



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0083753
(43) 공개일자 2022년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/44 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7015880
(22) 출원일자(국제) 2020년10월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년05월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/079253
(87) 국제공개번호 WO 2021/074406
국제공개일자 2021년04월22일
(30) 우선권주장
1914983.0 2019년10월16일 영국(GB)

- (71) 출원인
나요볼트 리미티드
영국, 캠브리지 씨비4 0지에이, 밀턴 로드, 184
캠브리지 사이언스 파크, 더 브랜드필드 센터
- (72) 발명자
시바레디 사이
영국, 캠브리지 씨비4 1엑스이, 115씨 밀튼 로드,
씨비2테크 리미티드
그레이 클레어
영국, 캠브리지 씨비2 8비제이, 5 콕스 웨이
- (74) 대리인
특허법인한얼

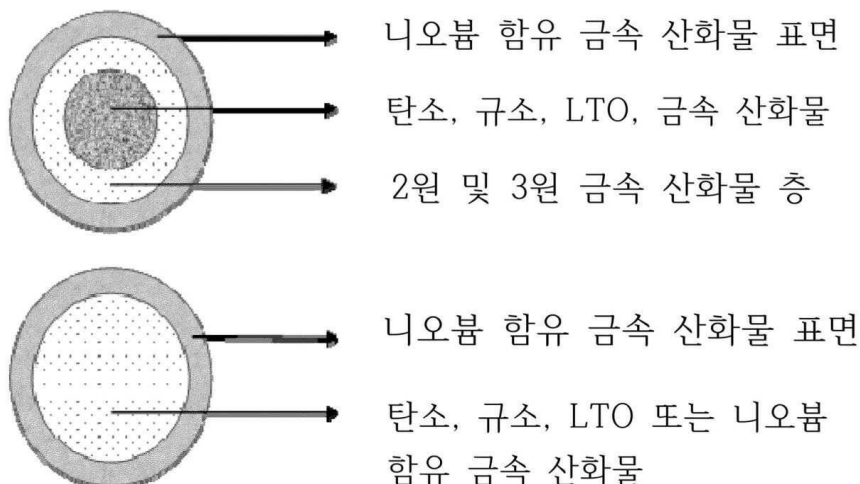
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 전극 조성물

(57) 요약

본 발명은 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 전극을 제공한다. 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb_2O_5 다형체, NbO_2 또는 Nb_2O_3 일 수 있거나 이는 혼합된 금속 산화물, 예를 들면, 니오븀 텅스텐 산화물, 티탄 니오븀 산화물 또는 니오븀 몰리브덴 산화물일 수 있다. 또한, 전극을 포함하는 전기화학 전지, 및 상승 또는 하강 온도에서, 예를 들면 리튬 이온 배터리에서, 전지의 용도가 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/44 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 전지(electrochemical cell)의 충전 및/또는 방전 방법으로서, 전기화학 전지는 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극(working electrode)을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 45℃ 이상, 예를 들면, 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는 60℃ 이상인, 방법.

청구항 2

전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법으로서, 전기화학 전지는 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 10℃ 이하, 예를 들면, 5℃ 이하 또는 0℃ 이하인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 작업 전극은 애노드(anode)인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물 층은 최대 두께가 4.5 nm 이하인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb₂O₅ 다형체(polymorph), NbO₂, Nb₂O₃ 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 인, 알루미늄, 구리, 크롬, 지르코늄, 바나듐 및 리튬으로부터 선택된 원소로 도핑(doping)되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 텅스텐 산화물, 티탄 니오븀 산화물, 니오븀 폴리브덴 산화물, 니오븀 바나듐 산화물 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 입자 위에 배치되는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 필름 위에 배치되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 탄소, 규소, 또는 금속 산화물로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 흑연, 환원 흑연 산화물 또는 경질 탄소로부터 선택되는, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 티탄산리튬, 티탄 탄탈륨 산화물, 탄탈륨 몰리브덴 산화물 및 리튬 바나듐 산화물로부터 선택되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 적어도 5C, 예를 들면, 적어도 10C, 적어도 20C, 적어도 30C, 적어도 40C, 적어도 50C 또는 적어도 60C의 C 속도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법인, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 전기화학 전지의 충전 및 방전, 또는 방전 및 충전의 사이클을 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 방법은 2 사이클 이상, 5 사이클 이상, 10 사이클 이상, 50 사이클 이상, 100 사이클 이상, 500 사이클 이상, 1,000 사이클 이상, 또는 2,000 사이클 이상을 포함하는, 방법.

청구항 16

2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 포함하는 전극.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전극은 애노드인, 전극.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 최대 두께가 4.5 nm 이하인, 전극.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb_2O_5 다형체, NbO_2 , Nb_2O_3 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 전극.

청구항 20

제16항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 인, 알루미늄, 구리, 크롬, 지르코늄, 바나듐 및 리튬으로부터 선택된 원소로 도핑되는, 전극.

청구항 21

제16항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 텅스텐 산화물, 티탄 니오븀 산화물, 니오븀 몰리브덴 산화물, 니오븀 바나듐 산화물 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 전극.

청구항 22

제16항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 필름 위에 배치되는, 전극.

청구항 23

제16항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 입자 위에 배치되는, 전극.

청구항 24

제16항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 탄소, 규소, 또는 금속 산화물로부터 선택되는, 전극.

청구항 25

제24항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 흑연, 환원 흑연 산화물 또는 경질 탄소로부터 선택되는, 전극.

청구항 26

제24항에 있어서, 2차 활성 전극 재료는 티탄산리튬, 티탄 탄탈륨 산화물, 탄탈륨 폴리브덴 산화물 및 리튬 바나듐 산화물로부터 선택되는, 전극.

청구항 27

제16항 내지 제26항 중의 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 28

제16항 내지 제26항 중의 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 고체 상태 배터리(solid state battery).

청구항 29

전기화학 전지에서 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극의 용도로서, 충전 또는 방전 동안의 전기화학 전지의 온도는 45 °C 이상, 예를 들면, 50 °C 이상, 55 °C 이상 또는 60 °C 이상인, 용도.

청구항 30

전기화학 전지에서 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극의 용도로서, 충전 또는 방전 동안의 전기화학 전지의 온도는 10 °C 이하, 예를 들면, 5 °C 이하 또는 0 °C 이하인, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원

[0002]

본건은 2019년 10월 16일(2019.10.16)자로 출원된 GB 1914983.0과 관련되고 그 이익을 주장하며, 그 내용은 전문이 참고로 본원에 포함된다.

[0003]

발명의 분야

[0004]

본 발명은 전극 및 전극을 포함하는 전기화학 전지, 예를 들면, 리튬 이온 배터리를, 전기화학 전지 내에서 전극을 사용하는 방법과 함께, 제공한다.

배경 기술

[0005]

리튬 이온 배터리는 15 °C 내지 40°C의 온도에서 최적의 작동을 위해 광범위하게 설계되었다. 이 작업에 대한 주요 제한은 양극 및 음극에 사용되는 재료와 리튬 이온 함유 전해질에서 비롯된다. 이러한 최적의 조건에서 비에너지, 비전력, 사이클 수명, 저장 수명 및 배터리 성능과 관련된 안전성과 같은 특성들이 극대화된다.

[0006]

이러한 전형적인 범위를 넘어 리튬 이온 배터리의 작동 온도를 변경하면 에너지, 전력, 사이클 수명 및 안전성 면에서 성능이 제한된다. 변화는 일반적으로 계절 및 기후 조건과 같은 외부 요인으로 인해 발생한다. 그러나, 온도 변화는 휴대폰, 노트북 및 전동 공구와 같은 휴대용 전자 용도에서 또는 전기 자동차(EV)에서 의도된 용도로 배터리를 사용하는 경우에도 발생한다.

[0007]

이러한 배터리 구동 장치를 EV의 급속 가속 또는 휴대폰 배터리 고속 충전과 같은 고전력 영역에서 사용할 때(1 시간 이내에 배터리를 완전히 충전하거나 30분 이내에 배터리 용량의 80%를 초과하는 부분 충전) 고전류로 인한 열 발생(저항 손실)으로 인해 온도가 빠르게 상승하고 배터리가 지속적인 전력을 공급하거나 더 많은 충전을 수용하는 능력을 제한한다.

[0008]

배터리 과열은 열 폭주, 화재 및 폭발로 인한 치명적인 고장을 초래하는 것으로 이해된다. 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전을 제어하는 배터리 관리 시스템은 온도의 급격한 변화를 방지하기 위해 장치 작동을 종료시킨다

(Shuai Ma et al.).

- [0009] 이러한 한계를 극복하기 위해, 부피가 큰 열 관리 시스템을 사용하여 배터리의 작동 온도를 최적의 온도로 유지한다. 이러한 시스템의 중량은 전형적으로 EV의 범위를 40 내지 50% 줄인다.
- [0010] EV 범위의 유사한 감소는 저온 환경, 예를 들면, 10 °C 이하에서도 발생한다. 특히, 자유 조건에서 EV를 사용하면 범위가 크게 감소한다(American Automobile Association, Feb 2019). 저온에서는 배터리 내부의 화학 반응이 더 느리게 진행되며, 동결 온도에서는 흑연 애노드(anode)(음극) 표면에 금속 리튬 도금이 발생할 수 있다.
- [0011] 또한, 45 °C 이상의 온도는, 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface; SEI)이라고 불리는, 전극 재료와 전해질 사이의 계면층이 열화되어 전지의 사이클 수명을 단축시키는 효과가 있다. 일반적으로 애노드 재료 표면에 형성되는 이러한 SEI 층은 리튬 이온 배터리의 안정적인 작동을 담당하며, 45 °C의 상한선이 존재하는데 그 이유는 더 높은 온도에서는 SEI 층이 분해되는 경향이 있어 전지의 용량이 급격히 감소하기 때문이다.
- [0012] 상기 과제에 비추어, EV의 범위를 확장하고 더 넓은 온도 범위에서 휴대용 배터리 구동 방식에서 최적의 배터리 기능을 허용하기 위해 고속 및 고온에서 작동할 수 있는 리튬 이온 배터리용 새로운 전극 재료 및 표면을 제공할 필요가 있다.
- [0013] 상기 과제에 비추어, 고온 또는 저온에서 작동할 수 있는 리튬 이온 전지를 위한 새로운 전극 재료를 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

- [0014] 본 발명은 일반적으로 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 전극, 전극을 포함하는 전기화학 전지(electrochemical cell), 및 상승 또는 하강 온도에서 예를 들어 리튬 이온 배터리에서의 전지의 용도를 제공한다.
- [0015] 본 발명자들은 리튬 이온 전지에서 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 전극 재료를 사용하여 심지어 전지가 상승 또는 하강 온도에서 사이클링되는 경우에도 높은 에너지 밀도가 달성될 수 있다는 것을 확립하였다. 전지는 상승 또는 하강 온도에서 반복적으로 사이클링될 때 우수한 용량 유지를 나타낸다. 더욱이, 전지는 상승 및 하강 온도 모두에서 높은 C 속도로 충전 및 방전될 수 있다. 따라서, 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 전극을 포함하는 리튬 이온 전지는 흑연 전극을 포함하는 전형적인 리튬 이온 전지와 비교하여 더 큰 작동 온도 범위를 가지며 개선된 사이클 안정성 및 상승 또는 하강 온도를 나타낸다.
- [0016] 니오븀 함유 금속 산화물 표면 및 벌크를 갖는 작업 전극(working electrode)은 양호한 리튬 확산 특성을 가지므로 우수한 속도 성능을 나타낸다. Li^+/Li 에 비해 1.0 V 이상에서는 SEI의 형성이 최소화되는데, 이는 리튬이 전해질과의 부반응으로 손실되지 않음을 의미한다.
- [0017] 흑연 전극을 포함하는 전형적인 리튬 이온 전지는 Li^+/Li 에 비해 1 V 미만에서 작동하며 전지가 밀봉되기 전에 초기 형성 사이클을 거쳐야 한다. 전형적으로, 이러한 형성 사이클은 한 사이클에서 SEI가 빠르게 형성되고 탈기가 일어나도록 하기 위해 상승 온도, 예를 들면, 60°C에서 발생한다. 이는 전지 제조 공정에 의미 시간 및 비용을 추가한다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 니오븀계 금속 산화물 표면은 제1 충전 사이클 동안 리튬 이온 배터리의 초기 형성 단계 동안 흑연 표면에서 일반적으로 관찰되는 SEI 형성을 최소화하거나 제거한다.
- [0019] 또한, 예를 들면, LiFePO_4 에 대한 전체 전지에서, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{LiTFSI})$ 는 표준 상업용 전해질에 일반적으로 사용되는 더 독성이 강한 LiPF_6 전해질 염을 대체하는 데 사용할 수 있다. 또한, LiAl 합금 전위(Li^+/Li 에 비해 ≤ 0.3 V)를 피하면서 더 비싼 구리 대신 알루미늄을 집전체로 사용할 수 있다.
- [0020] 일반적으로, 본 발명은 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 방법으로서, 전기화학 전지는 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 45°C 이상, 예를 들면, 50°C 이상, 55°C 이상 또는 60°C 이상인, 방법을 제공한다.
- [0021] 일반적으로, 본 발명은 또한 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 방법으로서, 전기화학 전지는 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 10°C 이하, 예를 들면, 5°C 이하 또는 0

℃ 이하인, 방법을 제공한다.

- [0022] 본 발명의 제1 측면에서, 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 방법으로서, 전기화학 전지는 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 45℃ 이상, 예를 들면, 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는 60℃ 이상인, 방법이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 제2 측면에서, 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법으로서, 전기화학 전지는 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극을 포함하고, 전기화학 전지의 온도는 10℃ 이하, 예를 들면, 5℃ 이하 또는 0℃ 이하인, 방법이 제공된다.
- [0024] 전기화학 전지는 상대 전극 및 전해질을 함유할 수 있고, 임의로 전극은 전원에 연결될 수 있거나 전원과 연결된다.
- [0025] 어느 한 측면의 방법은 적어도 5C, 예를 들면, 적어도 10C, 적어도 20C, 적어도 30C, 적어도 40C, 적어도 50C 또는 적어도 60C의 C 속도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 것을 수반할 수 있다.
- [0026] 상기 방법은 전기화학 전지의 충전 및 방전 또는 방전 및 충전의 사이클을 수반할 수 있으며, 상기 방법은 2 사이클 이상, 5 사이클 이상, 10 사이클 이상, 50 사이클 이상, 100 사이클 이상, 500 사이클 이상, 1,000 사이클 이상, 또는 2,000 사이클 이상을 포함할 수 있다.
- [0027] 니오븀 함유 금속 산화물 층의 최대 두께는 4.5 nm 이하일 수 있다.
- [0028] 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 입자 위에 배치될 수 있다. 대안으로, 니오븀 함유 금속 산화물의 층이 2차 활성 전극 재료의 필름 위에 배치될 수 있다.
- [0029] 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb_2O_5 , NbO_2 , Nb_2O_3 또는 이들의 조합의 상이한 다형체(polymorph)로부터 선택될 수 있다.
- [0030] 니오븀 함유 금속 산화물은 추가 원소, 예를 들면, 인, 알루미늄, 구리, 크롬, 지르코늄, 바나듐 및 리튬으로 도핑(doping)될 수 있다.
- [0031] 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 텅스텐 산화물, 티탄 니오븀 산화물, 니오븀 몰리브덴 산화물, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 니오븀 바나듐 산화물이 또한 니오븀 함유 금속 산화물로서 사용될 수 있다.
- [0032] 2차 활성 전극 재료는 탄소, 규소 또는 금속 산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 및 은도 2차 활성 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [0033] 2차 활성 전극 재료는 흑연, 환원 흑연 산화물 또는 경질 탄소로부터 선택될 수 있다.
- [0034] 2차 활성 전극 재료는 티탄산리튬, 티탄 탄탈륨 산화물 또는 탄탈륨 몰리브덴 산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 바나듐 산화물, 리튬 티탄 실리케이트 및 리튬 바나듐 산화물 상이 또한 2차 활성 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 제3 측면에서, 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는, 작업 전극으로 지칭될 수 있는 전극이 제공된다. 작업 전극은 리튬 이온 배터리의 전극으로 사용하기에 적합하다.
- [0036] 작업 전극은 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 포함한다.
- [0037] 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 입자 위에 배치될 수 있다. 대안으로, 니오븀 함유 금속 산화물의 층이 2차 활성 전극 재료의 필름 위에 배치될 수 있다.
- [0038] 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb_2O_5 다형체, NbO_2 , Nb_2O_3 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 니오븀 함유 금속 산화물은 추가 원소, 예를 들면, 인, 알루미늄, 구리, 크롬, 지르코늄, 바나듐 및 리튬으로 도핑될 수 있다.
- [0040] 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 텅스텐 산화물, 티탄 니오븀 산화물, 니오븀 몰리브덴 산화물, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 니오븀 바나듐 산화물이 또한 니오븀 함유 금속 산화물로서 사용될 수 있다.
- [0041] 2차 활성 전극 재료는 탄소, 규소 또는 금속 산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 및 은이 또한 제2 활성 전극 재료로서 사용될 수 있다.

- [0042] 2차 활성 전극 재료는 흑연, 환원된 흑연 산화물 또는 경질 탄소로부터 선택될 수 있다.
- [0043] 2차 활성 전극 재료는 티탄산리튬, 티탄 탄탈륨 산화물 및 탄탈륨 폴리브텐 산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 바나듐 산화물, 리튬 티탄 실리케이트 및 리튬 바나듐 산화물 상이 또한 2차 활성 전극 재료로서 사용될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 제4 측면에서, 본 발명의 작업 전극을 포함하는 전기화학 전지가 제공된다.
- [0045] 본 발명의 제5 측면에서, 본 발명의 하나 이상의 전기화학 전지를 포함하는 리튬 이온 배터리가 제공된다. 복수의 전지가 있는 경우, 이들은 직렬 또는 병렬로 제공될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 제6 측면에서, 전기화학 전지에서 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극의 용도로서, 충전 또는 방전 중 전기화학 전지의 온도는 45 °C 이상, 예를 들면, 50 °C 이상, 55 °C 이상 또는 60 °C 이상인, 용도가 제공된다.
- [0047] 본 발명의 제7 측면에서, 전기화학 전지에서 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 표면층을 갖는 작업 전극의 용도로서, 충전 또는 방전 중 전기화학 전지의 온도는 10 °C 이하, 예를 들면, 5 °C 이하 또는 0 °C 이하인, 용도가 제공된다.
- [0048] 본 발명의 이들 측면 및 양태와 기타 측면 및 양태가 이하에서 보다 상세하게 기술된다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 니오븀 함유 금속 산화물 표면층을 갖는 작업 전극 입자로서 중간 금속 산화물 층을 갖는 경우(상부)와 중간 금속 산화물 층이 없는 경우(하부)를 예시한다.
- 도 2의 (a)는 60 °C(상부), 25 °C(중간) 및 10 °C(하부)에서 전지 작동 온도의 함수로서 $\text{NWO}(\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55})/\text{NMC}(\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2)$ 전지의 속도 성능을 보여준다
- 도 2의 (b)는 10C 속도에서 60 °C에서 NWO/NMC 전지의 장기 사이클 성능을 보여준다.
- 도 2의 (c)는 5C 속도 조건에서 25°C(상부) 및 10°C(하부)에서 NWO/NMC 전지의 장기 사이클 성능을 보여준다.
- 도 2의 (d)는 60°C(상부), 25°C(중간) 및 10°C(하부)에서 온도의 함수로서 NWO/LFP 전지의 속도 성능 비교를 보여준다.
- 도 2의 (e)는 5C 속도에서 10, 25, 60°C에서 NWO/LFP 전지의 장기 사이클 성능을 보여준다.
- 도 3의 (a)는 65°C에서 흑연 2차 활성 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물 표면층을 갖는 애노드를 포함하는 전지의 속도 성능(상부) 및 65 °C에서 니오븀 함유 표면층을 침출하는 애노드를 포함하는 전지의 속도 성능(하부)을 보여준다.
- 도 3의 (b)는 65°C에서 니오븀 코팅된 전지(상부)와 코팅되지 않은 전지(하부)의 장기 사이클 성능을 보여준다.
- 도 3의 (c)는 니오븀 코팅된 전지의 65°C에서(상부)와 25°C에서(하부)의 속도 성능을 보여준다.
- 도 3의 (d)는 니오븀 코팅된 전지의 65°C에서(상부)와 25°C에서(하부)의 장기 사이클 성능을 보여준다.
- 도 4의 (a)는 본 발명의 한 양태에 따른 애노드 제조에 사용되는 니오븀계 금속 산화물의 1차 입자의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 4의 (b)는 불규칙한 흑연 입자에 코팅된 니오븀 함유 금속 산화물의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 4의 (c)는 불규칙한 흑연 입자에 코팅된 니오븀 함유 금속 산화물의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 4의 (d)는 규칙적인 흑연 입자에 코팅된 니오븀 함유 금속 산화물의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 5의 (a)는 본 발명의 한 양태에 따른 파우치 전지를 도시한다.
- 도 5의 (b)는 본 발명의 한 양태에 따른 원통형 전지를 도시한다
- 도 5의 (c)는 집전체 상에 코팅된 본 발명의 한 양태에 따른 애노드 전극을 도시한다.
- 도 5의 (d)는 본 발명의 한 양태에 따른 전기화학 전지를 제조하기 위해 전해질과 함께 금속 캔(우측) 내부에

배치될 분리막(좌측)이 있는 젤리 롤 사운드(jelly roll sound) 내의 애노드 및 캐소드 전극을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명은 일반적으로 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 전극, 전극을 포함하는 전기화학 전지, 및 상승 또는 하강 온도에서, 예를 들면 리튬 이온 배터리에서의, 전지의 용도를 제공한다.
- [0051] 니오븀 텅스텐 산화물을 포함하는 전극은 예를 들면 그리피스 등(Griffith et al.)에 의해 이미 기술되었다. 그러나, 니오븀 텅스텐 산화물의 전기화학적 특성은 상대 전극으로 리튬 금속을 사용하여 293 ± 2K의 온도 제어실에서 시험되었다. 전기화학적 특성은 상승 또는 하강 온도에서 시험되지 않았다.
- [0052] 2차 활성 전극 재료 상에 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 산화티탄(TiO_2)을 포함하는 원자적으로 얇은 코팅으로 구성된 전극도 보고된 바 있다(이세희 등의 US 9,196,901 B2). 그러나 코팅된 전극의 전기화학적 특성은 상승 또는 하강 온도에서 시험되지 않았다.
- [0053] 본 발명자들은 상승 또는 하강 온도에서 사이클링되는 경우에도 유리한 리튬 이온 확산 특성, 높은 체적 에너지 밀도 및 고용량을 갖는 니오븀 포함 금속 산화물 표면을 갖는 전극을 포함하는 전기화학 전지를 개발하였다.
- [0054] 본 명세서에 기술된 전압 값은 당업계에서 일반적인 바와 같이 Li^+/Li 를 기준으로 하여 제조된다.
- [0055] C-속도(C-rate)는 배터리가 최대 용량에 대해 방전되는 비율을 측정한 것이다. C-속도는 정의된 최대 용량에 도달하는 시간의 역수로 정의될 수 있으며, 예를 들면, 10C는 6분 방전 또는 충전 시간에 해당한다. 최대 용량은 이론상 최대 용량일 수도 있고 경험적으로 결정된 최대 용량일 수도 있다. 예를 들면, 이론적 최대 용량은 활성 전극 재료 중의 전이 금속 원자당 하나의 전자 이동에 대해 정의될 수 있다.
- [0056] 높은 충전 및 방전 속도는 또한 전극 활성 재료의 중량에 대한 (중량 측정) 전류 밀도를 참조하여 기술될 수 있다.
- [0057] US 2017/0141386은 2차 활성 전극 재료가 아닌 전도성 재료(카본 블랙) 상에 코팅된 $LiNbO_3$ 층을 포함하는 음극의 제조를 기술하고 있다. 이는 2차 활성 전극 재료를 니오븀 함유 금속 산화물로 코팅하는 것을 교시하지 않는다.
- [0058] US 2019/0097226은 니오븀 함유 양극 활성 재료의 제조를 기술하고 있다. 이 재료는 단일 성분이며 2차 활성 전극 재료 위에 배치되지 않는다. 이는 적층 배열 및 음극에 니오븀를 사용하는 것을 교시하지 않는다.
- [0059] EP 3522268은 NMC 활성 재료 상의 니오브산리튬 층을 포함하는 양극을 기술한다. 이는 음극에서 니오븀를 사용하는 것을 교시하지 않는다.
- [0060] US 2015/0221933은 표면의 일부에 소결된 산화니오븀 화합물을 갖는 NMC 활성 재료를 포함하는 양극을 기술한다.
- [0061] **작업 전극**
- [0062] 본 발명은 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극을 제공한다. 작업 전극은 전기 전도성이며, 예를 들면 전기화학 전지 내에서, 상대 전극에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0063] 작업 전극은, 예를 들면 리튬 이온 배터리 내에서, 방전 단계 동안 애노드(음극) 또는 캐소드(양극)일 수 있다. 전형적으로, 작업 전극은 방전 단계 동안 애노드이다.
- [0064] 작업 전극은 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는다. 즉, 작업 전극의 표면은 니오븀(Nb)을 포함하는 금속 산화물로 종결된다. 니오븀 함유 금속 산화물 표면은 전기화학 전지 내의 활성 전극 표면이다. 즉, 니오븀 함유 금속 산화물 표면은 전형적인 전기화학 전지 내에서 전해질과 접촉하는 표면이다.
- [0065] 작업 전극은 2차 활성 전극 재료 위에 배치된 니오븀 함유 금속 산화물의 층을 포함할 수 있다. 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료 상의 코팅일 수 있다.
- [0066] 니오븀 함유 금속 산화물 층의 두께는 알려져 있거나 표준 기술, 예를 들면, SEM을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0067] 한 양태에서, 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 최대 두께가 10 μm 이하, 예를 들어 5 μm 이하, 4 μm 이하, 3 μm 이하 또는 2 μm 이하일 수 있다.

- [0068] 바람직하게는, 니오븀 함유 금속 산화물 층은 최대 두께가 5 nm 이하, 예를 들면, 4.5 nm 이하, 4.0 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 2 nm 이하이다.
- [0069] 니오븀 함유 금속 산화물 층은 최소 두께가 0.1 nm 이상, 예를 들면, 0.2 nm 이상, 0.3 nm 이상, 0.4 nm 이상 또는 0.5 nm 이상일 수 있다.
- [0070] 니오븀 함유 금속 산화물은 위에서 주어진 최대량 및 최소량으로부터 선택된 범위 내에 있는 두께를 가질 수 있다. 본 발명자들은 니오븀 함유 금속 산화물의 코팅이 더 얇으면 전극의 온도 안정성을 유지하고 SEI 형성을 완화시키면서 더 두꺼운 층과 비교하여 감소된 임피던스(impedance)를 갖기 때문에 바람직하다는 것을 발견하였다.
- [0071] 니오븀 함유 금속 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료 상에 직접 배치될 수 있거나, 활성 재료의 중간 층이 있을 수 있다.
- [0072] 니오븀 산화물의 층은 2차 활성 전극 재료의 입자 위에 배치될 수 있다.
- [0073] 2차 활성 전극 재료의 입자 크기는 알려져 있거나 표준 기술, 예를 들면, SEM을 사용하여 결정할 수 있다.
- [0074] 2차 활성 전극 재료의 입자는 최대 1차 입자 크기가 100 μ m 이하, 예를 들면, 50 μ m 이하, 40 μ m 이하, 30 μ m 이하 또는 20 μ m 이하일 수 있다.
- [0075] 2차 활성 전극 재료의 입자는 최소 1차 입자 크기가 5 nm 이상, 예를 들면, 10 nm 이상, 15 nm 이상, 20 nm 이상 또는 25 nm 이상일 수 있다.
- [0076] 2차 활성 전극 재료의 입자는 상기 주어진 최대량 및 최소량으로부터 선택된 범위 내의 1차 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0077] 입자 모양은 규칙적이거나 불규칙적일 수 있다.
- [0078] 대안으로, 니오븀 함유 금속 산화물의 층이 2차 활성 전극 재료의 필름 위에 배치될 수 있다.
- [0079] 2차 활성 전극 재료의 필름의 두께는 특별히 제한되지 않는다.
- [0080] 금속 산화물로 필름 또는 입자를 코팅하는 방법은 알려져 있으며, 화학적 용액 침착, 스핀 코팅, 딥 코팅, 화학적 증착, 원자층 침착, 분자층 침착, 스퍼터링 및 물리적 증착을 포함한다.
- [0081] 대안으로, 니오븀 함유 금속 산화물 표면은 니오븀이 풍부한 표면 층과 니오븀이 부족한 내부를 포함하는 단일 물질 내의 농도 구배로서 존재할 수 있다.
- [0082] 니오븀 함유 금속 산화물은 Nb₂O₅ 다형체, NbO₂, Nb₂O₃ 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0083] 니오븀 함유 금속 산화물은 추가 원소, 예를 들면, 인(P), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 바나듐(V) 및 리튬(Li)으로 도핑될 수 있다.
- [0084] 니오븀 함유 금속 산화물은 리튬 전도체, 예를 들면, 니오브산리튬(LiNbO₃), Li₃NbO₄, LiNbVO, LiNbLaZrO(가닛 계열), LiNbSPO(LISICON 계열), LiNbAlTiP/LiNbAlGeP(NASICON 계열)일 수 있다.
- [0085] 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 산화물과 추가 금속 산화물의 혼합물(예를 들면, 무정형 혼합물)일 수 있다. 적합한 추가 금속 산화물은 티탄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈륨 산화물 또는 알루미늄 산화물을 포함한다. 바나듐 산화물도 적합한 금속 산화물이다.
- [0086] 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 산화물과 추가의 금속 산화물의 화합물(예를 들어, 결정질 구조를 가짐)일 수 있다. 적합한 니오븀 함유 금속 산화물은 니오븀 텅스텐 산화물(예: Nb₁₆W₅O₅₅ 또는 Nb₁₈W₁₆O₉₃), 티탄 니오븀 산화물(예: TiNb₂O₇), 니오븀 몰리브덴 산화물(예: Nb₂Mo₃O₁₄), 또는 이들의 조합을 포함한다. 니오븀 바나듐 산화물도 사용될 수 있다.
- [0087] 적합한 니오븀 텅스텐 산화물은 Nb₁₂WO₃₃, Nb₂₆W₄O₇₇, Nb₁₄W₃O₄₄, Nb₁₆W₅O₅₅, Nb₁₈W₈O₆₉, Nb₂WO₈, Nb₁₈W₁₆O₉₃, Nb₂₂W₂₀O₁₁₅, Nb₈W₉O₄₇, Nb₅₄W₈₂O₃₈₁, Nb₂₀W₃₁O₁₄₃, Nb₄W₇O₃₁, 또는 Nb₂W₁₅O₅₀ 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0088] 2차 활성 전극 재료는 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 삽입할 수 있는 재료이다.

- [0089] 2차 활성 전극 재료는 탄소, 규소 또는 금속 산화물로부터 선택될 수 있다. 리튬 및 온도 2차 활성 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [0090] 2차 활성 전극 재료는 흑연, 환원 흑연 산화물 또는 경질 탄소로부터 선택될 수 있다.
- [0091] 2차 활성 전극 재료는 티탄산리튬(LTO; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 티탄 탄탈륨 산화물(예: TiTa_2O_7) 또는 탄탈륨 폴리브덴 산화물(예: $\text{Ta}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$)로부터 선택될 수 있다. 리튬 바나듐 산화물(예: LiV_3O_8), 리튬 티탄 실리케이트 및 리튬 바나듐 산화물 상도 2차 활성 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [0092] 작업 전극은 전도성을 향상시키기 위해 전도성 탄소 재료를 포함할 수 있다. 전도성 탄소 재료는 카본 블랙, 흑연, 나노미립자 탄소 분말, 탄소 섬유 및/또는 탄소 나노튜브일 수 있다. 전도성 탄소 재료는 케첸 블랙(Ketjen black) 또는 슈퍼 P 탄소, 또는 경질 또는 연질 무정형 탄소일 수 있다.
- [0093] 작업 전극은 집전 표면에 대한 활성 재료의 접착력을 향상시키기 위해 결합제를 포함할 수 있다. 전형적으로 결합제의 예는 PVDF, PTFE, CMC, PAA, PMMA, PEO, SBR 및 이들의 공중합체이다.
- [0094] 전형적으로, 작업 전극은 판 형태일 수 있는 집전체, 예를 들면, 구리 또는 알루미늄 집전체에 고정된다.
- [0095] 본 발명자들은 9:0.5:0.5 활성 재료/탄소/결합제의 전극 구성을 사용하고 8 내지 $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 활성 물질을 로딩하며 2032 유형 코인 전지 기하학에서 NMC 또는 LiFePO_4 상대 전극에 대한 전극 면적을 1.27 cm^2 로 하며 전해질로서 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트 중의 1.0 M LiPF_6 을 사용하여 니오븀 텅스텐 산화물(NWO) 표면을 포함하는 작업 전극을 평가하였다.
- [0096] 본 발명자들은 NWO/NMC 전지를 60°C (10C 속도)에서 300 사이클 동안 사이클링하면 방전 용량의 30.8% 손실이 발생하는 반면, 전지를 10°C (5C 속도)로 사이클링하면 15.5% 용량 손실이 나타남을 발견하였다. NWO/LFP 전지를 1000회 60°C (5C 속도)에서 사이클링하면 18.1% 용량 손실이 나타났고, 전지를 10°C (5C 속도)에서 사이클링하면 6.9% 용량 손실이 나타났다.
- [0097] 전기화학 전지
- [0098] 본 발명은 또한 본 발명의 작업 전극을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 작업 전극은, 예를 들면 리튬 이온 배터리 내에서, 방전 단계 동안 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 전형적으로 작업 전극은 방전 단계 동안 애노드이다.
- [0099] 전기화학 전지는 전형적으로 상대 전극 및 전해질을 포함한다. 전기화학 전지는 집전판을 포함할 수 있다. 전기화학 전지는 전원 공급 장치와 전기적으로 연결될 수 있다. 전기화학 전지는 측정 장치, 예를 들어 전류계 또는 전압계와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0100] 전기화학 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0101] 상대 전극은, 예를 들면 리튬 이온 배터리 내에서, 방전 단계 동안 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 상대 전극은 전형적으로 방전 단계 동안 캐소드이다.
- [0102] 적합한 캐소드 재료는 리튬 함유 또는 리튬 삽입 재료, 예를 들면, 리튬 금속 산화물을 포함하며, 여기서 금속은 전형적으로 전이금속, 예를 들면, Co, Fe, Ni, V 또는 Mn, 또는 이들의 조합이다. 양극 재료의 일부 예는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC, LiNiMnCoO_2 , 예를 들면, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$), 리튬 바나듐 플루오로포스페이트(LiVPO_4F), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA, LiNiCoAlO_2), 인산철리튬(LFP, LiFePO_4) 및 망간계 스피넬(예: LiMn_2O_4)을 포함한다.
- [0103] 상대 전극은 전도성을 향상시키기 위해 전도성 탄소 재료를 포함할 수 있다. 전도성 탄소 재료는 카본 블랙, 흑연, 나노미립자 탄소 분말, 탄소 섬유 및/또는 탄소 나노튜브일 수 있다. 전도성 탄소 재료는 케첸 블랙 또는 슈퍼 P 탄소, 또는 경질 또는 연질 무정형 탄소일 수 있다.
- [0104] 상대 전극은 집전 표면에 대한 활성 재료의 접착력을 향상시키기 위해 결합제를 포함할 수 있다. 전형적으로, 결합제의 예는 PVDF, PTFE, CMC, PAA, PMMA, PEO, SBR 및 이들의 공중합체이다.
- [0105] 상대 전극은 전형적으로 판 형태일 수 있는 집전체, 예를 들면, 구리 또는 알루미늄 집전체에 고정된다.

- [0106] 전형적으로, 전기화학 전지의 전해질은 리튬 이온을 가용화하는 데 적합하다.
- [0107] 전형적으로, 충전 및 방전 전지의 전해질은 리튬 이온을 함유한다.
- [0108] 전형적으로, 전해질은 리튬 염, 예를 들면, LiTFSI, (비스(트리플루오로메탄)설폰이미드(sulfonimide) 리튬 염, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiTF(리튬 트리플레이트) 또는 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB)를 포함한다.
- [0109] 전해질은 주위 온도, 예를 들면, 25℃에서 액체와 같은 액체 전해질일 수 있다. 바람직한 전해질은 상승 및 하강 온도에서 안정하다.
- [0110] 전해질은 비수성 전해질일 수 있다. 전해질은 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 전해질은 유기 용매를 포함할 수 있다. 리튬 이온을 용해하기 위한 용매는 당분야에 잘 알려져 있다.
- [0111] 적합한 용매는 카보네이트 용매를 포함한다. 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 부틸렌 카보네이트(BC), 클로로에틸렌 카보네이트, 플루오로카보네이트 용매(예: 플루오로에틸렌 카보네이트 및 트리플루오로메틸 프로필렌 카보네이트) 뿐만 아니라 디알킬카보네이트 용매, 예를 들면, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸 프로필 카보네이트(EPC)를 포함한다.
- [0112] 적합한 용매는 또한 설폰 용매를 포함한다. 예를 들면, 메틸 설폰, 에틸 메틸 설폰, 메틸 페닐 설폰, 메틸 이소프로필 설폰(MiPS), 프로필 설폰, 부틸 설폰, 테트라메틸렌 설폰(설폰란), 페닐 비닐 설폰, 알릴 메틸 설폰, 메틸 비닐 설폰, 디비닐 설폰(비닐 설폰), 디페닐 설폰(페닐 설폰), 디벤질 설폰(벤질 설폰), 비닐렌 설폰, 부타디엔 설폰, 4-메톡시페닐 메틸 설폰, 4-클로로페닐 메틸 설폰, 2-클로로페닐 메틸 설폰, 3,4-디클로로페닐 메틸 설폰, 4-(메틸설폰)톨루엔, 2-(메틸설폰)에탄올, 4-브로모페닐 메틸 설폰, 2-브로모페닐 메틸 설폰, 4-플루오로페닐 메틸 설폰, 2-플루오로페닐 메틸 설폰, 4-아미노페닐 메틸 설폰, 설통(예: 1,3-프로판설통), 및 에테르 그룹을 함유하는 설폰 용매(예: 2-메톡시에틸(메틸)설폰 및 2-메톡시에톡시에틸(에틸)설폰)을 포함한다.
- [0113] 적합한 용매는 또한 규소 함유 용매, 예를 들면, 실록산 또는 실란을 포함한다. 예를 들면, 헥사메틸디실록산(HMDS), 1,3-디비닐테트라메틸디실록산, 폴리실록산, 및 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 유도체를 포함한다. 실란 용매의 일부 예는 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 메틸트리메톡시실란, 및 2-(에톡시)에톡시트리메틸실란을 포함한다.
- [0114] 전형적으로, 성능을 향상시키기 위해 첨가제가 전해질에 포함될 수 있다. 예를 들면, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트, 알릴 에틸 카보네이트, t-부틸렌 카보네이트, 비닐 아세테이트, 디비닐 아디페이트, 아크릴산 니트릴, 2-비닐 피리딘, 말레산 무수물, 메틸 신나메이트, 에틸렌 카보네이트, 할로겐화 에틸렌 카보네이트, α-브로모-γ-부티로락톤, 메틸 클로로포르메이트, 1,3-프로판설통, 에틸렌 설파이트(ES), 프로필렌 설파이트(PS), 비닐 에틸렌 설파이트(VES), 플루오로에틸렌 설파이트(FES), 12-크라운-4 에테르, 이산화탄소(CO₂), 이산화황(SO₂), 및 삼산화황(SO₃)이 포함될 수 있다.
- [0115] 전기화학 전지는 또한 음극과 양극 사이에 위치한 고체 다공성 막을 포함할 수 있다. 고체 다공성 막은 액체 전해질을 부분적으로 또는 완전히 대체할 수 있습니다. 고체 다공성 막은 중합체(예: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체) 또는 무기 재료, 예를 들면, 전이 금속 산화물(예: 티타니아, 지르코니아, 이트리아, 하프니아 또는 니오비아) 또는 주족 금속 산화물, 예를 들면, 유리 섬유의 형태일 수 있는 산화 규소를 포함할 수 있다.
- [0116] 고체 비다공성 막은 리튬 이온 전도체를 포함할 수 있다. 예를 들면, LLZO (가닛 계열), LSPO (LISICON 계열), LGPS (티오-LISICON 계열), LATP/LAGP (NASICON 계열), LLTO (페로브스카이트 계열) 및 인화물/황화물 유리 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0117] 방법
- [0118] 본 발명은 상승 또는 하강 온도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법을 제공한다. 전기화학 전지는 작업 전극 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 포함한다. 전형적으로, 전기화학 전지는 상대 전극 및 전해질을 포함한다.
- [0119] 바람직하게는 상기 방법은 상승 온도(주위 온도 이상; 대략 20℃)에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법이다. 예를 들어, 상기 방법은 30℃ 이상, 예를 들면, 40℃ 이상, 45℃ 이상, 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는

60℃ 이상에서 수행될 수 있다.

- [0120] 본 발명자들은 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극이 600℃까지 안정될 수 있음을 발견하였다. 이와 같이, 상승 온도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법의 최대 온도는 전해질 및 상대 전극 재료의 선택에 의해 한정된다. 예를 들면, 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극, 고체 세라믹 전해질 및 LPF 상대 전극을 포함하는 전기화학 전지는 300℃에서 사이클링할 것으로 예상된다.
- [0121] 대안으로, 상기 방법은 하강 온도(주변 온도 미만, 대략 20℃)에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법이다. 예를 들면, 상기 방법은 18℃ 이하, 예를 들면, 15℃ 이하, 10℃ 이하, 5℃ 이하 또는 0℃ 이하에서 수행될 수 있다.
- [0122] 본 발명자들은 하강 온도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법의 최소 온도가 전해질의 선택에 의해 한정된다고 믿는다. 전해질을 적절하게 선택하면 하강 온도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법이 적어도 -70℃의 최소 온도에서 수행될 수 있다.
- [0123] 상기 방법은 적어도 $750 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 예를 들면, 적어도 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법일 수 있다. 바람직하게는, 상기 방법은 적어도 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $850 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $900 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $950 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $1050 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $1100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 또는 $1300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 전기화학 전지를 충전 및/또는 방전하는 방법이다.
- [0124] 상기 방법은 전기화학 전지의 충전 및 방전 또는 방전 및 충전의 사이클을 수반할 수 있다. 상기 사이클은 두 번 이상 반복될 수 있다. 따라서, 상기 방법은 2 사이클 이상, 5 사이클 이상, 10 사이클 이상, 50 사이클 이상, 100 사이클 이상, 500 사이클 이상, 1,000 사이클 이상, 또는 2,000 사이클 이상을 포함한다.
- [0125] *배터리*
- [0126] 본 발명은 또한 본 발명의 하나 이상의 전기화학 전지를 포함하는 배터리를 제공한다. 배터리는 리튬 이온 배터리일 수 있다.
- [0127] 복수의 셀이 있는 경우, 이들은 직렬 또는 병렬로 제공될 수 있다.
- [0128] 본 발명의 배터리는 도로 차량, 예를 들면, 자동차, 오토바이 또는 트럭에 제공될 수 있다. 대안으로, 본 발명의 배터리는 기차 또는 트램과 같은 철도 차량에 제공될 수 있다. 본 발명의 배터리는 또한 전기 자전거(e bike), 드론, 전기 항공기, 및 전기 또는 하이브리드 보트에 제공될 수 있다. 유사하게는, 본 발명의 배터리는 전동 공구(예: 전동 드릴 또는 톱), 정원 공구(예: 잔디 깎는 기계 또는 잔디 트리머) 또는 가전 제품(예: 칫솔 또는 헤어드라이어)에 제공될 수 있다.
- [0129] 본 발명의 배터리는 회생 제동 시스템에 제공될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 배터리는 휴대용 전자 장치, 예를 들면, 휴대폰, 노트북 또는 태블릿에 제공될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 배터리는 전력망 관리 시스템에 제공될 수 있다.
- [0132] *용도*
- [0133] 본 발명은 일반적으로 전기화학 전지, 예를 들면, 본 명세서에 기재된 바와 같은 전기화학 전지에서 니오븀 함유 금속 산화물 표면을 갖는 작업 전극의 용도를 제공한다. 전형적으로, 충전 또는 방전 동안의 전기화학 전지의 온도는 45℃ 이상, 예를 들면, 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는 60℃ 이상이다. 대안으로, 충전 또는 방전 동안 전기화학 전지의 온도는 10℃ 이하, 예를 들면, 5℃ 이하 또는 0℃ 이하이다.
- [0134] 상기 작업 전극은 본원에 기재된 방법에서 사용될 수 있다.
- [0135] *기타 선호 사항*
- [0136] 각각의 모든 조합이 개별적으로 명시적으로 인용된 바와 같이 상술한 양태의 각각의 모든 호환 가능한 조합이 본원에 명시적으로 개시되어 있다.
- [0137] 본 발명의 다양한 추가 측면 및 양태는 본 개시내용을 고려하여 당업자에게 명백할 것이다.
- [0138] 본원에서 사용된 "및/또는"은 다른 것과 함께 또는 다른 것 없이 2개의 지정된 특징 또는 구성요소 각각의 특정 개시로 간주되어야 한다. 예를 들면, "A 및/또는 B"는 각각이 본원에서 개별적으로 설명된 것처럼 (i) A, (ii)

B 및 (iii) A 및 B 각각의 특정 개시로 간주되어야 한다.

[0139] 문맥이 달리 지시하지 않는 한, 위에 기재된 특징의 설명 및 정의는 본 발명의 임의의 특정 측면 또는 양태로 제한되지 않고 기술되는 모든 측면 및 양태에 동일하게 적용된다.

[0140] 본 발명의 특정 측면 및 양태는 이제 예로서, 그리고 상술한 도면을 참조하여 설명될 것이다.

[0141] **실험**

[0142] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0143] **실시예 1**

[0144] $Nb_{16}W_5O_{55}$ 의 합성

[0145] $Nb_{16}W_5O_{55}$ (NWO)는 NbO_2 (Alfa Aesar, 99+%) 또는 백색 Nb_2O_5 (Sigma, 99.9985%)와 WO_2 (Alfa Aesar, 99.9%)를 대략 1 내지 5 그램 배치로 공-열산화하여 합성하였다. 부분적으로 환원된 산화물을 16:5 몰비의 0.001 g 이내로 덩어리화하고, 마노 절구와 막자를 사용하여 손으로 함께 분쇄하고, 10 MPa에서 펠렛으로 압축하고, 백금 도가니에서 10 K·MIN⁻¹ 내지 1473 K의 속도로 가열하고 상기 로(furnace)에서 약 2시간에 걸쳐서 자연 냉각하였다. NWO 분말은 X-선 회절에 의해 순수한 상으로 확인되었다.

[0146] **전극 제조**

[0147] NMC-662는 Targray USA에서 입수하였다. N-메틸-2-피롤리돈에 분산된 Super P(TIMCAL) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF; Kynar)를 각각 전도성 재료 및 결합제로 사용하였다. 모든 슬러리는 활성 재료 90%, super P 5%, PVdF 결합제 5%로 구성되었으며, Thinky 믹서 250으로 혼합하였다. NMC 및 LFP 전극은 건조실에서 80℃의 오븐에서 2시간 동안 건조되었고, NWO 전극은 주위 대기 하에서 밤새 60℃의 오븐에서 건조되었다. 모든 전극은 실온에서 캘린더링되었고, 전극 로딩은 8.0 내지 8.3 mg/cm²(NMC), 8.4 내지 8.7 mg/cm²(LFP) 및 8.8 내지 9.4 mg/cm²(NWO)이었다.

[0148] **전기화학적 특성화**

[0149] 모든 전기화학적 측정은 2032형 스테인리스 스틸 코인 전지로 평가되었다. 준비된 캐소드 및 애노드 전극을 100℃에서 3시간 동안 진공 하에 건조시킨 후, 공기에 노출시키지 않으면서 아르곤이 충전된 글로브 박스(MBraun)에 옮겼다. 반쪽 전지 및 전체 전지는 에틸렌 카보네이트(EC): 디메틸 카보네이트(DMC)(1:1 v/v) 중의 1.0 M 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)로 구성된 LP30 전해질(Sigma-Aldrich)을 사용하여 글로브 박스에서 조립되었다. 폴리에틸렌 분리막(Toray)은 진공 하에 40 ℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 사용되었다. 전해질 분석을 위해 유리섬유 필터(Whatman, GE)를 분리막으로서 사용하였다. 필터도 건조 오븐(Buchi)에서 진공 하에 150℃에서 건조시켰다. 10, 25 및 60 ℃에서의 온도 조절 오븐에서 갈바노스탯/포텐시오스탯(BioLogic)을 사용하여 다양한 전류 밀도에서 정전류 전기화학 시험을 수행하였다. 모든 시험 전지는 활성 물질의 실제 용량을 기반으로 하여 계산된 1.1 내지 1.2의 음수 내지 양수 용량 비율을 갖는다. 즉, NWO의 경우 171.3 mAh/g, NMC의 경우 175 mAh/g 및 LFP의 경우 165 mAh/g이다. 이 연구에서 전체 전지 용량은 캐소드의 활성 재료 질량에 의해 계산된다. 대칭형 전지 시험을 위해 동일한 부하를 갖는 2개의 전체 전지를 0.2C에서 작동시켰고, 임피던스는 충전 단계에서 2.0V에서 측정하였다. 1 MHz 내지 100 mHz의 주파수는 10 mV의 적용된 진폭으로 스캔되었다. 이후, 글로브 박스에서 전지를 분해하고, 2개의 대칭 전지를 새로운 LP30 전해질로 조립하였다. 동일한 조건에서 대칭 전지에서 전기 화학적 임피던스를 다시 측정하였다.

[0150] **전극의 특성화**

[0151] 특성화를 위해 세포를 분해하고 DMC로 세정한 다음, 진공 상태에서 사전 챔버에서 완전히 건조하였다. 원래 전극 및 사이클링 전극의 X선 회절 패턴은 Cu K α 소스를 사용하여 주변 온도에서 X선 회절계(Empyrean, Panalytical)로부터 투과 모드로 획득하였다. 재료의 격자 매개변수, 위상 및 순도는 Fullprof 소프트웨어를 사용하여 Rietveld 정제에 의해 결정되었다.

[0152] **열 안정성**

[0153] NWO/NMC 및 NWO/LFP 전지의 열 성능 안정성은 10, 25 및 60 ℃에서 시험되었다(도 2). 두 전지에서 60 ℃(10 ℃)에서 상이한 C-속도로 시험한 전지의 방전 용량은 25 ℃에 비해 상대적으로 높은(낮은) 값을 나타낸다. 이

러한 현상은 전지에서 전하 이동 및 확산 반응의 동역학과 관련이 있을 수 있다. NWO/NMC 전지의 장기 사이클링 성능은 60℃에서 10C(도 2의 b) 및 10℃ 및 25℃에서 5C(도 2의 c)의 세 가지 상이한 조건 하에서 300 사이클 동안 평가되었다. 60℃(10C)에서의 전지 사이클링은 30.8%의 방전 용량 손실을 초래한 반면, 25℃(5C) 및 10℃(5C)에서의 전지는 9.2% 및 15.5% 용량 손실을 나타냈다. NWO/LFP 전지의 가변 온도 사이클링은 5C 속도에서 1000 사이클 동안 수행되었다. 10℃, 25℃ 및 60℃의 온도에서(도 2의 e), 각각 6.9%, 7.9% 및 18.1% 용량 손실이 1000 사이클에 걸쳐 관찰되었다. 이는 NWO/LFP 조합이 본원에 사용된 전해질을 사용하는 NWO/NMC보다 더 나은 사이클링 안정성과 작동 온도 범위를 가지고 있음을 나타낸다.

[0154] 실시예 2

[0155] 0.1 Ah 내지 5 Ah 범위에서 상이한 용량으로 여러 전지를 구성하였다. 애노드는 리튬 니오븀 산화물 표면층을 갖는 흑연과 같은 소판을 포함하였다. 활성 재료 92%, 전도성 재료 3% 및 결합제 5%(PVDF 또는 SBR/CMC)의 슬러리를 준비하고 혼합하여 집전체, 예를 들면, 알루미늄 또는 구리에 코팅으로 침착하였다. 이를 리튬 금속 산화물, 예를 들면, NMC622 또는 N811을 포함하고 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 기재의 분리막으로 감은 캐소드와 쌍을 이루어 셀리 물을 수득한다(도 5 참조).

[0156] 셀리 물을 금속 캔 또는 파우치(도 5)에 넣고 리튬 염, 예를 들면, LiPF_6 을 함유하는 전해질로 채우고 밀봉하였다. 밀봉된 전지는 외부 전원으로 정전류, 정전압 모드로 충전되어 원하는 전압, 예를 들면, 3 V 또는 4.2 V로 전지를 충전한 후 1 V 또는 0 V까지 정전류로 방전된다.

[0157] 1 Ah 전지의 경우 1C는 1A의 충전 또는 방전 전류와 같으며 1 시간 내에 전지를 완전히 충전/방전할 것이다. 2C에서는 동일한 전지가 0.5 시간 내에 충전/방전되고 0.5 C에서는 2시간 내에 충전/방전될 것이다. 사이클링 데이터는 충전 중에 전지에 입력되거나 방전 중에 전지로부터 수득한 C-속도 또는 전류를 변경하여 생성된다.

[0158] 열 안정성

[0159] 도 3은 0.16 Ah 용량의 전지에 대한 열 성능 안정성을 보여준다. 전지는 리튬 니오븀 산화물 표면층이 없는 전지에 대해 65℃에서 시험된다. 방전 속도는 0.5 C(155 mAh)이고 충전 속도는 0.5C 내지 10C에서 가변적이다(도 3의 a). 코팅되지 않은 애노드를 포함하는 전지는 10C 충전에서 50%에 가까운 용량 손실을 나타내는 반면, 표면 니오븀 함유 금속 산화물 층을 갖는 애노드를 포함하는 전지는 10C에서 15% 미만의 용량 손실을 나타낸다. 코팅된 전지의 장기 사이클링 성능은 12C 충전 및 0.5C 방전 체제에서 500 사이클 동안 평가되었다(도 3의 b). 코팅되지 않은 전지는 65℃에서 500 사이클에 걸쳐 50%에 가까운 용량 손실을 나타낸다. 대조적으로, 코팅된 애노드를 포함하는 전지는 65℃에서 500 사이클에 걸쳐 매우 작은 용량 손실(5% 미만)을 나타낸다.

[0160] 도 3의 c 및 d는 리튬 니오븀 코팅된 애노드를 포함하는 전지에 대한 60℃ 및 25℃에서의 사이클링 간의 비교를 제공한다. 시험된 C-속도에서 전지 사이클링은 20%의 용량 손실만 발생하는 것(도 3의 c)과 용량은 400 사이클 이상에서 대체로 유지된다는 것(도 3의 d)을 알 수 있다. 이는 니오븀 함유 금속 산화물 코팅된 애노드 전지가 코팅되지 않은 애노드 전지와 비교하여 상승 온도에서 우수한 사이클링 안정성을 가짐을 나타낸다.

[0161] 추가 실시예

[0162] 음극 조성물이 니오븀 텅스텐 산화물 표면을 갖는 흑연과 같은 소판을 포함하는 추가 전지를 구성하였다. 전지는 또한 상승 온도에서 우수한 사이클링 안정성을 갖는다.

[0163] 참조

[0164] 리튬 이온 배터리에서 온도 효과 및 열 영향: A Review, Progress in Natural Science: Materials International, Shuai Ma et al., December 2018).

[0165] 전기 자동차 범위 시험: AAA proprietary research into the effect of ambient temperature and HVAC use on driving range and MPGe, American Automobile Association, Feb 2019

[0166] 고속 리튬 이온 에너지 저장용 니오븀 텅스텐 산화물, Griffith et al. Nature, Vol 559, pp. 556-559.

[0167] 애노드 활성 재료, 캐소드 활성 재료 및 고체상 전해질에 대한 나노 엔지니어링 코팅 및 나노 엔지니어링 코팅을 함유하는 배터리의 제조방법, Albano, et al., US 2016/0351973.

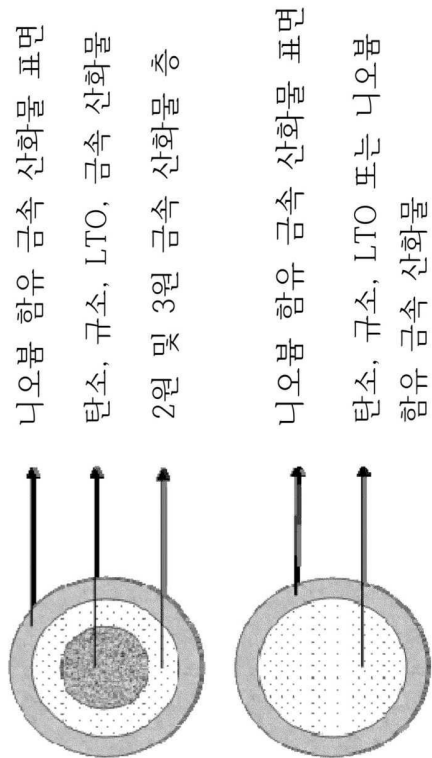
[0168] Inoue et al., US 2013/0266858

[0169] Kashimura, EP 3522268

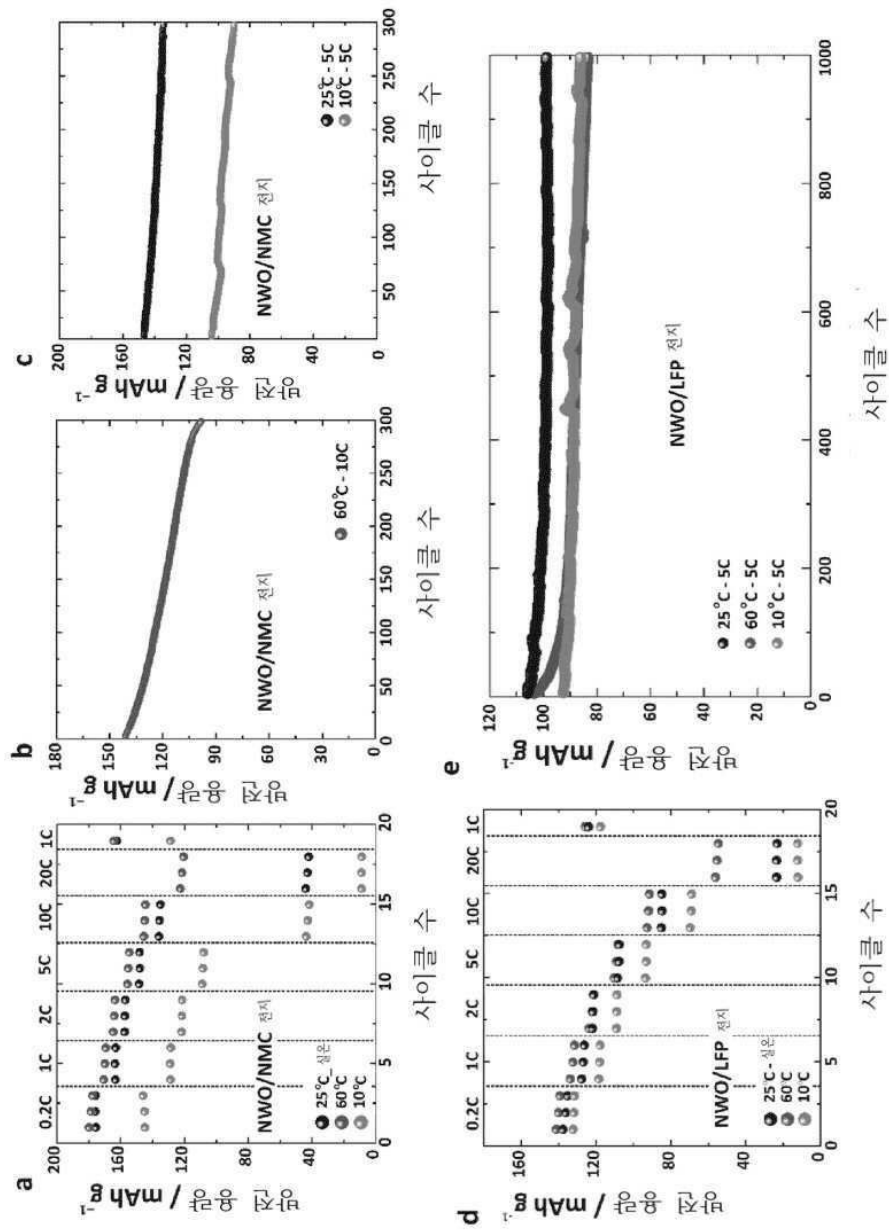
- [0170] Kawasaki, et al. US 2019/0097226
- [0171] Mizawa, et al., US 2015/0221933
- [0172] Waseda, et al., US 2017/0141386

도면

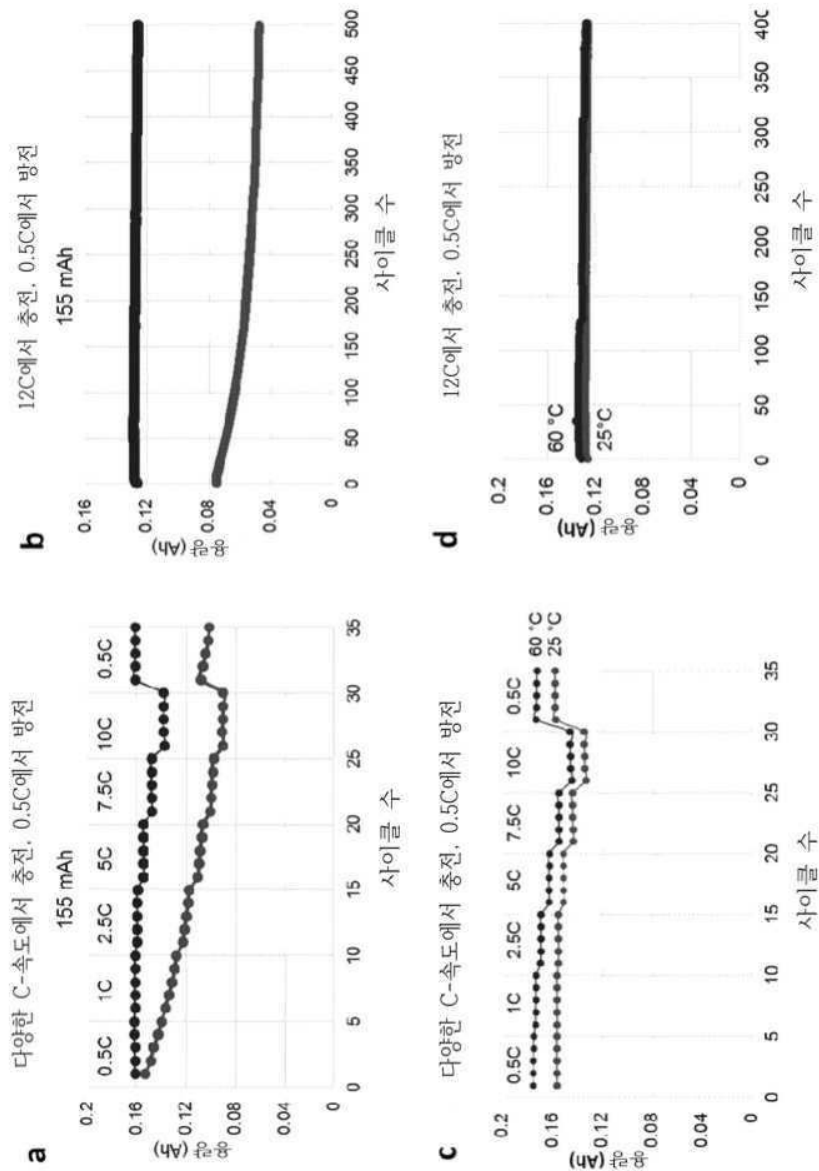
도면1



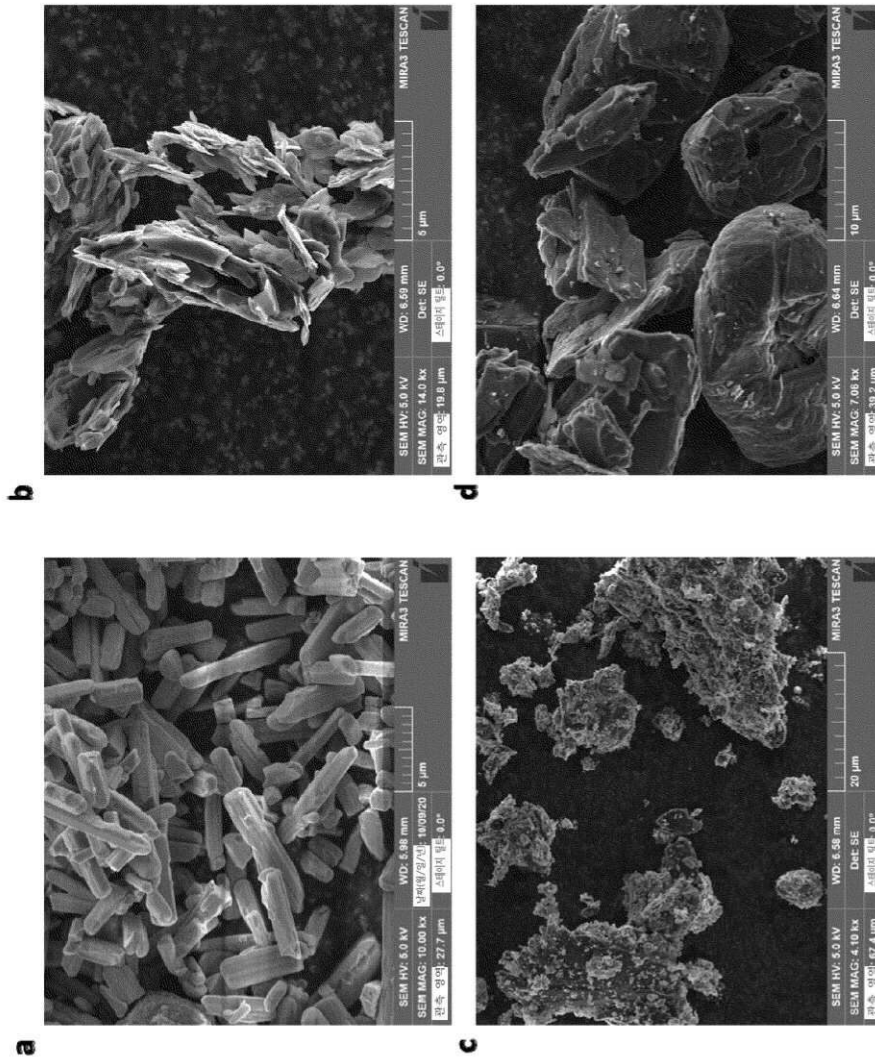
도면2



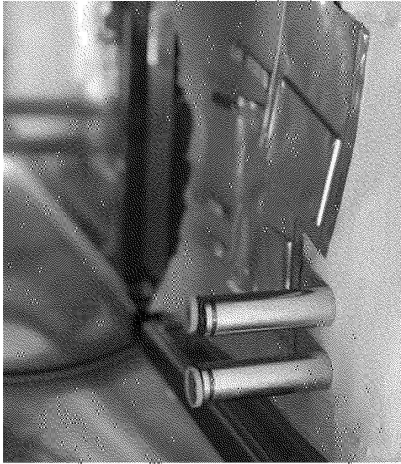
도면3



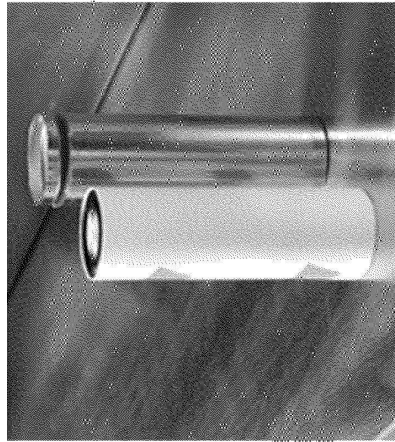
도면4



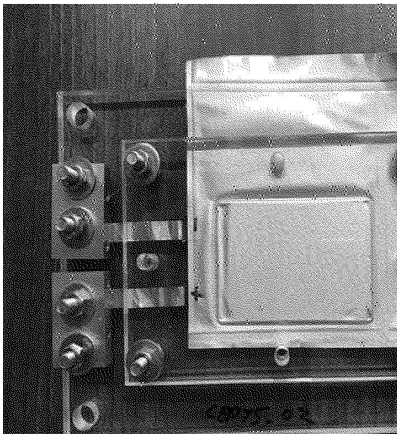
도면5



b



d



a



c