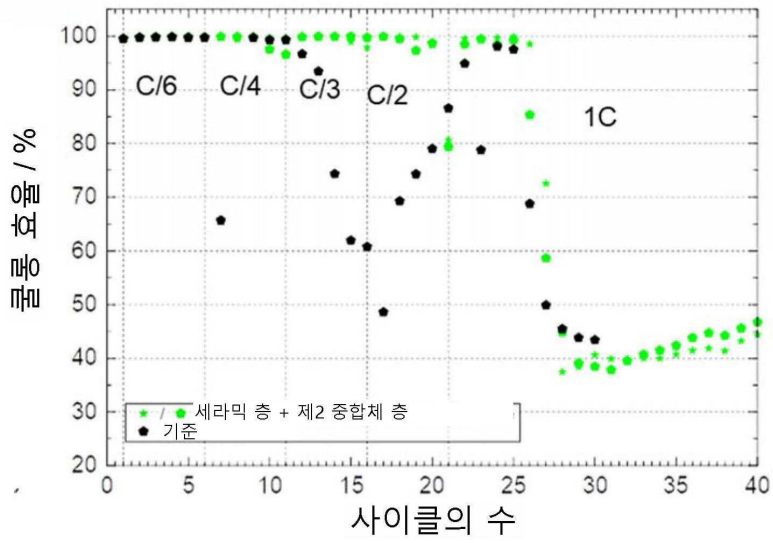
도면16b



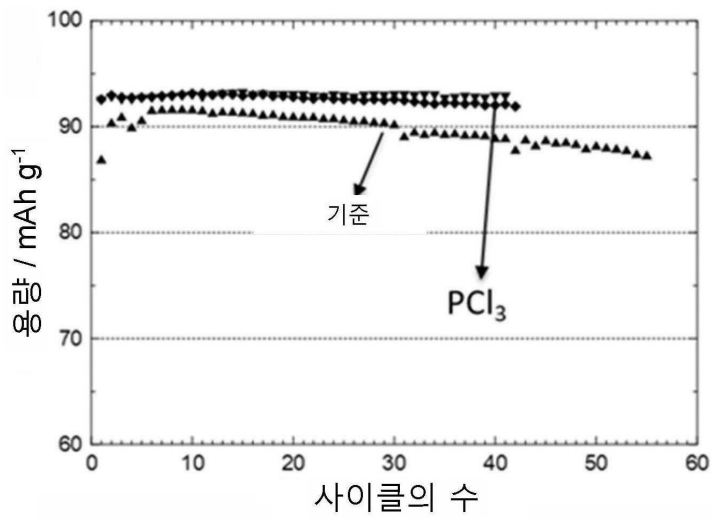
도면17a



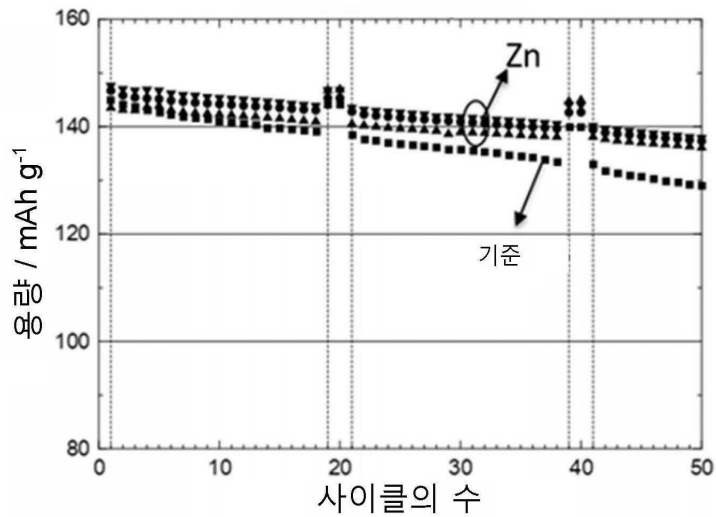
도면17b



도면18a



도면18b



도면19

