



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월08일
(11) 등록번호 10-1171407
(24) 등록일자 2012년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 6/16 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2007-7006217
(22) 출원일자(국제) 2005년08월22일
심사청구일자 2010년08월20일
(85) 번역문제출일자 2007년03월19일
(65) 공개번호 10-2007-0047829
(43) 공개일자 2007년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/029804
(87) 국제공개번호 WO 2006/026234
국제공개일자 2006년03월09일
(30) 우선권주장
10/928,943 2004년08월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2000036683 A1
US6436583 B1
WO2001035843 A1

(73) 특허권자
에버레디 배터리 컴파니, 인크.
미국 미주리주 (우편번호 63141) 세인트 루이스
메릴빌 유니버시티 드라이브 533
(72) 발명자
웨버, 앤드류
미국 오하이오주 44012, 애본 레이크, 그린우드
드라이브 32611
(74) 대리인
강승욱, 김진희

전체 청구항 수 : 총 21 항

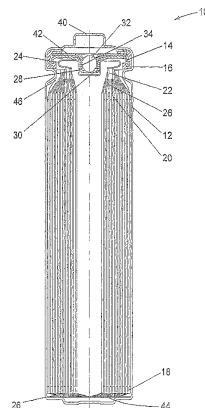
심사관 : 장성원

(54) 발명의 명칭 저온 Li / FeS₂ 배터리

(57) 요약

본 발명은 알칼리 금속 리튬 음극(예, 리튬), 양극(예를 들어, 이황화철을 포함) 및 비수성 전해질을 가지는 1.5 볼트 1차 전기화학적 배터리 전지에 관한 것이다. 상기 전해질은 1,2-디메톡시프로판계 용매 성분 및 30 부피% 이하의 1,2-디메톡시에탄을 포함하는 에테르 함유 용매에 용해된 요오드화리튬을 포함하는 용질을 가진다. 용매 중에서 1,2-디메톡시프로판을 1,2-디메톡시에탄의 적어도 대부분을 대체하여 사용하는 경우, 전지는 실온에서 뛰어난 방전 용량을 유지하면서도 저온에서도 뛰어난 방전 용량을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하우징, 금속 리튬을 포함하는 음극, 양극, 음극과 양극 사이에 배치된 격리판, 및 전해질을 포함하는 1차 전기 화학적 배터리 전지로서,

상기 양극은 FeS₂를 포함하고;

상기 전해질은 하나 이상의 용질 및 유기 용매로 필수적으로 구성되며;

상기 용질은 요오드화리튬을 포함하고;

상기 유기 용매는 (i) 1,2-디메톡시프로판계 용매 및 (ii) 1,2-디메톡시에탄으로 필수적으로 구성되며, 상기 1,2-디메톡시프로판계 용매 : 1,2-디메톡시에탄의 부피비는 2:1 이상인 것인 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 전해질은 에테르계 공용매를 더 포함하는 것인 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 전해질은 전체 유기 용매의 10 부피% 미만이고, 디알킬 카보네이트 또는 시클릭 카보네이트를 함유하지 않는 비-에테르계 공용매를 더 포함하는 것인 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 1,2-디메톡시프로판계 성분 : 1,2-디메톡시에탄의 부피비가 5:1 이상인 것인 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 1,2-디메톡시프로판계 성분이 1,2-디메톡시프로판인 것인 전지.

청구항 6

제2항에 있어서, 에테르계 용매가 1,3-디옥솔란계 성분인 것인 전지.

청구항 7

제6항에 있어서, 1,3-디옥솔란계 성분이 용매 총 부피의 75% 이하인 것인 전지.

청구항 8

제6항에 있어서, 1,3-디옥솔란계 성분이 용매 총 부피의 20% 이상인 것인 전지.

청구항 9

제6항에 있어서, 1,3-디옥솔란계 성분이 용매 총 부피의 20~75%인 것인 전지.

청구항 10

제6항에 있어서, 1,3-디옥솔란계 성분이 1,3-디옥솔란인 것인 전지.

청구항 11

제3항에 있어서, 비-에테르계 용매가 3,5-디메틸이소사졸인 것인 전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 전해질이 용매 1 리터 당 0.5~2 몰의 용질을 포함하는 것인 전지.

청구항 13

제1항에 있어서, 용질이 LiClO_4 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 추가적인 염을 더 포함하는 것인 전지.

청구항 14

제13항에 있어서, 용질이 5 중량% 이상의 요오드화리튬을 포함하는 것인 전지.

청구항 15

제1항에 있어서, 금속 리튬이 리튬의 합금을 포함하는 것인 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 합금이 알루미늄을 포함하는 것인 전지.

청구항 17

제1항에 있어서, 양극이 FeS_2 과 탄소의 혼합물을 더 포함하는 것인 전지.

청구항 18

제17항에 있어서, 혼합물이 결합제를 더 포함하고, 상기 혼합물이 금속 집전 장치상에 코팅되는 것인 전지.

청구항 19

하우징;

리튬 또는 리튬 합금으로 필수적으로 구성된 음극;

금속 집전 장치상에 배치된 캐소드 코팅을 갖는 양극;

음극과 양극 사이에 배치된 격리판; 및

하나 이상의 용질 및 유기 용매들의 배합물로 필수적으로 구성된 전해질

을 포함하는 1차 전기화학적 배터리 전지로서,

상기 캐소드 코팅은 FeS_2 를 포함하고,

상기 용질은 요오드화리튬, LiClO_4 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이며,

상기 유기 용매들의 배합물은 (i) 1,2-디메톡시프로판 및 (ii) 1,2-디메톡시에탄으로 필수적으로 구성되고, 상기 1,2-디메톡시프로판 : 1,2-디메톡시에탄의 부피비는 2:1 이상인 것인 전지.

청구항 20

제19항에 있어서, 전해질은 에테르계 공용매를 더 포함하는 것인 전지.

청구항 21

제19항에 있어서, 전해질은 전체 유기 용매의 10 부피% 미만이고, 디알킬 카보네이트 또는 시클릭 카보네이트를 함유하지 않는 비-에테르계 공용매를 더 포함하는 것인 전지.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 뛰어난 저온 성능 특성을 가지는 리튬/이황화철과 같은 1차 비수성 전해질 전기화학적 배터리 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 배터리는 여러 휴대용 전자 장치에 전력을 제공하는데 사용된다. 리튬 배터리(음극의 전기화학적 활성 물질로 금속 리튬 또는 리튬 합금을 함유하는 배터리)의 보편적인 이점으로는, 높은 에너지 밀도, 뛰어난 고속 및 고성능의 방전 성능, 폭넓은 온도 범위에 걸친 뛰어난 성능, 긴 저장 수명 및 가벼운 중량을 들 수 있다. 소형화와 고성능을 지향하는 휴대용 전자 장치 추세로 인해, 리튬 배터리는 신규한 장치용 배터리로서 그 인기가 증가하고 있다. 저온 환경에서 높은 전력을 소비하는 장치의 사용 또한 보편화되고 있다. 리튬 배터리는 수성 전해질을 가지는 배터리보다 저온에서 장치를 전형적으로 잘 작동시키지만, 장기간 저장한 이후에도 최상의 고성능 방전 특성을 부여하는 전해질 시스템이라고 하더라도 항상 저온에서 최상의 성능을 내는 것은 아니다.

[0003] 이하 Li/FeS₂ 배터리로 언급하는 리튬 배터리의 한 유형은, 양극의 전기화학적 활성 물질로 이황화철을 함유한다. Li/FeS₂ 배터리는 폭넓은 용질 및 유기 용매를 가지는 전해질 시스템을 사용한다. 염/용매의 조합은 소정의 온도 범위에 걸쳐 전지 방전시에 요구되는 충분한 전해성 및 전기 전도성을 제공하도록 선택된다. 전기 전도성이 다른 몇몇 통상적인 용매에 비해 상대적으로 낮으나, 일반적으로 낮은 점도, 뛰어난 습윤 능력, 뛰어난 저온 방전 성능 및 뛰어난 고속의 방전 성능으로 인해 에테르가 종종 바람직하다. Li/FeS₂ 전지의 경우, 에테르가 MnO₂ 캐소드와 사용되는 경우보다 안정하여 많은 양의 에테르를 사용할 수 있음은 사실이다. 에테르 중에서도 1,2-디메톡시 에탄(DME) 및 1,3-디옥솔란(DIOX)이 함께 사용되거나 다른 공용매와 함께 배합되어 사용된다. 그러나, 용매간 상호작용은 물론 전해질 용질과의 상호작용으로 인해, 개별적인 용매 및 용질 성분의 성질에 기초하여 전지 성능을 예측하기는 곤란하다.

[0004] 다양한 용질이 Li/FeS₂ 전지 전해질에 사용되며; 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(통상적으로, 리튬 트리플레이트 또는 LiCF₃SO₃로도 언급됨)가 이들 중에 하나이다. DIOX 및 DME를 포함하는 용매 배합물 중에 리튬 트리플레이트 용질을 함유하는 Li/FeS₂ 전지의 예는, 본 명세서에 참고자료로 인용된 미국특허 제4,952,330호에서 찾을 수 있다. 40~53 부피%의 시클릭 에테르(예, DIOX), 32~40 부피%의 직쇄 지방족 에테르(예, DME) 및 8~18 부피%의 알킬렌 카보네이트(예, 프로필렌 카보네이트)의 용매 배합물이 공개되어 있다. 그러나, 이러한 전해질은 높은 방전 속도에서 낮은 전지 방전 성능을 초래할 수 있다.

[0005] DIOX 및 DME를 포함하는 용매 중에 용해된 리튬 트리플레이트를 함유하는 전해질을 가지는 전지의 다른 예는, 본 명세서에 참고자료로 인용된 미국특허 제5,290,414호에서 찾을 수 있다. 임의적으로 공용매(예, 0.2 중량%의 3,5-디메틸이속사졸(DMI))를 함유하는 1:99~45:55 DIOX:DME의 배합물이 용매로 공개되어 있다. 공개된 전지는 고온에서 저장시 낮은 임피던스를 나타내었다.

[0006] 리튬 트리플레이트를 함유하는 전해질이 꽤 많은 정도의 전지 전기성 및 방전 특성을 제공하기는 하지만, 이러한 전해질은 상대적으로 낮은 전기 전도성을 가지며, 리튬 트리플레이트는 상대적으로 비싸다. 리튬 트리플레이트에 비해 개선된 성능과 저비용을 가지는 대체물로 요오드화리튬(LiI)을 사용해왔다. 본 명세서에 참고자료로 인용된 미국특허 제5,514,491호는 고온에서 저장한 이후조차도 개선된 고속의 방전 성능을 가지는 전지를 공개한다. LiI가 단독 용질이며, 전해질 용매는 97 부피% 이상의 에테르(예, 20:80~30:70 부피비의 DIOX:DME, 공용매

로 0.2 부피%의 DMI를 함유함)를 포함한다.

[0007] 그러나, 용매 중에 DME를 함유하는 전해질 중에 용질로 LiI를 사용하는 경우, 특히 40 부피%보다 많은 양으로 사용하는 경우, -20℃ 이하와 같은 저온에서의 방전 용량이 매우 낮을 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이는 저온에서 전해질 용액으로부터 침전될 수 있는 저온 전지 성능을 낮추는 DME 용매화물의 형성으로 인한 것으로 여겨진다. 간단히 용매 중의 DME 함량을 낮춤으로써 이 문제를 해결할 수는 있지만, 용질로 LiI를 사용하는 경우 얻어지는 고속 및 고성능의 방전 성능 중 일부는 희생해야 한다.

[0008] 이러한 점에서, 본 발명의 목적은 저온에서도 뛰어난 방전 특성을 가지는 1차 비수성 전해질 배터리를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 저온을 비롯한 폭넓은 온도 범위에 걸쳐, 고속 및 고성능의 방전 용량을 비롯하여 뛰어난 전기 및 방전 특성을 가지는 Li/FeS₂ 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 경제적으로 제조할 수 있고, 저장 동안과 저장 이후 뛰어난 전기 특성이 있으며, 저온에서 사용할 수 있는 전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 저온 전기 성능을 가지는 LiI-함유 전해질을 함유하는 1.5 볼트 1차 비수성 전해질 전지를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0012] 개요

[0013] 1,2-디메톡시프로판계 용매를 포함하는 용매 배합물 중에 용해된 요오드화리튬 용질을 포함하는 전해질을 사용함으로써, 전술한 본 발명의 목적이 달성되고 전술한 선행기술의 단점을 극복한다.

[0014] 따라서, 본 발명의 제1 양태는 1.5 볼트의 공칭 개회로 전압을 가지며(즉, Li/FeS₂ 및 Zn/MnO₂ 전지와 같은 기타 1.5 볼트 전지 유형을 대체하기에 적합한 것), 하우징, 알칼리 금속을 포함하는 음극, 양극, 음극과 양극 사이에 배치된 격리판, 및 전해질을 포함하는 1차 전기화학적 배터리 전지에 관한 것이다. 상기 전해질은 용질 및 유기 용매를 포함하고, 상기 용질은 요오드화리튬을 포함하며, 상기 용매는 하나 이상의 에테르를 포함하고, 상기 하나 이상의 에테르는 1,2-디메톡시프로판계 용매 성분을 포함하며, 상기 에테르가 1,2-디메톡시에탄을 포함하는 경우에는 에테르가 30 부피% 미만의 1,2-디메톡시에탄을 포함한다.

[0015] 본 발명의 제2 양태는 하우징, 금속 리튬을 포함하는 음극, 황화철을 포함하는 양극, 음극과 양극 사이에 배치된 격리판, 및 전해질을 포함하는 1차 전기화학적 배터리 전지에 관한 것이다. 상기 전해질은 요오드화리튬을 포함하는 용질 및 하나 이상의 에테르를 포함하는 유기 용매를 포함하고, 상기 하나 이상의 에테르는 1,2-디메톡시프로판계 용매 성분이다. 상기 에테르가 1,2-디메톡시에탄을 포함하는 경우에는 에테르가 30 부피% 미만의 1,2-디메톡시에탄을 포함한다.

[0016] 본 발명의 제3 양태는 하우징, 금속 리튬을 포함하는 음극, 황화철을 포함하는 양극, 음극과 양극 사이에 배치된 격리판, 및 10~90 부피%의 1,2-디메톡시프로판 및 10~90 부피%의 1,3-디옥솔란을 함유하는 유기 용매 1 리터당 0.5~2 몰의 요오드화리튬을 포함하는 용질을 포함하는 전해질을 포함하는 1차 전기화학적 배터리 전지에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 제4 양태는 1차 리튬 배터리 전지에 사용하기 위한 전해질에 관한 것이다. 상기 전해질은 용질 및 유기 용매를 포함하고, 상기 용질은 요오드화리튬을 포함하며, 상기 용매는 하나 이상의 에테르를 포함하고, 상기 하나 이상의 에테르는 1,2-디메톡시프로판계 용매 성분을 포함하며, 상기 에테르가 1,2-디메톡시에탄을 포함하는 경우 에테르는 30 부피% 미만의 1,2-디메톡시에탄을 포함한다.

[0018] 본 기술 분야의 당업자라면 본 발명의 상기 기술 특징 및 기타 기술 특징과 본 발명의 목적에 대해 이하 명세서, 청구항 및 도면을 참고하여 추가적으로 이해하게 될 것이다.

[0019] 본 명세서에서 달리 설명하지 않는 경우, 모든 공개된 수치 및 범위는 실온(20~25℃)에서 측정된 것이다.

[0020] 상세설명

[0021] 본 발명은 2개의 열가소성 밀봉 부재(개스킷(gasket) 및 벤트 부싱(vent bushing))로 밀봉된 하우징을 가지는 FR6 유형의 원통형 배터리 전지에 대한, 도 1을 참고하면 더 잘 이해될 것이다. 전지(10)는 전지 커버(14) 및

개스킷(16)으로 폐쇄되어 있는, 폐쇄 바닥부와 개방 상부 말단을 가지는 캔(12)을 포함하는 하우징을 가진다. 캔(12)은 개스킷(16)과 커버(14)를 지탱하기 위해 상부 말단 근처에 비드 또는 감소된 직경을 갖는 스텝을 가진다. 개스킷(16)은 캔(12)과 커버(14) 사이에서 압축되어, 전지(10) 내에 음극(애노드)(18), 양극(캐소드)(20) 및 전해질을 밀봉한다. 애노드(18), 캐소드(20) 및 격리판(26)은 함께 나선형으로 감겨 전극 어셈블리가 된다. 캐소드(20)는 전극 어셈블리의 상부 말단에서 연장되는 금속 집전 장치(22)를 가지며, 접촉 스프링(24)으로 커버(14)의 내부 표면에 연결된다. 애노드(18)는 금속 탭(나타내지 않음)으로 캔(12)의 내부 표면에 전기적으로 연결되어 있다. 절연 코운(46)은 전극 어셈블리 상부의 말단부 주위에 위치하여 캐소드 집전 장치(22)가 캔(12)과 접촉하는 것을 방지하고, 캐소드(20)의 바닥부 가장자리와 캔(12)의 바닥부 사이의 접촉은, 격리판(26)이 내부쪽으로 연장되는 것과 캔(12)의 바닥부에 위치한 전기 절연 바닥부 디스크(44)에 의해 방지된다. 전지(10)는 개스킷(16) 및 캔(12)의 내부쪽으로 향하는 상부 가장자리에 의해 적절히 유지되는 별개의 양극 말단 커버(4)를 가진다. 캔(12)은 음극 접촉 말단으로 제공된다. 전지 커버(14) 및 말단 커버(40)의 주변 플랜지 사이에 혹독한 전기 조건하에서 전류의 흐름을 실질적으로 제한하는 정온도계수(PTC) 장치(42)가 존재한다. 또한, 전지(10)는 압력 완화 벤트도 포함한다. 전지 커버(14)는 내부쪽으로 돌출된 중심부 벤트 웰(28)(웰(28)의 바닥부에 벤트 홀(30)을 가짐)을 포함하는 틈(aperture)을 가진다. 이 틈은 벤트 볼(32) 및 얇은 벽을 가지는 열가소성 부싱(34)(벤트 웰(28)의 수직 벽과 벤트 볼(32)의 주변부 사이에서 압축됨)에 의해 밀봉된다. 전지 내부 압력이 기결정된 수준을 초과하는 경우, 벤트 볼(32), 또는 볼(32)과 부싱(34) 모두는 틈 밖으로 힘을 받아 전지(10)로부터 가압된 가스가 방출된다.

[0022] 본 발명에 따른 전지용 전해질은 비수성 전해질이다. 즉, 이들은 오염원으로 극소량만의 물을 함유한다(바람직하게는 약 500 중량 ppm 이하임). 전해질은 유기 용매 중에 용해된 LiI 용질을 포함한다. 용질은 하나 이상의 부가적인 가용성 염을 포함한다. 이 예에는 LiCF_3SO_3 이 있다. 다른 예로는 LiClO_4 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트가 있다. 전해질 중 용질의 총량은 용매 1 리터당 0.5~2 몰인 것이 바람직하다. 용질이 다른 성분을 포함하는 경우, LiI를 총 용질의 25 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0023] 용매는 하나 이상의 에테르를 포함하며, 바람직하게는 용매 중 총 50 부피%보다 많은 양으로, 보다 바람직하게는 총 90 부피% 이상의 양으로 에테르를 포함한다. 그러나, 용매는 DME를 거의 함유하지 않거나(30 부피% 미만) DME를 함유하지 않는다. 대신, 1,2-디메톡시프로판(DMP)계 용매 성분(1,2-디메톡시프로판 또는 치환된 1,2-디메톡시프로판)이 적어도 일부분의 DME를 대체한다. 치환된 DMP의 예에는, 알킬- 및 알콕시-치환된 DMP, 예를 들어, 1,2-디메톡시부탄 및 1,2-디에톡시프로판이 포함된다. DME가 용매 중에 포함되는 경우, DMP계 성분:DME의 비는 적어도 2:1인 것이 바람직하며, 적어도 5:1인 것이 보다 바람직하다. 용매가 DME를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 너무 많은 DME가 존재하는 경우, 저온에서의 전지 성능은 낮아질 수 있다. 이는 리튬 염의 가용성 또는 불용성 DME 용매화물의 형성에 기인한 것으로 여겨진다. DMP계 성분은 DME의 여러 이점을 제공하나, 저온에서 LiI와 바람직하지 않은 용매화물을 형성하는 것 같지는 않다. 용매는 바람직하게는 10~90, 보다 바람직하게는 40~80 부피%의 DMP계 용매 성분을 포함한다.

[0024] 용매는 DMP계 성분에 추가하여 기타 에테르를 포함할 수도 있다. DIOX계 용매 성분(1,3-디옥솔란 또는 치환된 1,3-디옥솔란)이 바람직한 에테르이다. 바람직한 구체예에서, 용매는 10~90 부피%의 DIOX계 성분을 포함한다. 치환된 DIOX의 예에는, 알킬- 및 알콕시-치환된 DIOX, 예를 들어, 2-메틸-1,3-디옥솔란 및 4-메틸-1,3-디옥솔란이 포함된다. 용매가 DIOX계 성분을 포함하는 경우, DIOX계 성분은 용매 총 부피의 20% 이상인 것이 보다 바람직하며, 용매 총 부피의 75% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0025] 용매는 또한 부가적인 성분을 포함할 수 있으며, 이들의 예에는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 메틸 포르메이트, γ -부티로락톤, 설포란, 아세토니트릴, 3,5-디메틸이속사졸, N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로필렌우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 3-메틸-2-옥사졸리디논 및 에테르, 예를 들어, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디글림, 트리글림, 테트라글림, 메틸테트라히드로퓨릴-에테르, 디에틸 에테르, 테트라히드로퓨란, 2-메틸 테트라히드로퓨란, 2-메톡시테트라히드로퓨란 및 2,5-디메톡시테트라히드로퓨란이 포함된다. 3,5-디메틸이속사졸이 바람직한 추가 용매 성분이다. 용매는 바람직하게는 50 부피% 미만, 보다 바람직하게는 10 부피% 미만의 비-에테르 용매 성분을 포함한다. 용매가 디알킬 또는 시클릭 카보네이트를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0026] 애노드는 리튬, 나트륨 또는 칼륨 금속과 같은 알칼리 금속을, 종종 시트 또는 호일의 형태로 포함한다. 알칼리

금속의 조성을 매우 다양하나, 순도는 항상 높아야 한다. 알칼리 금속은 알루미늄과 같은 기타 금속과 합금을 형성하여, 소정의 전지 전기 성능을 제공할 수 있다. 바람직한 알칼리 금속은 리튬 금속이다. 애노드가 리튬의 고체 조각인 경우, 리튬 금속은 매우 높은 전기 전도성을 가지기 때문에, 애노드 내의 별개의 집전 장치는 일반적으로 사용되지 않는다. 그러나, 별개의 집전 장치가 사용되는 경우, 집전 장치는 구리 또는 구리 합금 금속으로 제조될 수 있다.

[0027] 캐소드는 전지 내 애노드와 커플링되는 경우 1.5 볼트의 공칭 전지 개회로 전압을 내는 하나 이상의 활성 물질을 포함한다. 바람직한 활성 캐소드 물질에는, 황화철(예, FeS 및 FeS₂)이 포함되며, 이황화철(FeS₂)이 보다 바람직하며, 통상 미립자 형태이다. 기타 활성 물질의 예에는, 비스무쓰의 산화물, 예를 들어, Bi₂O₃, 및 CuO, Cu₂O, CuS 및 Cu₂S이 포함된다. 공칭 전지 전압이 1.5 볼트인 경우라면 기타 활성 물질도 사용할 수 있다. 활성 물질에 추가하여, 캐소드는 일반적으로 금속 또는 카본(예, 흑연, 카본 블랙 및 아세틸렌 블랙)과 같은 하나 이상의 전기 전도성 물질을 함유한다. 특히 버튼 크기보다 큰 전지의 경우, 미립자 물질을 함께 유지하기 위해 결합제를 사용할 수 있다. 소량의 다양한 첨가제 또한 가공성 및 전지 성능을 개선하기 위해 포함시킬 수 있다. 미립자 캐소드 물질은 소정의 전극 형태로 성형하여 전지에 삽입하거나, 이들은 집전 장치에 도포할 수도 있다. 예를 들어, 도 1에 나타난 바와 같이, 나선형으로 감긴 전극 어셈블리에 사용하기 위해 얇은 금속 호일 스트립에 코팅을 도포할 수 있다. 알루미늄을 캐소드 집전 장치용 물질로 통상 사용한다.

[0028] 임의의 적합한 격리판 물질을 사용할 수 있다. 적합한 격리판 물질은 이온-투과성이며 전기 비전도성을 가진다. 이들은 일반적으로 격리판의 포어(pore) 내에서 적어도 일부의 전해질을 유지할 수 있어야 한다. 적합한 격리판 물질은 또한 티어(tear), 스플릿(split), 홀(hole) 또는 기타 갭(gap) 형성하지 않고, 전지 방전 동안 발생하는 압력 및 전지 제작 공정을 견디기에 충분히 강해야 한다. 적합한 격리판의 예에는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 물질로 제조된 미세다공성 막이 포함된다. Li/FeS₂ 전지용으로 바람직한 격리판 물질에는 CELGARD[®] 2400 및 2500 미세다공성 폴리프로필렌 막(Celgard Inc. 제조, Charlotte, NC, USA) 및 Tonen Chemical Corp.의 Setella F20DHI 미세다공성 폴리에틸렌 막(ExxonMobile Chemical Co. 제조, Macedonia, NY, USA)이 포함된다. 고체 전해질, 중합체 전해질 또는 겔-중합체 전해질의 층도 격리판으로 사용할 수 있다.

[0029] 특정 애노드, 캐소드 및 전해질 조성 및 양은 조정될 수 있으며, 격리판은 소정의 전지 제작, 성능 및 저장 특성을 제공하도록 선택된다. 본 명세서에 참고자료로 포함된 미국특허공개 제2003/0228518 A1호(2003년 12월 11일 공개)는 고에너지 밀도 및 방전 효율을 가지는 Li/FeS₂ 전지를 공개한다. 본 발명에 따른 전해질은 이러한 전지에 유용하게 사용될 수 있다.

[0030] 전지 용기는 통합 폐쇄 바닥부를 가지는 금속 캔인 것이 통상적이지만, 양쪽 말단에서 처음에는 개방되어 있는 금속 튜브를 캔 대신 사용할 수도 있다. 부식으로부터 캔의 외부를 보호하기 위해, 캔은 적어도 캔의 외부가 니켈로 플레이팅되어 있는 스틸인 것이 일반적이다. 플레이팅 종류는 다양하여 다양한 정도의 부식 내성 또는 소정의 외관을 제공할 수 있다. 스틸의 종류는 용기가 형성되는 방식에 일부 의존할 것이다. 드로운 캔(drawn can)의 경우, 스틸은 ASTM 9~11의 그레인 크기를 가지며, 다소 연장된 그레인 형태로 등축화된(equiaxed), 확산 어닐링 처리된, 저 카본 함량을 가지는, 알루미늄을 함유하지 않는, SAE 1006 또는 이와 동등한 스틸일 수 있다. 스테인레스 스틸과 같은 기타 스틸은 특정 요구사항에 부합되므로 사용가능하다. 예를 들어, 캔이 캐소드와 전기 접촉하는 경우, 캐소드와 전해질에 의한 부식에 대해 개선된 내성을 제공하는 스테인레스 스틸이 사용될 수 있다.

[0031] 전지 커버는 전형적으로 금속이다. 니켈로 플레이팅된 스틸이 사용될 수 있으나, 커버가 캐소드와 전기적으로 접촉된 경우에는 특히 스테인레스 스틸이 바람직하다. 커버 형태의 복잡도 또한 물질 선택시 고려 인자일 것이다. 전지 커버는 단순한 형태, 예를 들어, 두껍고 평평한 디스크이거나, 또는 보다 복잡한 형태, 예를 들어, 도 1에 나타난 커버일 수도 있다. 커버가 도 1에 나타난 바와 같은 복잡한 형태를 가지는 경우, ASTM 8-9 그레인 크기를 가지는 유형 304 소프트 어닐링된 스테인레스 스틸을 사용하면, 부식에 대한 내성을 얻으며 금속 형성을 용이하게 할 수 있다. 형성된 커버는 예를 들어 니켈로 플레이팅될 수도 있다.

[0032] 말단 커버는 상온 환경에서 물에 의한 부식에 뛰어난 내성을 가져야만 하며, 뛰어난 전기 전도성을 가지며, 배터리 구매자에게 시각적으로 관심을 유발할만한 외관을 가져야 한다. 말단 커버는 종종 니켈로 플레이팅된 콜드 롤링된 스틸 또는 커버가 형성된 이후 니켈로 플레이팅한 스틸로 제조된다. 말단이 압력 완화 벤트에 걸쳐 위치하는 경우, 말단 커버는 일반적으로 전지 벤팅을 용이하게 하기 위해 하나 이상의 홀을 가진다.

- [0033] 개스킷은 고온(예, 75°C 이상)에서 냉류에 대해 내성을 가지며, 전지의 내부 환경에 노출시 화학적으로 안정하고(용해 또는 크래킹에 의한 분해에 대한 내성을 가지고), 공기 기체의 전지로의 전달 및 전지로부터의 전해질 증기의 전달에 대해 내성을 가지는 열가소성 물질을 포함한다. 개스킷은 열가소성 수지로 제조될 수 있다. 고에테르 함량을 가지는 전해질을 가지는 전지의 경우, 바람직한 수지로는 폴리프로필렌, 폴리프탈아미드 및 폴리페닐렌 설피드가 포함된다. 이 예에는 PRO-FAX? 6524 등급 폴리프로필렌(Basell Polyolefins 제조, Wilmington, DE, USA); RTP 4000 등급 폴리프탈아미드(RTP Company 제조, Winona, MN, USA); AMODEL? ET 1001 L(5-40 중량%의 충격 변형제(impact modifier)를 함유하는 폴리프탈아미드)(Solvay Advanced Polymers, LLC 제조, Alpharetta, GA, USA); 및 FORTRON? SKX 382(약 15 중량%의 충격 변형제를 함유하는 폴리페닐렌 설피드)(Ticona-US 제조, Summit, NJ, USA)가 포함된다.
- [0034] 개스킷과 전기 용기 및 전지 커버 사이의 공간의 밀봉을 개선하기 위해, 개스킷을 적합한 밀봉성 물질로 코팅할 수 있다. 에틸렌 프로필렌 디엔 3량체(EPDM)와 같은 중합체 물질을 유기 전해질 용매를 가지는 구체예에서 사용할 수 있다.
- [0035] 도 1에 따른 FR6 Li/FeS₂ 전지의 한 구체예에서, 개스킷의 곳곳한 측벽은 0.0205 인치(0.521 mm)의 두께로 제조된다. 전지 커버, 개스킷 및 크립프(crimped)의 직경은 개스킷이 원래 두께의 약 30%로 압축되도록 하여 뛰어난 밀봉성을 제공하도록 한다. 개스킷은 EPDM와 같은 밀봉제로 코팅되는 것이 바람직하나, 기타 적합한 밀봉성 물질도 사용할 수 있다. 초기 벤트 부싱 벽 두께는 0.0115 인치(0.292 mm)이다. 이는 밀봉된 전지의 초기 두께의 약 30~35%로 압축된다. 벤트 부싱과 전지 커버 사이 또는 벤트 부싱과 벤트 볼 사이에 밀봉체를 사용하거나, 또는 밀봉체를 커버, 부싱 및 볼 위에 도포하여 밀봉을 개선할 수도 있으나, 밀봉체를 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0036] 벤트 부싱은 고온(예, 75°C 이상)에서 냉류에 대해 내성을 가지는 열가소성 물질이다. 수지를 바람직한 밀봉, 벤팅 및 가공 특성을 제공하도록 제제화할 수 있다. 예를 들어, 베이스 수지를 열안정화 충전제 첨가로 변형하여, 고온에서 바람직한 밀봉 및 벤팅 특성을 가지는 벤트 부싱을 제공할 수 있다. 적합한 중합체 벤트 부싱에는, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌 설피드, 폴리프탈아미드, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시알칸, 플루오르화 퍼플루오로에틸렌 폴리프로필렌 및 폴리에테르에테르 케톤이 포함된다. 충전제는 유리, 점토, 장석, 흑연, 운모, 규토, 활석 및 질석과 같은 무기 물질이거나, 카본과 같은 유기 물질일 수 있다. 적합한 열가소성 수지의 예로는 TEFZEL? HT2004(25% 중량의 초핑(chopping)된 유리 충전제를 함유하는 ETFE 수지)(E.I. du Pont de Nemours and Company 제조, Wilmington, DE, USA)가 있다.
- [0037] 커버에 존재하는 벤트 볼과 벤트 웰 사이의 벤트 부싱의 벽은 얇아야하며(예, 0.006~0.015 인치로 제조), 부싱과 볼이 커버에 삽입되는 경우에는 약 25~40%로 압축되는 것이 통상 바람직하다.
- [0038] 벤트 볼은 전지 내용물과 접촉시 안정적이며, 바람직한 전지 밀봉 및 벤팅 특성을 제공하는데 적합한 임의의 물질로 제조될 수 있다. 유리 또는 금속, 예를 들어, 스테인레스 스틸을 사용할 수 있다. 벤트 볼은 고도로 구형이어야 하고, 10배 확대시 둥근 홈(gouge), 스크래치 또는 홀과 같은 결점이 없는 매끈한 표면 마무리를 요한다. 바람직한 구형도 및 표면 마무리는 볼 직경에 부분적으로 의존한다. 예를 들어, Li/FeS₂ 전지에 대한 한 구체예에서, 약 0.090 인치(2.286 mm) 직경의 볼의 경우, 바람직한 최대 구형도는 0.0001 인치(0.00254 mm)이며, 바람직한 표면 마무리는 최대 3 마이크로인치(0.0762 μm) RMS이다. 약 0.063 인치(1.600 mm) 직경의 볼의 경우, 바람직한 최대 구형도는 0.000025 인치(0.000635 mm)이고, 바람직한 최대 표면 마무리는 2 마이크로인치(0.0508 μm) RMS이다.
- [0039] 임의의 적합한 공정을 사용하여 전지를 폐쇄 및 밀봉할 수 있다. 이러한 공정에는, 크립핑(crimping), 리드로잉(redrawing), 콜leting(colleting), 글루잉(gluing) 및 이들의 조합이 포함될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 도 1의 전지의 경우, 전극과 절연 코운을 삽입한 후 캔 내에 비드를 형성하며, 개스킷과 커버 어셈블리(전지 커버, 접촉 스프링 및 벤트 부싱 포함)를 캔의 개방 말단에 위치시킨다. 전지는 비드에서 지지되며, 개스킷과 커버 어셈블리는 비드에 대해 아래쪽으로 밀려진다. 비드 위의 캔의 상부 직경은 단편화 콜leting에 의해 감소되어 전지 내에 위치한 개스킷과 커버 어셈블리를 지탱해준다. 전해질이 벤트 부싱과 커버 내에 존재하는 틈을 통해 전지로 분배된 후, 벤트 볼을 부싱으로 삽입하여 전지 커버 내 틈을 밀봉시킨다. PTC 장치와 말단 커버를 전지 커버 위에서 전지위에 위치시키고, 캔의 상부 가장자리를 크립핑 다이로 이용하여 안쪽으로 구부려, 개스킷, 커버 어셈블리, PTC 장치 및 말단 커버를 지탱하고, 개스킷에 의한 캔의 개방 말단을 완벽하게

밀봉한다.

[0040] 상기 설명은 특히 비수성 전해질을 가지는 FR6 유형의 원통형 Li/FeS₂ 전지 및 열가소성 부싱 및 벤트 볼을 포함하는 압력 완화 벤트에 관한 것이다. 그러나, 본 발명은 또한 버튼 전지, 비원통형(예, 각주형) 전지 및 기타 압력 완화 벤트 디자인을 가지는 전지와 같은 다른 유형의 전지에도 적용할 수 있다. 예를 들어, 튜 및 압력 완화 벤트를 전지 커버나 용기에 위치시킬 수 있다. 본 발명에 따른 전지는 도 1에 나타낸 바와 같은 나선형으로 감긴 전극 어셈블리뿐만 아니라, 폴딩된 스트립, 스테핑된 평평한 플레이트, 보빈(bobbin) 등과 같은 다른 전극 형상을 가질 수 있다.

실시예

[0042] 본 발명 및 이의 특징 및 이점을 이하 실시예로 추가 설명한다.

[0043] 실시예 1

[0044] 도 1의 전지(10)와 유사한 FR6 유형 Li/FeS₂ 전지를 제조하였다. 각각의 전지에 대해, 0.95 g, 15.24 mm(0.006 in.) 두께의 리튬 금속 스트립을 애노드로 사용하였다. 이하 나타낸 일부 라트의 경우, 리튬 금속은 0.5 중량%의 알루미늄을 함유하는 리튬 합금이었다. 케이스는 92.75 중량%의 FeS₂, 2.5 중량%의 아세틸렌 블랙, 2.25 중량%의 흑연, 2.0 중량%의 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 0.05 중량%의 폴리에틸렌 옥사이드의 혼합물을 함유하였으며; 이 혼합물 총 3.97 g을 0.0254 mm(0.001 in.) 두께의 알루미늄 호일 스트립의 양 측면에 코팅하였다. 전지 당 평균 약 1.5~2 ml의 전해질을 사용하여 전술한 바와 같이 전지를 어셈블리하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 전지 각 라트마다 상이한 전해질을 사용하였다. 예셈블리 이후, 전지를 예비방전시켰다(약 180 mAh의 전지 용량을 제거함). 라트 A~G는 비교를 위한 전지이다. 라트 H가 본 발명의 구체예에 해당한다.

표 1

[0045]

라트	용질	용매 성분(부피비)					Li-Al 합금
	유형	농도(몰/용매 리터)	DIOX	DME	DMI	DMP	
A	LiCF ₃ SO ₃	1.0	25	75	0.2		○
B	LiCF ₃ SO ₃	1.0	25	75	0.2		×
C	LiCF ₃ SO ₃	0.75	25	75	0.2		×
D	LiI	0.75	25	75	0.2		×
E	LiCF ₃ SO ₃	1.0	25	75			○
F	LiCF ₃ SO ₃	0.75	25	75			×
G	LiI	0.75	25	75			×
H	LiI	0.75	25			75	○

[0046] 실시예 2

[0047] 실시예 1의 전지를 3.9 ohm의 일정한 저항에서 방전시켰다. 테스트 및 결과는 표 2에 요약하였다.

표 2

[0048]

라트	용질		3.9Ω일정 내지 0.75 V		3.9Ω 1시간/일 내지 0.9 V	
	유형	농도(몰/용매 리터)	실온	-20℃	실온	-20℃
A	LiCF ₃ SO ₃	1.0	2377 mAh		2379 mAh	1888 mAh
B	LiCF ₃ SO ₃	1.0		2058 mAh		1543 mAh
C	LiCF ₃ SO ₃	0.75	2400 mAh			1526 mAh

D	LiI	0.75				84 mAh
E	LiCF ₃ SO ₃	1.0	2452 mAh	1782 mAh	2408 mAh	1892 mAh
F	LiCF ₃ SO ₃	0.75	2448 mAh	1651 mAh		
G	LiI	0.75		13 mAh		
H	LiI	0.75	2374 mAh	1940 mAh		

[0049] 실온에서 라트간의 차이는 적었다. 실온에서의 2가지 테스트 모두에서 모든 전해질 조성물의 용량은 2400 mAh에 근접하였다. -20℃에서의 용량은 2가지 테스트에서 모두 더 낮았다.

[0050] 라트 C에서 사용된 전해질 중 LiCF₃SO₃를 LiI로 대체한 경우(라트 D 참조) 및 라트 F에서 사용된 전해질 중 LiCF₃SO₃를 LiI로 대체한 경우(라트 G 참조), -20℃에서의 방전 용량은 매우 낮았다. 그러나, 라트 G에서 사용된 전해질 중 DME를 DMP로 대체한 라트 H의 경우, -20℃에서 3.9 ohm의 연속적인 방전 용량은 적어도 라트 F의 상응하는 LiCF₃SO₃ 전해질만큼 뛰어난 수치로 실질적으로 개선되었다.

[0051] 본 발명을 실시하는 자 또는 본 기술 분야의 당업자라면 본 발명에 대해 공개한 개념의 기술사상을 벗어나지 않고 본 발명에 대해 다양한 변형이나 개선을 가할 수 있다. 본 발명에 부여된 보호 범위는 이하 청구항 및 법이 허락하는 해석 범위 이내에서 결정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 리튬 음극, 이황화철 양극 및 비수성 유기 전해질을 가지는 원통형 전지의 구체예이다.

도면

도면1

