



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041332
(43) 공개일자 2020년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/40 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 19/00 (2006.01) C22C 24/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/405 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006201
(22) 출원일자(국제) 2018년08월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050988
(87) 국제공개번호 WO 2019/033211
국제공개일자 2019년02월21일
(30) 우선권주장
2976241 2017년08월15일 캐나다(CA)

(71) 출원인
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르
르네레베스크 웨스트 75
(72) 발명자
자그립, 까림
캐나다, 퀘벡 지4엔 1페8, 롱거일, 뤼 마르셀르
페롱, 2006
아르망, 미셸
프랑스공화국, 75014 빠리, 뤼 다게르 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오리진

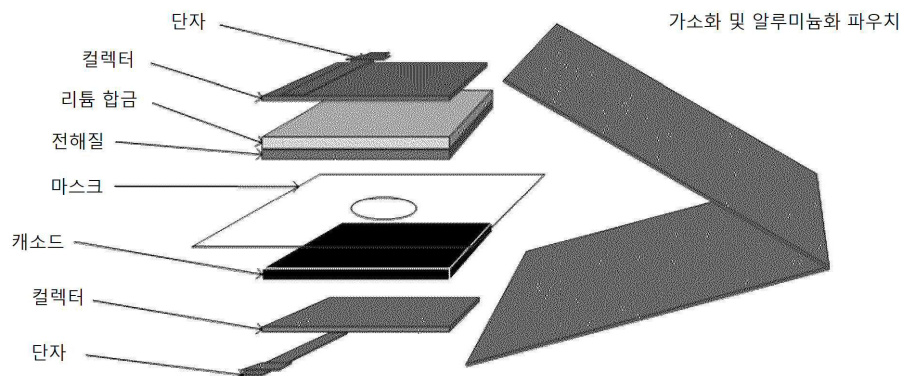
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 리튬-기반 합금 형태의 전극 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

설명된 본 기술은 리튬 축전지에서 애노드의 제조에 사용되는 리튬계 합금 전극 재료들 및 이들을 획득하는 방법에 관한 것이다. 합금은 금속 리튬, 마그네슘 및 알루미늄으로부터 선택된 금속 성분(X^1) 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 아연, 알루미늄, 규석, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 망간, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈, 게르마늄, 몰리브덴 및 철로부터 선택된 금속 성분(X^2)을 포함한다. 이와 같이하여 얻어진 전극 재료들을 제조하는 방법 및 그 용도 또한 설명된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 19/007 (2013.01)

C22C 24/00 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

(72) 발명자

부샤르, 파트릭

캐나다, 퀘벡 제9엔 1베2, 샤위니강, 뒤 데 제라블르, 1184

베를, 세르쥬

캐나다, 퀘벡 제0엑스 3아쉬0, 썩-띠뜨, 뒤 베에르 130

뮈르코뜨, 낭쎬

캐나다, 퀘벡 제0엑스 3아쉬0, 썩-띠뜨, 뒤 베에르 130

르블랑, 도미니끄

캐나다, 퀘벡 제9아쉬 4지4, 베강꾸르, 아브뒤 뒤 샤지페르 2395

아무제가르, 까미얍

캐나다, 퀘벡 아쉬3에흐 2아쉬9, 몽-루와이알, 슈맹 뒤셰르느 1290

명세서

청구범위

청구항 1

전극 재료로서:

- 금속 리튬;
- 마그네슘 및 알루미늄으로부터 선택된 금속 성분(X^1); 및
- 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, 지르코늄, 구리, 은, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 몰리브덴 및 철로부터 선택된 금속 성분(X^2),을 합금의 형태로 포함하고,

상기 금속 성분(X^2)은 상기 금속 성분(X^1)과 상이하고, 금속 리튬과 상이하며;

상기 금속 리튬은 적어도 65 중량%의 농도로 존재하고, 상기 금속 성분(X^1)은 0.1 내지 30 중량%의 농도로 존재하고, 상기 성분(X^2)은 0.1 내지 5 중량%의 농도로 존재하고, 상기 재료 중 성분들의 농도 $[X^1 + X^2]$ 는 0.2 % 내지 35 %이고, $[Li] > [X^1] > [X^2]$ 인, 전극 재료.

청구항 2

전극 재료로서:

- 금속 리튬;
- 마그네슘 및 알루미늄으로부터 선택된 금속 성분(X^1); 및
- 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, 지르코늄, 구리, 은, 비스무트, 코발트, 아연, 알루미늄, 규석, 주석, 안티몬, 카드뮴, 수은, 납, 망간, 붕소, 인듐, 탈륨, 니켈 및 게르마늄으로부터 선택되는 금속 성분(X^2)을 합금 형태로 포함하고,

상기 금속 성분(X^2)은 금속 성분(X^1)과 상이하고, 금속 리튬과 상이하며;

상기 금속 리튬은 적어도 65 중량%의 농도로 존재하고, 상기 금속 성분(X^1)은 0.1 내지 30 중량%의 농도로 존재하고, 상기 성분(X^2)은 0.05 내지 5 중량%의 농도로 존재하고, 상기 재료 중의 성분들의 농도 $[X^1 + X^2]$ 는 0.15 % 내지 35 %인, 전극 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^1)은 마그네슘인, 전극 재료.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^1)은 알루미늄인, 전극 재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Na, K, Zr 및 희토류로부터 선택되는, 전극 재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Na, K, Rb 및 Cs로부터 선택된 알칼리 금속인, 전극 재료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 알칼리 토금속인, 전극 재료.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu 및 그 혼합물(예 : 미시메탈)로부터 선택된 희토류인, 전극 재료.

청구항 9

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 그 혼합물(예 : 미시메탈)로부터 선택된 희토류인, 전극 재료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Zr, Cu, Ag, Mn, Zn, Al, Si, Sn, Mo 또는 Fe로부터 선택되는, 전극 재료.

청구항 11

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 성분(X^2)은 Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 또는 Ge로부터 선택되는, 전극 재료.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 재료는 15 내지 300 μm 의 두께를 갖는 얇은 포일인, 전극 재료.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 두께가 15 내지 200 μm 인, 전극 재료.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 두께는 15 내지 100 μm 인, 전극 재료.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 두께는 15 내지 50 μm 인, 전극 재료.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 한정된 전극 재료의 제조 방법으로서,

- a. 용융된 합금 욕조에서 금속 성분(X^1)과 상기 금속 리튬을 용융시킴으로써 합금화하는 단계;
- b. 상기 금속 성분(X^2)을 상기 용융 합금 욕조에 첨가하는 단계; 및
- c. 상기 단계(b)에서 획득된 상기 합금을 빌렛 형태와 같은 압출에 적합한 형태로 영구 몰드 내에서 응고시키는 단계를 포함하는, 전극 재료의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

- d. 고체 빌렛을 롤링에 적합한 얇은 포일(100-600 μ m)로 변형시키는 단계; 및
- e. 상기 얇은 포일을 롤링에 의해 얇은 포일(15-200 μ m)로 변형시키는 단계를 더 포함하는, 전극 재료의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

- d. 고체 빌렛을 롤링에 적합한 얇은 포일(100-300 μ m)로 변형시키는 단계; 및
- e. 상기 얇은 포일을 단일 단계의 라미네이션을 통해 초박형 포일(15-50 μ m)로 변형시키는 단계를 더 포함하는, 전극 재료의 제조 방법.

청구항 19

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합금 응고 단계(alloy solidification step)는 제어된 속도로 영구 몰드에서 수행되는, 전극 재료의 제조 방법.

청구항 20

전류 컬렉터 상에 도포되는 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 전극 재료를 포함하는 애노드.

청구항 21

전류 컬렉터 상에 도포되는 제 17 항 또는 제 18 항에 한정된 방법의 단계(e)에서 획득된 초박형 포일을 포함하는 애노드.

청구항 22

캐소드, 전해질 및 애노드를 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 애노드는 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 한정된 전극 재료를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 23

캐소드, 전해질 및 제 20 항 또는 제 21 항에 한정된 애노드를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 24

캐소드, 전해질, 및 제 16 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 한정된 방법에 의해 획득된 전극 재료를 포함하는 애노드를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 25

리튬 축전지로서,

제 22 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 한정된 전기화학 전지를 포함하는, 리튬 축전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 적용 가능한 법률에 따라 2017년 8월 15일에 출원된 캐나다 특허출원 제2,976,241호에 대한 우선권을 주장하며, 그 내용은 모든 목적들을 위해 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.
- [0002] 본 출원은 전기화학 전지의 분야를 지칭한다. 이 기술은 보다 구체적으로 리튬계 합금 형태의 전극 재료를 제조하는 방법, 이와 같이 얻어진 합금 및 전극 재료, 및 예를 들어 리튬 배터리의 애노드로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬 금속 배터리들에 중합체 전해질들의 사용을 제안하는 아르만드(Armand)의 초기 개척작업(미국특허 제 4,303,748호) 이후, 1980년대 폴리에테르-기반 고체 중합체 전해질 리튬 축전지들을 개발하기 위한 상당한 노력이 기울여졌다. 비정질 중합체 호스트들과 함께 Li^+FSI^- 및 Li^+TFSI^- 와 같은 리튬 염들의 개발은, 고체 전해질을 통해 더 양호한 전도율을 얻는 것을 가능케 하였다(Gauthier, M. 등에 의한 J. of Power Sources 54.1(1995): 163-169). 그러나 1990년대 초, 전기 디바이스의 안전성을 향상시키기 위해 리튬-이온 배터리들이 개발되었다. 그러나, 에너지 밀도에 관해, 전-고체-상태 리튬 축전지는 여전히 매우 매력적이다(Hovington, P. 등에 의한 Nano letters 15.4(2015): 2671-2678).
- [0004] 리튬 금속은, 매우 높은 이론상 비용량(3860 mAh.g^{-1}), 낮은 밀도(0.53 g.cm^{-3})로 인해, 그리고 리튬이 가장 낮은 전기화학 전위를 갖기 때문에(-3.04 V vs. SHE)(Xu, W. 등에 의한 Energy & Environ. Sci. 7.2(2014): 513-537), 충전 가능한 배터리들에 대한 이상적인 애노드 재료로 설명된다. 전-고체-상태 리튬 축전지들은 종래의 액체 전해질 배터리들보다 많은 장점들을 갖는다. 이들 장점들은 일반적으로 더 낮은 무게 뿐만 아니라 상당히 높은 전력 밀도 및 비에너지를 포함한다. 또한, 이들 배터리들은 환경에 독성 액체 전해질이 누출될 위험을 제거하기 때문에 보다 환경 친화적인 것으로 간주된다.
- [0005] 그러나, 리튬은 공기 중의 수분과의 매우 높은 반응성을 갖는 것에 덧붙여, 열악한 기계적 특성들을 갖고, 대부분의 재료들에 부착되는 두드러진 경향을 갖는 금속이다(미국특허 제5,528,920호 및 미국특허출원공보 제 2017/0179491A1호). 이들은 특히 $200 \mu\text{m}$ 미만의 두께가 얻어질 경우, 롤링에 의해 얇은 리튬 포일들을 얻는 것을 어렵게하는 모든 요인들이다. 또한, 수 가지 중요한 문제들이 종래의 리튬 금속 애노드의 사용과 관련된다; 예를 들어, 안전 문제들 및 특히 반복되는 사이클들 동안 덴트라이트 구조의 형성과 관련된 문제들은 감소된 쿨롱 효율을 초래하여 시스템의 재충전 가능성 및 성능에 영향을 미친다. 리튬 금속의 음의 전극의 사용에 내재된 또 다른 문제는 저융점(180.6°C)이고, 이는 이러한 용점 미만의 온도에서 전기화학 전지의 사용을 제한한다(미국특허 제5,705,293호).
- [0006] 애노드는 일반적으로 리튬 금속, 알루미늄-리튬 합금들, 등과 같은 알칼리 금속들에 기초한 경금속 포일로 제조된다. 순수하거나 낮은 중량 백분율의 추가 합금 금속들을 함유한 고체 리튬은 연성이어서 실온에서 쉽게 절단 및 조작될 수 있다. 얇은 리튬 금속 필름의 제조는 보통 압출에 의해 이루어진다(미국특허 제7,194,884호의 도 1을 참조). 리튬 금속이 다이를 통해 흘러, 점진적으로 금속성 흐름을 최종 원하는 형태로 변형시킨다. 리튬 애노드의 경우, 150 내지 300 마이크론의 두께를 갖는 얇은 리튬 금속 포일은 압출에 의해 직접 획득될 수 있다. 얇은 포일은 추가로 라미네이팅(롤링)되어, 초박형 리튬 필름(15 내지 $50 \mu\text{m}$)을 획득한다(미국특허 제5,528,920호의 도 1을 참조).
- [0007] 알루미늄 또는 마그네슘의 첨가는 성형 프로세스 동안 리튬의 유동성을 개선시킨다(미국특허 제7,194,884호). 알루미늄 또는 마그네슘-함유 합금들(미국특허 제5,102,475호)은 또한 라미네이팅 롤러들의 표면에 덜 부착된다. 이들 리튬 합금들은 초박형 포일의 성형 동안 리튬의 유동성을 향상시킨다. Li-Mg 합금은 또한 용점을 증가시켜, 애노드가 더 높은 온도에 견디는 것을 허용하고, 따라서 확장된 온도 범위에 걸친 배터리의 사용을 허용한다(미국특허 제5,705,293호). 그러나, 이들은 배터리 수명주기를 크게 향상시키지는 않는다. 이러한 특성은 주로 고체 전해질과 리튬의 계면의 안정성에 의해 제어된다.
- [0008] 리튬 금속 애노드의 사용을 제한하는 주요 요인은 전극 표면 상의 덴트라이트들의 형성이다(Xu, W. 등에 의한

Energy Environ. Sci. 7.2(2014): 513-537; Steiger, P. 등에 의한 J. Power Sources 261(2014): 112-119; 및 Jana, A. 등에 의한 J. Power Sources 275(2015): 912-921). 일반적으로, 덴드라이트들의 존재는 충전 및 방전 사이클들 동안 점진적으로 증가하여, 빈번하게 전극들 사이의 전기적 단락 또는 리튬의 단선 및 전기적 분리를 초래한다. 덴드라이트들의 형성은 저속-충전 속도, 고체 전해질 및 배터리에 일정한 압축력의 인가의 이용에 의해 최소화될 수 있다(Li, Z. 등에 의한 J. Power Sources 254(2014): 168-182; Yang, H. 등에 의한 J. Power Sources 272(2014): 900-908; 및 Devaux, D. 등에 의한 J. Electrochem. Soc. 162.7(2015): A1301-A1309). 전해질에 첨가된 일부 첨가제들, 예를 들어 알칼리 금속 이온들(K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+)이 전기증착에 안정화 효과를 갖고, 덴드라이트 리튬 성장을 감소시키는 것으로 설명되었다(Watarai, A. 등에 의한 J. Power Sources 183(2008) 724-729; Vega, J.A. 등에 의한 J. Electrochem. Soc. 156(2009) A253-A259; Stark, J.K. 등에 의한 J. Electrochem. Soc. 158(2011): A1100-A1105; Ding, F. 등에 의한 J. Am. Chem. Soc. 135(2013) 4450-4456; Stark, J.K. 등에 의한 J. Electrochem. Soc. 160(2013) D337-D342; 및 Goodman, J.K.S. 등에 의한 J. Electrochem. Soc. 161(2014) D418-D424). 그러나, 전해질에 이러한 이온들의 첨가는 이들을 포함하는 염들(예를 들어 MFSI)의 사전 제조를 필요로 하여 생산 비용들의 상당한 증가를 초래한다.

[0009] 결과적으로, 종래의 리튬 금속 애노드들과 비교하여 다음의 장점들, 즉 개선된 보존, 유효성, 전기화학적 특성들, 입자 크기, 리튬 확산, 보다 안정된 패시베이션 층, 덴드라이트 성장의 감소, 애노드의 용점을 증가, 또는 리튬 축전지들의 고유 안전성을 향상 중 하나 이상을 제공할 수 있는 합금 형태의 전극 재료들에 대한 증가된 필요성이 존재한다. 다음의 장점들 : 직접 단일-단계 라미네이션(몰링) 프로세스, 더 양호한 표면 조도 또는 감소된 제조 비용 중 하나 이상을 제공하는 전극 재료들을 제조하는 방법에 대한 필요성이 또한 존재한다.

발명의 내용

[0010] 요약

[0011] 일 양상에 따르면, 본 기술은 합금 형태의 다음을 포함하는 전극 재료에 관한 것이다:

[0012] - 금속 리튬;

[0013] - 마그네슘 및 알루미늄으로부터 선택된 금속 성분(X^1); 및

[0014] - 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 지르코늄, 구리, 은, 망간, 아연, 알루미늄, 규소, 주석, 몰리브덴 및 철로부터 선택된 금속 성분(X^2);

[0015] 여기서 금속 성분(X^2)은 금속 성분(X^1)과 상이하고, 금속 리튬과 상이하며;

[0016] 여기서 금속 리튬은 적어도 65 중량% 농도로 존재하고, 금속 성분(X^1)은 0.1 내지 30 중량%의 농도로 존재하고, 성분(X^2)은 0.1 내지 5 중량%의 농도로 존재하며, 재료 중의 성분들 [$X^1 + X^2$]의 농도는 0.2% 내지 35%이고, $[Li] > [X^1] > [X^2]$ 이다.

[0017] 다른 양상에 따르면, 본 기술은 합금 형태의 다음을 포함하는 전극 재료에 관한 것이다:

[0018] - 금속 리튬;

[0019] - 마그네슘 및 알루미늄으로부터 선택된 금속 성분(X^1); 및

[0020] - 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge로부터 선택된 금속 성분(X^2);

[0021] 여기서 금속 성분(X^2)은 금속 성분(X^1)과 상이하고, 금속 리튬과 상이하며;

[0022] 여기서 금속 리튬은 적어도 65 중량% 농도로 존재하고, 금속 성분(X^1)은 0.1 내지 30 중량%의 농도로 존재하고, 성분(X^2)은 0.05 내지 5 중량%의 농도로 존재하고, 여기서 재료 중의 성분 [$X^1 + X^2$]의 농도는 0.15% 내지 35%이다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 금속 성분(X^1)은 마그네슘이다. 다른 실시예에 따르면, 금속 성분(X^1)은 알루미늄이다.

- [0024] 일 실시예에서, 금속 성분(X^2)은 Na, K, Zr 및 희토류로부터 선택된다. 다른 실시예에서, 금속 성분(X^2)은 Na, K, Rb 및 Cs로부터 선택된 알칼리 금속이다. 일 실시예에서, 금속 성분(X^2)은 Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 알칼리 토금속이다. 다른 실시예에서, 금속 성분(X^2)은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 이들의 혼합물(예 : 미시메탈(mischmetal))로부터 선택된 희토류 군으로부터의 금속이다. 다른 실시예에서, 금속 성분(X^2)은 Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Ti, Ni 또는 Ge로부터 선택된다.
- [0025] 일 예에 따르면, 전극 재료는 15 내지 300 μ m의 두께를 갖는 초박형 포일이다. 예를 들어, 두께는 15 내지 200 μ m, 또는 15 내지 100 μ m, 또는 두께는 15 내지 50 μ m이다.
- [0026] 다른 양상에 따르면, 본 기술은 본 명세서에서 한정된 바와 같은 전극 재료의 제조 프로세스에 관한 것으로, 이러한 프로세스는 다음 단계들을 포함한다 :
- [0027] a. 용융된 합금 욕조에서 금속 성분(X^1)과 금속 리튬을 용융시켜 합금화하는 단계;
- [0028] b. 금속 성분(X^2)을 용융 합금 욕조에 첨가하는 단계; 및
- [0029] c. 빌렛 형태와 같은 압출에 적합한 형태를 갖는 영구 몰드에서 (b)에서 획득된 합금을 응고시키는 단계.
- [0030] 일 실시예에서, 프로세스는 다음 단계들을 추가로 포함한다 :
- [0031] d. 고체 빌렛을 롤링에 적합한 얇은 포일(100-300 μ m)로 변환하는 단계; 및
- [0032] e. 롤링에 의해 얇은 포일을 초박형 포일(15-50 μ m)로 변형시키는 단계.
- [0033] 다른 실시예에서, 합금 응고 단계는 제어된 속도로 영구 몰드에서 수행된다.
- [0034] 다른 양상에 따르면, 본 기술은 전류 컬렉터 상에 적용되는, 본 명세서에 한정된 전극 재료를 포함하는 애노드에 관한 것이다. 예를 들어, 본 기술은 전류 컬렉터에 적용되는, 위에서 한정된 프로세스의 단계(e)에서 얻어진 초박 포일을 포함하는 애노드에 관한 것이다.
- [0035] 또 다른 양상에 따르면, 본 기술은 캐소드, 전해질 및 애노드를 포함하는 전기화학 전지에 관한 것으로, 애노드는 본 명세서에 한정된 전극 재료를 포함한다. 예를 들어, 전기화학 전지는 캐소드, 전해질 및 이전 단락에 한정된 애노드를 포함한다. 다른 예에 따르면, 전기화학 전지는 캐소드, 전해질 및 본 명세서에 한정된 프로세스에 의해 획득된 전극 재료를 포함하는 애노드를 포함한다.
- [0036] 마지막 양상에 따르면, 본 기술은 본 명세서에 한정된 전기화학 전지를 포함하는 리튬 축전지에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 일 실시예에 따른 파우치-형 전지의 다양한 층들을 도시한 분해도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 파우치-형 대칭 전지의 다양한 층을 도시한 분해도이다.
- 도 3은 예 5의 전지 1에 기록된 전기화학 임피던스 측정을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 0.8mA/cm²의 전류 밀도에서 예 5의 셀 2에 대한 단락 시간 측정을 도시하는 도면이다.
- 도 5는 예 5의 전지 1(채워진 원형 마크를 갖는 선), 전지 2(채워지지 않은 원형 마크를 갖는 선), 전지 3(채워진 정사각형 마커를 갖는 선), 및 전지 4(채워지지 않은 정사각형 마커를 갖는 선)에 대해 0.6mA/cm², 0.7mA/cm² 및 0.8mA/cm²의 전류 밀도에서 단락 시간의 결과들을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 명세서에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어 및 표현들은 본 기술과 관련된 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것들과 동일한 정의들을 갖는다. 그럼에도 불구하고 사용된 일부 용어 및 표현들의 정의는 아래에 제공된다.
- [0039] 본 문서에서 사용된 용어 "약"은 대략적으로, ~ 근처에, 또는 ~ 쯤을 의미한다. 용어 "약"이 수치 값과 관련하

여 사용될 때, 이는 공칭 값의 위 및 아래의 10% 변동만큼 조절된다. 이 용어는 또한 예를 들어 측정 장치의 실험 오차 또는 반올림을 고려할 수 있다.

[0040] 본 출원에서 값들의 범위가 언급될 때, 달리 명시되지 않는 한, 범위의 하한 및 상한은 항상 정의에 포함된다.

[0041] 본 문서에서 사용된 "리튬과의 호환 가능한"이라는 표현은 리튬과의 화학 반응의 부재, 또는 전기화학 전지의 리튬/전해질 계면에서 전기화학적 교환들에 해를 끼치지 않는 패시메이션 막의 형성을 초래하는 제한된 화학 반응을 의미한다. 용어 "리튬과 호환 가능한"이 캐소드 재료와 관련하여 사용되는 경우, 이는 전기화학적으로 호환 가능하고, 애노드의 극성과 반대 극성인 캐소드 재료를 지칭한다.

[0042] 본 출원은 금속 리튬 및 적어도 2가지 추가 금속 성분들(X^1 및 X^2)을 포함하는 전극 재료들을 기술한다. 금속 성분(X^1)은 마그네슘 또는 알루미늄(Mg 또는 Al)이다. 금속 성분(X^2)은 알칼리 금속들($X^2 = \text{Na, K, Rb 또는 Cs}$), 알칼리 토금속들($X^2 = \text{Mg, Ca, Sr 또는 Ba}$), 희토류들($X^2 = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 또는 이들의 혼합물들 예컨대 미시메탈}$), 및 전이 금속들($X^2 = \text{Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo 또는 Fe}$)로부터 선택되고; 금속 성분(X^2)은 금속 리튬 및 금속 성분(X^1)과 상이하다. 예를 들어, 성분(X^1)은 마그네슘이고 성분(X^2)은 Na, K, Zr, Al 및 희토류들로부터 선택된다. 다른 예에서, 성분(X^1)은 알루미늄이고, 성분(X^2)은 Na, K, Mg, Zr 및 희토류들로부터 선택된다. 다른 예에 따르면, 성분(X^2)은 Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni 및 Ge로부터 선택된다.

[0043] 일 실시예에서, 재료는 삼원 합금으로 구성되는데, 이는 상당한 농도로 임의의 추가 원소의 존재를 배제한다는 것을 의미한다. 일 예에 따르면, 삼원 합금은 0.1% 이상의 농도로 추가 원소를 포함하지 않으며, 바람직하게는 삼원 합금은 0.05% 이상의 농도로 추가 원소를 포함하지 않는다.

[0044] 본 출원은 또한 본 명세서에서 한정되고 합금 형태로 금속 리튬, 금속 성분(X^1)($X^1 = \text{Mg 또는 Al}$), 및 금속 성분(X^2)을 포함하는 전극 재료들의 제조 프로세스를 제안하며, 금속 성분(X^2)은 금속 리튬 및 금속 성분(X^1)과 상이하고, 알칼리 금속들($X^2 = \text{Na, K, Rb 또는 Cs}$), 알칼리 토금속들($X^2 = \text{Mg, Ca, Sr 또는 Ba}$), 희토류들($X^2 = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 또는 미시메탈}$) 및 전기화학 전지들에서 애노드로 사용하기 위한 전이 금속들($X^2 = \text{Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo 또는 Fe}$)로부터 선택된다.

[0045] 제 1 실시예에 따르면, 본 출원은 다음 단계들을 포함하는, 리튬-계 합금 형태의 전극 재료들을 제조하는 프로세스를 기술한다:

[0046] a. 합금을 형성하기 위하여 용융에 의해 용융 욕조에서 금속 리튬과 금속 성분(X^1)을 결합시키는 단계;

[0047] b. 금속 성분(X^2)을 용융 합금 욕조에 첨가하는 단계;

[0048] c. 영구 몰드에서 빌렛 형태의 합금의(합금 요소의 편석을 피하기 위해) 제어된 응고 단계;

[0049] d. 선택적으로, 얇은 포일(100-600 μm , 또는 100-500 μm , 또는 100-400 μm , 또는 심지어 100-300 μm)을 획득하기 위하여 실온에서 빌렛을 압출하는 단계;

[0050] e. 선택적으로, 15 내지 200 미크론, 또는 15 내지 150 미크론, 또는 15 내지 100 미크론, 또는 심지어 15 내지 50 미크론의 두께를 갖는 초박형 포일을 단일 단계에서 얻기 위하여, 실온에서 얇은 포일을 롤링하는 단계; 및

[0051] f. 선택적으로, 리튬 충전지 내의 애노드로서 초박형 포일을 사용하는 단계.

[0052] I. 용융에 의한 결합 프로세스 :

[0053] 일 실시예에 따르면, 금속 리튬, 마그네슘 또는 알루미늄을 포함하고 금속 성분(X^2)을 포함하는 합금은, 180 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서의 용융 및 종래의 야금 기술을 사용하는 주조 및 리튬의 제조와 관련하여 통상 주의사항의 준수에 의해 제조된다. 이 조성물은 상업적으로 순수한 재료들로 제조된다. 이러한 용융은 하나 이상의 단계들

에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 리튬은 다른 금속 성분들을 첨가하기 전에 먼저 용융될 수 있고, 다른 금속 성분들은 함께 또는 별도로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 금속 리튬이 먼저 용융된 후, 성분(X^1)이 첨가되어 제 1 이원 합금을 형성한 다음, 성분(X^2)이 첨가되어 삼원 용융 합금을 형성한다.

[0054] II. 응고 프로세스 :

[0055] 합금 응고는 제어된 방식으로 온도를 감소시킴으로써 수행된다. 응고 동안 분리 현상을 방지하기 위하여, 응고는 영구 몰드 내에서 달성된다. 따라서, 액체 금속 혼합물의 온도는, 영구 몰드 내에서 최소의 액상 합금을 유지하기 위하여 흐름 속도를 조정함으로써, 액상선 온도 근처로 감소되고, 이후 급격히 고상선 온도 아래로 낮아진다(상평형도 계산들에 대해, Bale, C.W. 등에 의한 Calphad 33.2(2009): 295-311를 참조). 영구 몰드의 형상은 압출에 적합한 빌렛 형상을 획득하도록 선택된다. 일 예에 따르면, 몰드의 형상은 직경 6인치의 원통형 전극 재료의 빌렛을 얻을 수 있게 한다.

[0056] III. 전극 재료 조성 :

[0057] 일 양상에 따르면, 합금은 금속 리튬, 금속 성분(X^1)(X^1 = Mg 또는 Al) 및 금속 성분(X^2)을 포함한다. 예를 들어, 금속 성분(X^2)은 알칼리 금속들(예 : Na, K, Rb 또는 Cs), 알칼리 토금속들(예 : Mg, Ca, Sr 또는 Ba), 희토류들(예 : Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 또는 이들의 혼합물, 예를 들어 미시메탈) 및 전이 금속들(Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo 또는 Fe)로부터 선택된다. 금속 성분(X^2)은 금속 리튬 및 금속 성분(X^1)과 상이하다. 즉, X^1 이 알루미늄이면, X^2 는 알루미늄과 다르고, X^1 이 마그네슘이면, X^2 는 마그네슘과 다르다. 예를 들어, 성분(X^1)은 마그네슘이고, 성분(X^2)은 Na, K, Zr, Al 및 희토류들로부터 선택된다. 다른 예에서, 성분(X^1)은 알루미늄이고, 성분(X^2)은 Na, K, Mg, Zr 및 희토류들로부터 선택된다. 금속 리튬, 금속 성분(X^1) 및 금속 성분(X^2)은 모두 상업적으로 순수하다($\geq 99.9\%$).

[0058] 합금은 금속 성분(X^1)($[Li]>[X^1]$) 및 X^2 ($[Li]>[X^2]$)의 농도보다 큰 농도의 금속 리튬을 포함한다. 일 예에 따르면, 합금은 금속 성분(X^1)의 농도보다 큰 농도의 금속 리튬을 포함하며, 금속 성분(X^1) 그 자체는 금속 성분(X^2)의 농도보다 크다($[Li]>[X^1]>[X^2]$). 리튬은 65 내지 99.8 중량%, 예를 들어 65 내지 98 중량%, 또는 예를 들어 70 내지 98 중량%, 또는 65 내지 80 중량%, 65 내지 90 중량%, 또는 75 내지 98 중량%, 또는 75 내지 95 중량%, 또는 80 내지 98 중량%, 등의 농도로 합금에 존재한다. 금속 성분(X^1)은 0.1 내지 30 중량%, 예를 들어 1 내지 30 중량%, 또는 예를 들어 1 내지 25 중량%, 또는 1 내지 15 중량%, 또는 5 내지 20 중량%, 또는 5 내지 15 중량%, 또는 10 내지 30 중량%, 또는 10 내지 20 중량%의 농도를 갖는다. 금속 성분(X^2)(예 : X^2 = Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 미시메탈, Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo 또는 Fe)은 0.05 내지 5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 또는 예를 들어 1 내지 5 중량%, 또는 2 내지 5 중량%, 또는 0.05 내지 3 중량%, 또는 0.1 내지 3 중량%, 또는 0.5 내지 3 중량%의 농도로 존재한다. 합금 재료 내의 첨가제들의 농도 $[X^1 + X^2]$ 는 리튬의 농도보다 낮다, 예를 들어 0.15 중량% 내지 35 중량%, 예를 들어 0.2 중량% 내지 35 중량%, 또는 2 중량% 내지 35 중량%, 또는 2 내지 30 중량%, 10 내지 35 중량%, 20 내지 35 중량%, 2 내지 25 중량%, 5 내지 25 중량%, 또는 2 내지 20 중량%이다. 일 예에 따르면, 합금의 총 조성은 $[Li] + [X^1] + [X^2] = 100\%$ 가 된다. 이러한 총 100%는 또한 3가지 요소들의 상대적 순도를 고려할 수 있다(각각은 실질적으로 순수하다, 즉 상업적으로 순수하다).

[0059] 금속 성분들(X^1 및 X^2)의 농도는, 라미네이션(롤링) 동안 리튬 합금의 유동학적 거동 또는 전기화학적 사이클링 결과들(패시베이션 층 및 덴드라이트 성장의 안정성)을 최적화하기 위해 선택된다.

[0060] 금속 성분(X^2)은 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘을 포함하고 금속 리튬을 제외한 알칼리 금속들로부터 선택될 수 있다.

[0061] 금속 성분(X^2)은 또한 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨을 포함하는 알칼리 토금속들로부터 선택될 수 있고,

금속 성분(X^2)은 금속 성분(X^1)과 상이하다.

[0062] 금속 성분(X^2)은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 또는 루테튬, 및 미시메탈을 포함하는 희토류들로부터 선택될 수 있다.

[0063] 마지막으로, 금속 성분(X^2)은 Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo 또는 Fe로부터 선택될 수 있다. 금속 성분(X^2)은 금속 성분(X^1)과 상이하다.

[0064] IV. 압출 프로세스 :

[0065] 일 실시예에 따르면, 전극 재료로 만들어진 빌렛은 예를 들어 약 100 내지 300 미크론의 두께를 갖는 얇은 포일을 얻기 위한 유압 프레스를 사용하여 통상적인 방식으로 압출된다. 합금 잉곳에 가해지는 압력은 분명히 합금의 가소성에 의존하지만, 일반적으로 6인치 직경의 빌렛에 대해 100 내지 500톤 사이에서 변한다(미국특허 제 7,194,884호). 압출 동안 빌렛의 실질적인 변형은 합금의 화학적 균일성을 개선시킨다.

[0066] V. 라미네이션(롤링) 프로세스 :

[0067] 포일의 두께는 실온 및 건조한 공기 하에서 라미네이션(롤링)에 의해 감소되어 초박형 포일을 얻는다. 라미네이션은 예를 들어, 약 15 μ m 내지 50 μ m의 두께를 갖는 초박형 포일을 얻기 위해 필름의 두께를 감소시키기에 충분한 압력, 속도 및 각도 하에서 2개의 작업 롤들 사이에서 통상적인 방법을 사용하여 수행된다. 이 실시예에 따라, 라미네이션은 단일 연속 단계에서, 그리고 최대 50 m/분, 바람직하게는 최대 20 m/분의 롤링 속도로 수행될 수 있다(미국특허 제 5,528,920호). 포일의 강력한 두께 감소는 합금을 가열하고, 스트레인 경화 및 구조의 재결정화에 의해 균질화를 허용한다. 라미네이션 단계는 또한 결정 구조의 입자 크기뿐만 아니라 포일의 표면 조도에 상당한 영향을 미친다.

[0068] VI. 대칭 및 전기화학 전지들 :

[0069] 본 명세서에서 생성된 전극 재료들로 제조된 합금의 초박형 포일들은 전기화학 전지들의 제조에 유용하다. 예를 들어, 전기화학 전지들은 적어도 하나의 캐소드, 본 기술의 전극 재료를 포함하는 하나의 애노드(예를 들어, 초박형 포일 형태) 및 캐소드와 애노드 사이에 위치한 전해질을 포함한다.

[0070] a. 캐소드들

[0071] 본 출원은 덴트라이트 성장에 대한 다양한 리튬 합금들의 성능을 평가하기 위해 대칭 전지들, 즉, 리튬 합금 애노드(및 캐소드)의 사용을 기술한다. 대안적으로, 본 출원은 전기화학적 활성 캐소드 재료로서 리튬 철 인산염(LFP)과 조합하여 초박형 리튬-계 합금 포일들(애노드)의 용도를 기술한다.

[0072] 그러나, 기재된 애노드는 리튬과 호환 가능한 임의의 활성 재료를 갖는 전기화학 배터리에 사용될 수 있다. 전기화학적 활성 캐소드 재료들의 비제한적 예들은 금속 인산염들 및 리튬 금속 인산염들(예를 들어, LiM'PO₄ 및 M'PO₄, 여기서 M'는 Fe, Ni, Mn, Co 또는 이들의 조합), 바나듐 산화물(예를 들어, LiV₃O₈, V₂O₅F, LiV₂O₅, 등) 및 LiMn₂O₄, LiM''O₂(M''는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합), Li(NiM'')O₂(M''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, 등 또는 이들의 조합), 또는 서로 및 리튬 애노드와 호환 가능할 때 상기 재료들의 둘 이상의 조합이다. 예를 들어, 캐소드 활성 재료는 리튬 철 인산염(LFP)이다. 캐소드 활성 재료는 또한 예를 들어 유기 전구체의 열분해에 의해 획득된 탄소로 선택적으로 코팅된 입자들의 형태일 수 있다.

[0073] 캐소드 전기화학 활성 재료는 또한 전자 전도성 재료, 예를 들어 카본 블랙, Ketjen™ 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유들, 탄소 나노섬유(예를 들어, VGCF) 또는 탄소 나노튜브들과 같은 탄소 소스를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 활성 재료는 아세틸렌 블랙 및 VGCF를 포함한다.

[0074] 전기화학 활성 재료는 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 바인더는 중합체 전해질들에 사용되는 중합체이다.

[0075] b. 전해질

[0076] 본 출원은 전기화학 전지 또는 리튬 배터리, 예를 들어 전-고체-상태 리튬 축전지에서 고체 중합체 전해질과 함께 사용될 수 있는 리튬 필름을 기술한다. 그러나, 순수한 리튬 전극들 또는 본 출원의 리튬 합금의 사용과 호

환 가능하다면, 임의의 액체, 겔 중합체 또는 고체 중합체 전해질과 함께 사용될 수 있다.

- [0077] 고체 중합체 전해질의 비제한적 예들은 하나 이상의 임의로 가교된 극성 고체 중합체들 및 하나 이상의 염, 예를 들어 LiTFSI, LiPF₆, LiDCTA, LiBETI, LiFSI, LiBF₄, LiBOB, 등과 같은 리튬 염을 포함할 수 있다.
- [0078] 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)를 기본으로 하는 것들과 같은 폴리에테르형 중합체들이 사용될 수 있지만, 고체 중합체 전해질들을 제조하기 위한 수 가지 다른 리튬 호환 가능한 중합체들이 또한 알려져 있다.
- [0079] 호환 가능한 액체 전해질들은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), γ -부티롤락톤(γ -BL), 비닐 카보네이트(VC) 및 이들의 혼합물, 및 리튬 염들과 같은 극성 비양성자성 용매를 포함하는 유기 액체 전해질들을 제한없이 포함한다. 호환 가능한 액체 전해질들의 다른 예들은 LiCl, LiBr, LiF와 같은 리튬 염들, 및 이들을 포함하는 조성물들, 또는 유기 염들을 포함하는 용융 염 전해질을 포함한다.
- [0080] 호환 가능한 겔형 중합체 전해질들은 예를 들어 중합체 전구체들 및 리튬 염들, 비양성자성 극성 용매, 및 필요 시 중합/가교 개시제를 포함할 수 있다. 이러한 겔 전해질들의 예들은 국제특허출원 공보 제W02009/111860A1호 및 제W02004/068610A2호에 기술된 겔 전해질들을 제한없이 포함한다. 겔 전해질은 액체 전해질과 같이 중합체 분리막과 같은 분리막을 함침시킬 수 있다.
- [0081] 예를 들어, 전해질은 리튬 염 LiTFSI가 용해된 에틸렌 옥사이드 공중합체를 포함하는 분지형 중합체 전해질일 수 있다.
- [0082] c. 애노드
- [0083] 다른 양상에 따르면, 애노드는 본 명세서에 한정된, 바람직하게는 전류 컬렉터 상에 도포된 얇은 또는 초박형 포일 형태의 재료를 포함한다. 전류 컬렉터의 예는 구리 또는 니켈을 포함한다. 그러나, 금속 리튬 또는 본 출원의 합금과 호환 가능한 다른 유형들의 전류 컬렉터가 또한 사용될 수 있다.
- [0084] 일 예에 따르면, 본 출원의 전기화학 전지들은 파우치-형 전지들이며, 가소화 및 알루미늄화 파우치, 연결을 위한 2개의 단자 탭들, 2개의 전류 컬렉터들, 캐소드, 한정된 크기를 갖는 마스크, 전해질 및 리튬 합금 애노드를 포함한다. 파우치-형 전지 조립체의 개략도는 도 1에 도시되어 있다. 대안적으로, 본 출원의 전지들은 도 2에 설명된 바와 같은 파우치-형 대칭 전지들이고, 다음의 요소들, 즉 가소화 및 알루미늄화 파우치, 연결을 위한 2개의 단자 탭들, 2개의 전류 컬렉터들, 한정된 크기를 갖는 마스크, 전해질 및 2개의 리튬 합금 전극들을 포함한다.
- [0085] Brissot의 박사논문(Brissot, C. Ecole Polytechnique, Palaiseau, 1998)에 설명된 바와 같이, 덴트라이트 성장은 캐소드 관련 문제를 극복하기 위하여, 2개의 리튬 전극들과 중합체 전해질(PEO 및 LiTFSI)을 포함하는 도 2에 표시된 대칭 전지에서 연구되었다.
- [0086] 이들 전지들은 수 제곱센티미터 정도의 작은 표면적에서 산업용 배터리들의 기하학적 구조를 재현한다. 필름 형태의 요소는 평평하게 적층되고, 22.2mm 폴리프로필렌 마스크와 함께 삽입되는데, 폴리프로필렌 마스크는 전해질에 노출된 전극의 활성 표면의 범위(3.8cm²)를 명확하게 결정하고, 전극들 사이의 가능한 내부 단락을 방지한다.
- [0087] 본 명세서에 기술된 전극 재료는 또한 리튬 배터리, 리튬-공기 배터리들 또는 리튬-황 배터리들과 같은 리튬 축 전지들에 사용될 수 있다.
- [0088] 다른 양상에 따르면, 본 출원의 전기화학 전지들은 하이브리드 또는 전기 자동차들, 또는 휴대용 전자 디바이스들에 사용된다.
- [0089] **예들(EXAMPLES)**
- [0090] 다음의 비-제한적인 예들은 예시적인 것이며, 설명된 본 발명의 범위를 추가로 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0091] **예 1 : 이원 합금 전극 재료의 제조**
- [0092] (a) 이원 Li-Al_{0.2} 합금

- [0093] 1.8kg의 Li-Al_{0.2} 기본 합금이 이원 합금 기준 뿐만 아니라 모든 3원 합금 용융 배치들을 수행하기 위해 먼저 제조된다. 이러한 리튬계 합금은 알루미늄이 존재하는 경우(0.2 중량%), 금속 리튬(99.8 중량%)을 성분(X¹)과 조합함으로써 제조되었다.
- [0094] 합금은 5.5kW의 전력을 갖고, 중앙 개구를 갖는 덮개, 316L 스테인리스 스틸 도가니 및 316L의 제거 가능한 기계식 교반기를 갖는 티핑 저항 노로 구성되는 용융 시스템에서 제조된다. 용융 시스템은 리튬 합금을 오염시킬 수 있는 반응을 피하기 위해 아르곤 불활성 분위기 하의 글러브 박스에 설치된다. 이원 액체 혼합물의 응고는, 316L 스테인리스 스틸로 제조되고 6인치 내경을 갖는 영구 원통형 몰드에서 수행된다.
- [0095] 1.8kg의 순수 리튬(99.95% Li, FMC LithiumTM)이 먼저 도가니에 도입되고, 노의 덮개가 닫혔다. 이어서, 노의 전력을 점진적으로 증가시킴으로써 고체 리튬 부하가 용융되었고, 액체 리튬의 온도가 300℃까지 상승되었다. 이후 기계식 교반기는 덮개 개구부를 통해 내려가고, 액체 덩어리의 느린 교반이 시작된다. 3.6g 양의 과립 알루미늄(99.9% Al, Aldrich)이 기계적 교반을 유지하면서 덮개 개구부를 통해 액체 욕조에 첨가되었다. 알루미늄 과립들을 용해시키고 액체 혼합물의 균질화를 위해 교반이 30분의 기간 동안 유지되었다. 기계식 교반기는 이후 제거되어, 저항 노가 기울어지게 한다. 저항 노는 점차적으로 기울어져 용융 금속을 5분의 기간 동안 일정한 속도로 몰드에 붓는다. 영구 몰드의 상부 개구는 이후, 열 절연체를 사용하여 덮이고, 합금은 완전히 응고되고, 실온으로 냉각되었다.
- [0096] 냉각되면, 1.8kg 빌렛이 몰드에서 제거되고, 양 단부들은 띠톱으로 절단된다. 빌렛은 이후 실온의 무수 챔버에서 500톤 유압 프레스를 사용하여 압출되어, 약 300 μ m 두께를 갖는 얇은 포일을 형성하고(US7,194,884), 삼원 합금들을 얻기 위한 베이스로서 역할을 할 수 있는 균일한 이원 합금을 얻는다.
- [0097] 이원 Li-Al_{0.2} 합금의 얇은 포일에 대해 ICP-OES 분광법에 의한 화학 분석이 수행되고, 0.206 중량%의 알루미늄 함량이 획득되었다.
- [0098] (b) 이원 Li-Mg₁₀ 합금
- [0099] 예 1의 (a)에 기재된 용융 시스템을 사용하여 1.8kg 양의 이원 Li-Mg₁₀ 기본 합금이 제조된다. 이러한 리튬계 합금은 금속 리튬(90 중량%)을 금속 성분(X¹), 이 경우 마그네슘(10 중량%)과 조합하여 제조되었다.
- [0100] 1.62kg의 순수 리튬(99.95% Li, FMC LithiumTM)이 먼저 도가니에 도입되고 노 덮개가 닫힌다. 고체 리튬 부하는 이후 노의 전력을 점진적으로 증가시킴으로써 용융되고, 액체 리튬의 온도는 300℃까지 상승된다. 기계식 교반기는 이후 덮개 개구부를 통해 내려가고, 액체 덩어리의 느린 교반이 시작된다. 180g 양의 과립 마그네슘(99.9% Mg, Aldrich)이 30분의 기간에 걸쳐 덮개 개구부를 통해 액체 욕조에 첨가된다. 마그네슘 첨가가 완료되면, 합금 온도를 300℃로 증가되고, 교반이 30분의 기간 동안 유지되어, 마그네슘 과립들을 완전히 용해시키고, 액체 혼합물의 균질화를 허용한다. 기계식 교반기는 이후 제거되어, 저항 노가 기울어지게 한다. 저항 노는 점차적으로 기울어져, 용융 금속을 5분의 기간 동안 일정한 속도로 몰드에 붓는다. 영구 몰드의 상부 개구는 이후 열 절연체를 사용하여 덮이고, 합금은 완전히 응고되고, 실온으로 냉각된다.
- [0101] 일단 냉각되면, 1.8kg 빌렛은 몰드에서 제거되고, 양 단부들은 띠톱으로 절단된다. 빌렛은 이후 500-톤 유압 프레스를 사용하여 실온의 무수 챔버에서 압출되어, 약 300 μ m(US 7,194,884)의 두께를 갖는 얇은 포일을 형성하고, 삼원 합금들을 제조하기 위한 기초로서 역할을 할 수 있는 균질한 이원 합금을 획득한다.
- [0102] ICP-OES에 의한 화학 분석이 이원 Li-Mg₁₀ 합금의 얇은 포일에 대해 수행되고, 10.8 중량%의 마그네슘 함량이 획득되었다.
- [0103] **예 2 : 삼원 합금 전극 재료의 제조**
- [0104] (a) 3원 Li-Al_{0.2}-Na_{0.2} 합금
- [0105] 3원 합금은 예 1의 (a)에 따라 제조된 이원 합금 44.8g을 용융 프로세스를 통해 금속 성분(X²) 0.095g, 이 경우 나트륨(0.2 중량%)과 조합시켜 제조된다.
- [0106] 이 합금의 용융 시스템은 스테인레스 스틸 304로 만들어진 단힌 원통형 도가니가 배치되는, 20kW의 전력을 갖는 저항 노로 구성된다. 단힌 원통형 도가니는 3 부분들, 즉 2인치 내경을 갖는 중공 용기, 평평한 덮개 및 교반기

역할을 하는 십자형 막대가 장착된 제 2 덮개로 구성된다. 덮개들은 용기의 양 단부들에서 구리 개스킷을 통해 밀봉된다. 13 μ m 두께의 302 스테인리스 스틸 포일(Lyon Industries TM)이 평평한 덮개에 놓여, 응고 동안 덮개에 합금의 부착을 제한한다.

원통은 헬륨 불활성 대기 하에서 글러브 박스 내부에 배치되어, 리튬 합금을 오염시킬 수 있는 임의의 반응을 방지한다. 액체 가스 누출이 없도록 구리 개스킷들이 단단히 조여진다. 조립체는 폐쇄된 도가니가 저항 노에서 롤링되는 것을 허용하도록 배치되어, 액체 금속의 간헐적 교반을 허용한다. 폐쇄된 도가니는 300℃에서 3시간 동안 노 내에 유지된다. 도가니는 이후 노에서 제거되고, 원통형 삼원 리튬 합금 잉곳을 응고시키기 위해 평평한 덮개 측(아래쪽을 향하는 스테인레스 스틸의 포일 측) 상에 증착된다.

(b) 다른 삼원 합금

수 개의 다른 삼원 $\text{Li-X}^1\text{-X}^2$ 합금들은 예 2의 (a)와 유사한 방식으로 제조되었다. 표 1은 제조 및 시험된 삼원 합금들을 요약한 것이다.

표 1: 제조 및 시험된 삼원 합금들

표 1

합금들 $\text{Li-X}^1\text{-X}^2$	원소 X^1	$[\text{X}^1]$ (%)	원소 X^2	$[\text{X}^2]$ (%)
A	Al	0,21	---	---
B	Al	0,21	Ca	0,23
C	Al	0,21	Ce	0,13
D	Al	0,21	Na	0,21
E	Al	0,21	Sr	0,22
F	Al	0,20	Zn	0,95
G	Mg	10,8	---	---
H	Mg	5,4	Al	0,10
I	Mg	10,2	Al	0,19
J	Mg	10,8	Na	0,26
K	Mg	10,8	Sr	0,20
L	Mg	10,7	Zn	1,2

예 3 : 압출에 의한 리튬계 합금의 얇은 포일의 제조

예 1 및 예 2의 각 합금에 대해, 잉곳을 운반하는 도가니의 중공 용기는 무수 실(노점 < -40℃)의 압출 디바이스 안에서 재조립된다. 잉곳은 이후 100톤 유압 프레스를 사용하여 실온의 건조 공기에서 얇은 리본 형태(약600 μ m 두께 및 40mm 폭)로 압출된다.

예 4 : 라미네이션에 의한 리튬계 합금의 얇은 및 초박형 포일의 제조

예 3으로부터의 압출된 리본은 이후 보석 롤링 밀을 사용하여 실온의 무수 챔버(노점 < -40℃)에서 롤링되어, 단일 단계에서 200 μ m 두께를 갖는 얇은 리본을 획득한다. 예를 들어, 롤링은 리튬 리본의 표면 조도를 크게 향상시킨다(미국특허 제5,528,920호).

예 5 : 전지의 제조

일 예에 따르면, 예 4의 이원(Li-X^1) 및 삼원($\text{Li-X}^1\text{-X}^2$) 합금 포일은 파우치-형 대칭 전지들의 제조에 사용된다. 이 예의 대칭 전지들은 다음 요소들, 즉 가소화 및 알루미늄화 파우치, 연결을 위한 2개의 니켈 단자 탭들, 2개의 니켈 전류 컬렉터들, 2개의 리튬 합금 전극들, 한정된 크기를 갖는 마스크 및 고체 중합체 전해질을 포함한다. 대칭 파우치-형 전지 조립체의 개략도는 도 2에 도시된다(Rosso, M. 등에 의한 Electrochim. Acta 51.25(2006): 5334-5340).

(a) 전극

전극들(양의 및 음의)은 니켈 전류 컬렉터에 대해 지지되는 표 1에 따른 동일한 리튬 합금으로 구성된다.

- [0120] (b) 전해질
- [0121] 또한 분리막으로서 역할을 하는 고체 중합체 전해질은 리튬 염(CF_3SO_2)₂NLi(또는 LiTFSI)이 30:1의 비율의 0:Li(0는 공중합체 내의 산소 원자들의 수)에 용해된 에틸렌 산화물 공중합체로 구성된다. 특허들(미국특허 제 4,578,326호 및 미국특허 제4,758,483호)은 사용될 수 있는 공중합체들의 비-제한적인 예들을 기술한다. 이들 공중합체들은 필요한 경우 관련 기술분야에 공지된 임의의 방법에 의해 가교될 수 있다. 전해질은 또한 분리 가능한 지지체 상에 코팅한 후 전극 상에 전사함으로써 획득된다.
- [0122] (c) 마스크(또는 캐시)
- [0123] 28 μm 두께의 폴리프로필렌 마스크는 7/8인치(22.23mm) 직경의 원형 개구부를 갖는다. 마스크는 따라서 3.879cm²의 유효 전극 표면을 노출시킨다.
- [0124] (d) 전지
- [0125] 전지 1
- [0126] 전지 1(참조: 이원 합금)이라는 제 1 대칭 전지 예는 다음 요소들,
- [0127] Ni/Li-Al_{0.2}(200 μm)/전해질(46 μm)/Li-Al_{0.2}(200 μm)/Ni를 포함한다.
- [0128] 전지 2
- [0129] 전지 2(삼원 합금)라는 제 2 대칭 전지는 다음 요소들,
- [0130] Ni/Li-Al_{0.2}-Na_{0.2}(200 μm)/전해질(46 μm)/Li-Al_{0.2}-Na_{0.2}(200 μm)/Ni를 포함한다.
- [0131] 전지 3
- [0132] 전지 3(참조: 이원 합금)이라는 제 3 대칭 전지 예는 다음 요소들,
- [0133] Ni/Li-Mg₁₀(200 μm)/전해질(46 μm)/Li-Mg₁₀(200 μm)/Ni를 포함한다.
- [0134] 전지 4
- [0135] 전지 4(삼원 합금)라는 제 4 대칭 전지는 다음 요소들,
- [0136] Ni/Li-Mg₁₀-Na_{0.2}(200 μm)/전해질(46 μm)/Li-Mg₁₀-Na_{0.2}(200 μm)/Ni를 포함한다.
- [0137] **예 6 : 대칭 전지의 리튬 전기화학적 특성**
- [0138] 전기화학 측정들은 주파수 분석기가 장착된 VMP-3 포텐시오스탯(Biologics)을 사용하여 80℃의 온도에서 예 5의 전기화학 전지들에서 수행되었다.
- [0139] (a) 전위차 전기화학 임피던스 분광법(PEIS)
- [0140] 정전위 전기화학 임피던스 분광법(PEIS)은 전지의 개방 회로 전위(E_{oc})에 대해 설정된 전위($E=0$) 주위에 시누스($\sinus$)($\Delta E = 5 \text{ mV}$)를 인가하여 정전위 모드에서 임피던스 측정들을 수행한다.
- [0141] 접측들의 "품질을 측정"하는 간단한 방법은 대칭 전지들에서 임피던스 측정들을 수행하는 것이다. 낮은 진폭의 교류 전압($E+\Delta E$)이 주파수 범위(1MHz 내지 1 mHz)에 걸쳐 회로에 인가된다. 전지를 통과하는 전류(i)의 측정은 전지의 임피던스(Z)를 결정하고, 특히 다양한 전지 요소들의 기여들을 구별하는 것을 가능하게 한다. 전해질(R_e)과 계면(R_i)의 저항은 나이퀴스트 그래프($-Im(Z)$ 대 $Re(Z)$ 의 그래프)에서 측정된다(도 3).
- [0142] 대칭 전지들의 전기화학적 임피던스 측정은 $E=0$ 대 E_{oc} 의 전위 및 5mV의 진폭(ΔE)으로 1MHz 내지 1mHz의 주파수 범위에서 PEIS에 의해 수행되었다(도 3). 8.6 Ω 의 계면(R_i)의 저항은 도 3의 대칭 전지에 대해 획득되었다. 전지 조립체들의 품질은 계면 저항 값들의 재현성에 의해 평가되었다.
- [0143] (b) 정전류 분극
- [0144] 리튬 전기도금 동안의 전류 밀도는 텐트라이트들의 형성 및 성장에 상당한 영향을 미친다. 일반적으로, 더 낮은 전류 밀도들은 비교적 안정적인 사이클링으로 변환되고, 반대로 높은 전류 밀도는 재충전 가능한 Li-금속 배터

리들의 열화 프로세스를 가속화시킨다. 따라서, 일정한 전류 밀도(j)를 사용하여 대칭 전지들이 분극될 때, 2가지 유형들의 거동이 관찰될 수 있다:

[0145] * $j > J^*$ 인 경우, 특정 시간(샌드 타임(Sand's time)) 후에 분기된다.

[0146] * 또는 $j < J^*$ 인 경우, 전위는 정상 상태를 향해 안정화된다.

[0147] 두 체제들 사이의 교차점은 한계 전류 밀도(J^*)이다.

[0148]
$$J^* = \frac{2nFDC}{(1 - t_c)L}$$

[0149] 여기서, n 은 리튬의 전하 수($n = 1$), F 는 패러데이 상수, C 는 전해질 내의 초기 LiTFSI 농도, D 는 LiTFSI의 양극성 확산 계수, t_c 는 Li^+ 의 양이온 전이 수, 및 L 은 전극간 거리이다(Brissot, C. 등에 의한 J. of Power Sources 81-82(1999): 925-929).

[0150] 인가된 전류 밀도가 이온 농도 구배를 초래하기 때문에; 높은 전류 밀도는 음의 전극 레벨에서 그리고 샌드 타임(τ_s)에서 리튬 덴드라이트의 형성에 의해 거의-제로 이온 농도로 변환된다.

[0151]
$$\tau_s = \pi D \left[\frac{nFC}{2j(1 - t_c)} \right]^2$$

[0152] 여기서, n 은 리튬의 충전 수($n = 1$), F 는 패러데이 상수, C 는 전해질 내의 초기 LiTFSI 농도, D 는 LiTFSI의 확산 계수, t_c 는 Li^+ 의 양이온 전이 수, j 는 대칭 전지에 적용되는 전류 밀도이다(Reddy, TB. Linden의 Handbook of Batteries, 4th Edition, McGraw-Hill Education, 2010).

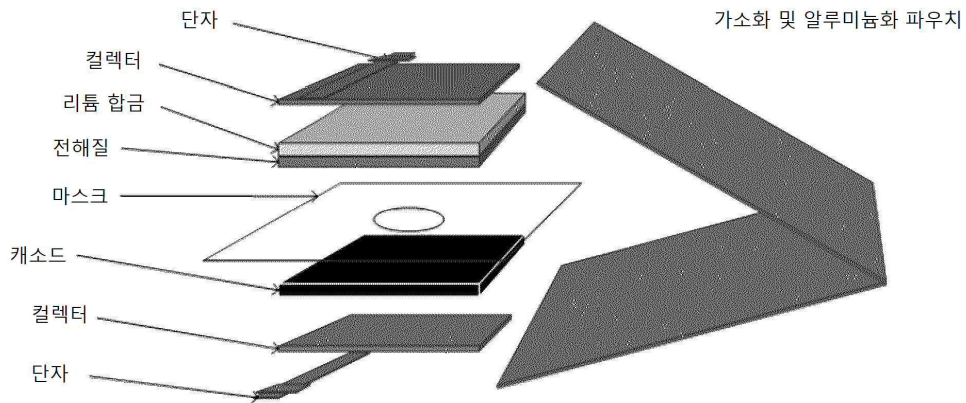
[0153] 낮은 전류 밀도는 최소의 안정적인 이온 농도 구배를 초래하고, 따라서 어떠한 리튬 덴드라이트도 이 조건에서 형성되지 않아야 한다. 그러나 실험 결과들은 리튬 덴드라이트들이 여전히 존재함을 나타낸다(도 4). 전위가 떨어지기 시작한 시간, 즉 단락 시간(t_{sc})이 기록될 수 있다(Rosso, M. 등에 의한 J. of Power Sources 97-98(2001): 804-806). 따라서 덴드라이트 성장과 관련하여 새로운 성능을 측정하기 위해 이러한 단락 시간을 사용하는 것이 가능하다(도 5).

[0154] 도 4는 0.8 mA/cm^2 의 일정한 전류 밀도를 사용하는 분극의 결과들이 6.13 시간 동안 대칭 전지들(전지 2)의 단락 고장을 초래하는 것을 도시한다. 도 5는 예 5의 전지들에 대해 0.6 mA/cm^2 , 0.7 mA/cm^2 및 0.8 mA/cm^2 의 전류 밀도들에서 단락 시간의 결과들을 도시한다. 삼원 합금들을 형성하기 위해 0.2% 나트륨의 첨가가 대응하는 이원 합금들에 비해 단락 시간의 증가를 초래하고, 이는 애노드 표면 상의 더 낮은 리튬 덴드라이트 형성 속도 따라서 보다 양호한 안정성을 나타낸다.

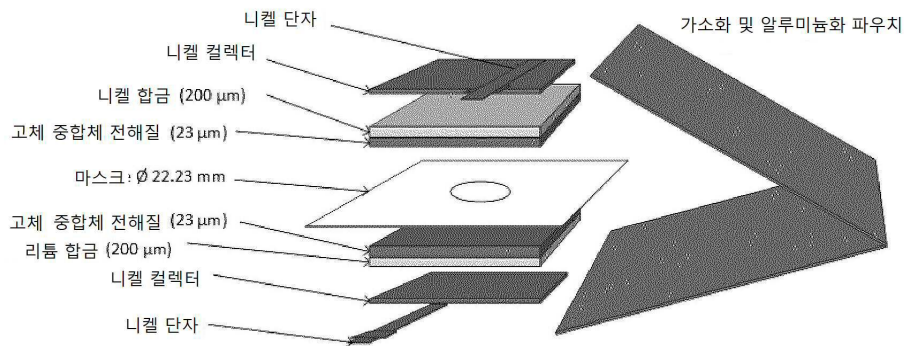
[0155] 고려되는 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서 상술한 실시예들 중 임의의 것에 대해 다수의 수정들이 이루어질 수 있다. 본 출원에 언급된 임의의 참고 문헌들, 특허 또는 과학 문헌 서류들은 모든 목적들을 위해 그 전체가 본 명세서에 참조로 포함된다.

도면

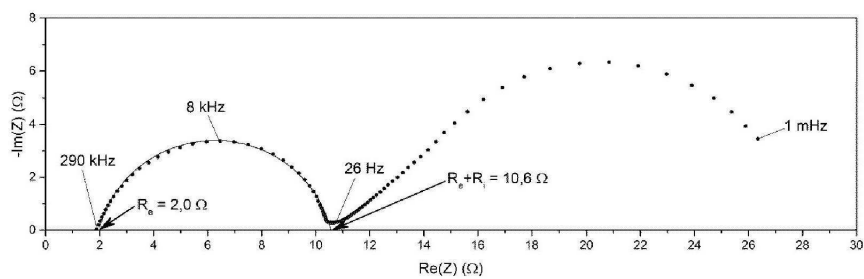
도면1



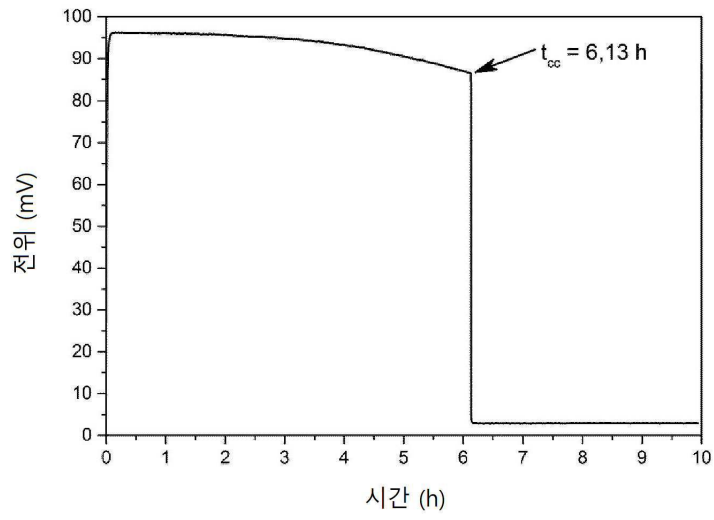
도면2



도면3



도면4



도면5

