



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0009343
(43) 공개일자 2021년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 6/36 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/39 (2013.01)
H01M 4/368 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7035635
(22) 출원일자(국제) 2019년04월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/027344
(87) 국제공개번호 WO 2019/221857
국제공개일자 2019년11월21일
(30) 우선권주장
15/982,475 2018년05월17일 미국(US)

(71) 출원인
비저스 배터리 코포레이션
미국, 일리노이 60188, 위튼, 1엔140 티모시 레인
(72) 발명자
비저스 다니엘 알.
미국, 일리노이 60188, 위튼, 1엔140 티모시 레인
(74) 대리인
특허법인한얼

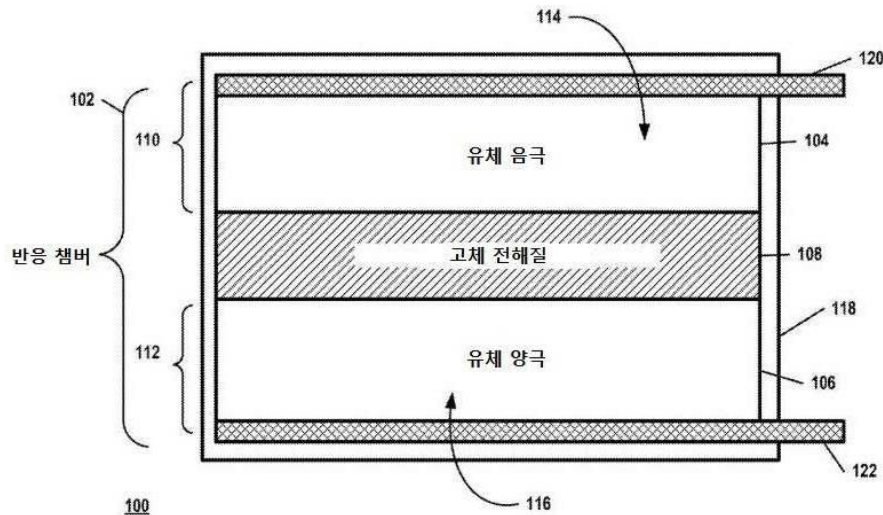
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 고체 비취성 전해질이 있는 용융 유체 장치

(57) 요약

배터리는 적어도 고체 전해질에 의해 분리된 유체 음극과 유체 양극을, 상기 전극들과 상기 전해질이 작동 온도에 있을 때 포함한다. 상기 고체 전해질은 상기 유체 음극을 형성하는 음극 재료의 이온을 포함하고 베타-알루미나 고체 전해질(beta-alumina solid electrolyte, BASE) 세라믹보다 작은 유연성(softness)을 갖는다. 일례에서, 상기 유체 음극은 리튬(Li)을 포함하고, 상기 유체 양극은 황(S)을 포함하며 상기 고체 전해질은 요오드화리튬(LiI)을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 6/36 (2019.01)

H01M 2300/0054 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 재료(negative electrode material)를 포함하는 유체 음극(negative fluid electrode)으로서, 적어도 장치의 작동 온도 범위 내에서 유체인 유체 음극;

적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 범위 내에서 유체인 유체 양극(positive fluid electrode); 및

상기 유체 음극과 상기 유체 양극 사이에 위치하는 고체 전해질로서, 상기 음극 재료의 양이온을 포함하고 적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 범위 내에서 고체 상태인 고체 전해질을 포함하는 장치로서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 절대 용점의 30%와 상기 절대 용점의 98% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 상기 절대 용점의 40%와 상기 절대 용점의 95% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 상기 절대 용점의 50%와 상기 절대 용점의 95% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 상기 절대 용점의 70%와 상기 절대 용점의 95% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 상기 절대 용점의 80%와 상기 절대 용점의 95% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 작동 온도 범위가 상기 고체 전해질의 상기 절대 용점의 89%와 상기 절대 용점의 95% 사이의 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 작동 온도 범위의 상한 온도가 상기 유체 양극의 양극 비점 및 상기 유체 음극의 음극 비점의 최저 비점 미만인 장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 작동 온도 범위의 상한 온도가 상기 유체 양극의 양극 절대 비점 및 상기 유체 음극의 음극 절대 비점의 최저 절대 비점의 95% 미만인 장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 작동 온도 범위의 상한 온도가 상기 유체 양극의 양극 절대 비점 및 상기 유체 음극의 음극 비점의 최저 절대 비점의 95% 미만인 장치.

청구항 10

다음을 포함하는 장치:

리튬을 포함하는 유체 음극으로서, 상기 리튬이 적어도 상기 장치의 작동 온도 내에서 유체인 유체 음극;

황을 포함하는 유체 양극으로서, 상기 황이 적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 내에서 유체인 유체 양극; 및

상기 유체 음극과 상기 유체 양극 사이에 위치하는 고체 요오드화리튬 전해질로서, 리튬 양이온을 포함하고 적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 내에서 고체인 고체 요오드화리튬 전해질.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 365℃ 내지 444℃ 범위로 포함되는 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 375℃ 내지 425℃ 범위로 포함되는 장치.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 390℃ 내지 410℃ 범위로 포함되는 장치.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 유체 음극, 상기 유체 양극 및 상기 고체 요오드화리튬 전해질을 상기 장치의 상기 작동 온도로 가열하도록 배열되고 구성된 가열 시스템을 추가로 포함하는 장치.

청구항 15

다음을 포함하는 열 리튬 배터리(thermal lithium battery):

음극 영역과 고체 요오드화리튬 전해질에 의해 상기 음극 영역과 분리된 양극 영역을 갖는 반응 챔버(reaction chamber)로서, 상기 고체 요오드화리튬 전해질은 리튬 양이온을 포함하고 적어도 상기 반응 챔버의 온도가 상기 배터리의 작동 온도 범위 내일 때 고체 상태인, 반응 챔버;

상기 음극 영역 내에 포함되고 리튬을 포함하는 유체 음극으로서, 적어도 상기 반응 챔버의 온도가 상기 배터리의 상기 작동 온도 범위 내일 때 유체 상태인 유체 음극; 및

상기 양극 영역 내에 포함되고 황을 포함하는 유체 양극으로서, 적어도 상기 반응 챔버의 온도가 상기 배터리의 상기 작동 온도 범위 내일 때 유체 상태인 유체 양극.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 365℃ 내지 444℃ 범위 내에 포함되는 배터리.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 375℃ 내지 425℃ 범위 내에 포함되는 배터리.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 390℃ 내지 410℃ 범위 내에 포함되는 배터리.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 반응 챔버를 상기 배터리의 상기 작동 온도 범위 내의 작동 온도로 가열하도록 배열되고 구성된 가열 시스템을 추가로 포함하는 배터리.

청구항 20

제15항에 있어서, 양극 재료가 인(P)을 포함하는 배터리.

청구항 21

다음에 포함하는 장치:

음극 재료를 포함하는 유체 음극으로서, 적어도 상기 장치의 작동 온도 범위 내에서 유체인 유체 음극;

적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 범위 내에서 유체인 유체 양극; 및

상기 유체 음극과 상기 유체 양극 사이에 위치하는 고체 전해질로서, 상기 음극 재료의 양이온을 포함하고, 적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 범위 내에서 고체이며, 적어도 상기 장치의 상기 작동 온도 범위 내에서 베타-알루미나 고체 전해질(beta-alumina solid electrolyte, BASE) 세라믹보다 작은 유연성(softness)을 갖는 고체 전해질.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 365℃ 내지 444℃ 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 375℃ 내지 425℃ 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 장치의 상기 작동 온도 범위가 390℃ 내지 410℃ 범위 내에 포함되는 장치.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 음극 재료가 리튬(Li)을 포함하고, 상기 양극 재료가 황(S)을 포함하며, 상기 고체 전해질이 리튬(Li) 양이온을 포함하는 장치.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 고체 전해질이 요오드화리튬(LiI)을 포함하는 장치.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 양극 재료가 인(P)을 포함하는 장치.

청구항 28

제21항에 있어서,

상기 유체 음극, 상기 유체 양극 및 상기 고체 전해질을 상기 장치의 상기 작동 온도로 가열하도록 배열되고 구성된 가열 시스템을 추가로 포함하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

우선권 주장

본 출원은 대리인 문서 번호 VBC002의, 2018년 5월 17일에 출원된 "고체 비취성 전해질이 있는 용융 유체 장치(MOLTEN FLUID APPARATUS WITH SOLID NON-BRITTLE ELECTROLYTE)"라는 명칭의 미국 특허 출원 제15/982,475호의 우선권의 이익을 주장하며 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

연방 지원 연구 또는 개발에 관한 진술

이 발명은 계약 번호 DE-AC02-06CH11357하에 정부의 지원을 받아 만들어졌으며 에너지부에서 수여했다. 정부는 발명에 대한 특정 권리를 가지고 있다.

분야

본 발명은 일반적으로 열 배터리(thermal battery)에 관한 것으로, 더욱 특히 고체 비취성(non-brittle) 전해질이 있는 용융 유체 전극을 이용한 방법, 장치 및 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0007] 배터리는 일반적으로 양극(cathode), 음극(anode) 및 전해질을 포함한다. 배터리는 전형적으로 전류를 배터리의 단자로 전달하는 전극 내에 집전체를 포함한다. 전극 재료를 가열하여 전극 중 하나 또는 둘 모두가 유체 상태로 유지되는 전극용 유체를 사용하려는 시도가 있었다. 이러한 배터리는 가끔 열 배터리 또는 고온 배터리로 불리며, 예를 들어, 때때로 액체 금속 배터리 및 충전식 액체 금속 배터리로 불리는 장치를 포함한다. 불행히도 수십 년간의 연구 및 개발은, 예컨대 나트륨과 황 또는 리튬과 황과 같은 높은 중량 에너지 밀도(gravimetric energy density)(kWh/kg) 전기화학 쌍을 사용하는 안전하고 신뢰할 수 있는 열 배터리를 생산하지 못했다.

발명의 내용

도면의 간단한 설명

[0008] 도면은 오로지 예시를 위한 것이며 첨부된 청구범위의 한계를 정의하지 않는다는 것을 이해해야 한다. 또한, 도면의 구성 요소가 반드시 축척인 것은 아니다. 도면에서, 동일한 참조 번호는 상이한 도면 전체에 걸쳐 대응하는 부분을 나타낸다.

도 1은 비취성 고체 전해질에 의해 분리된 유체 전극을 갖는 반응 챔버(reaction chamber)를 포함하는 배터리의 일례의 블록 다이어그램이다.

도 2는 요오드화리튬(LiI) 고체 전해질에 의해 분리된 유체 전극을 갖는 반응 챔버를 포함하는 배터리의 일례의 블록 다이어그램이다.

도 3은 고체 비취성 전해질이 있는 유체 전극 배터리를 작동시키는 방법의 일례의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 열 배터리는 다른 유형의 배터리에 비해 몇 가지 장점이 있다. 비교적 저렴한 비용, 높은 에너지 밀도 및 높은 전력 밀도의 열 배터리(고온 배터리)는 이러한 유형의 배터리를 여러 용도에 매우 매력적으로 만든다. 안타깝게도 이러한 장치의 안전 문제로 인해 광범위한 채택이 제한되었다. 고에너지 화학으로 인해, 열 배터리는 화재 및 폭발의 위험이 있다. 기존의 열 배터리 설계는 제3 재료에 의해 분리된 두 개의 유체(즉, 용융된) 재료 풀을 포함한다. 상기 제3 재료가 고장나고 용융된 재료가 혼합되고 반응되도록 하면, 단시간에 엄청난 양의 열 에너지가 방출된다. 이러한 조건은 종종 위험한 화재 상태 또는 폭발로 이어진다. 제2차 세계 대전 당시 열 배터리가 등장한 이후로 안전한 열 배터리에 대한 수요가 존재했지만 이 심각한 한계는 오늘날에도 계속되고 있다. 수십 년간의 시도는 문제에 대한 적절한 해결책을 찾지 못하였다. 예를 들어, 일부 시도는 반응 챔버의 벽이 고체 전해질인 작은 반응 챔버 위에 물리적으로 위치한 큰 저장소에 용융된 활성 재료 중 하나가 포함된 중력 흐름 배터리 설계를 사용하는 것을 포함한다. 상기 고체 전해질의 다른 쪽은 다른 용융된 활성 재료의 큰 저장소이다. 상기 고체 전해질이 고장나고 두 개의 용융된 활성 재료가 혼합되도록 하면, 두 용융된 활성 재료의 혼합의 화학 반응에 의해 형성된 고체 생성물이 다른 용융된 활성 재료의 다른 큰 저장소와 물리적으로 위에 위치한 큰 저장소로부터 활성 재료의 흐름을 제한할 수 있기를 바란다. 중력 흐름 배터리 설계 시도는 상부 저장소로부터의 흐름을 차단하려는 고체 생성물이 열 배터리의 작동 온도에서 상기 흐름을 차단할 수 있는 응집성 덩어리로 형성되지 않기 때문에 실패한다. 따라서, 두 용융된 활성 재료의 혼합은 이 설계에 의해서는 단지 느려지고 열 폭주 이벤트(thermal runaway event)를 방지하기에 불충분하다. 다른 시도는 용융된 활성 재료의 화학을 금속 할라이드 화학으로 변경하여 고체 전해질 고장으로 인해 열 폭주 이벤트가 발생하지 않도록 하는 것을 포함한다. 안타깝게도 이 기술은 비에너지 밀도(specific energy density)(kWh/kg)와 체적 에너지 밀도(kWh/l)를 열 배터리가 더 이상 많은 응용 분야에서 실행 가능한 해결책이 아닌 지점까지 감소시키는 비용이 발생한다.

[0010] 열 배터리에 대한 연구는 높은 위험으로 인해 일부에 의해 포기되었다. 예를 들어, 한 주요 자동차 제조업체는 1993년 열 나트륨-황 배터리를 사용하는 일단의 전기 자동차를 개발하였다. 테스트 중에 두 대의 차량이 충전 중 화재에 휩싸였다. 이러한 화재의 결과로 상기 제조업체는 열 나트륨-황 배터리 프로그램을 종료하고 미국 에너지부는 열 배터리 연구 자금을 중단하였다. 이것은 안전한 열 배터리가 전기 자동차 산업과 다른 산업에 제공할 수 있는 엄청난 이점에도 불구하고 이다. 비교적 가벼운 무게와 낮은 비용의 열 배터리는 화재 위험이 완화된다면 전기 자동차에 사용하기 위한 최상의 선택임을 분명히 한다.

[0011] 열 배터리는 낮은 비용으로 높은 중량 에너지 밀도(kWh/kg), 높은 체적 에너지 밀도, 높은 중량 전력 밀도 및

높은 체적 전력 밀도를 나타내는 등 다른 배터리에 비해 몇 가지 장점을 제공한다. 그러나 유체 전극이 있는 기존의 열 배터리는 상당한 안전 한계가 있다. 기존의 열 배터리에 사용되는 전해질 분리기는 용융된 염과 같은 액체 전해질과 세라믹 및 유리와 같은 취성 고체 전해질을 포함한다. 액체 전해질은 몇몇 방식으로 제한된다. 예를 들어, 이러한 유형의 배터리를 작동하는 동안, 전극 재료의 화학 종이 생성되고 전해질에 침투하여 성능이 저하된다. 결국, 전해질 내 이러한 부산물로 인해 배터리 작동이 중단된다. 반면에 세라믹 및 유리 전해질은 취성 구조로 인해 쉽게 고장날 수 있다. 위에서 논의한 바와 같이, 고체 전해질 분리기가 파열된 후 용융된 전극 재료가 서로 접촉하면 심각한 화재 조건과 폭발이 발생한다.

[0012] 수십 년간의 연구 개발에도 비취성이고 균열에 취약하지 않은 고체 전해질을 포함하는 유체 전극이 있는 열 배터리는 제안되지 않았다. 유리 또는 세라믹을 포함하는 고체 전해질은 유체 전극이 있는 열 배터리에 사용하기 위해 제안된 유일한 고체 전해질이었다. 이러한 재료의 용점은 전극의 용점보다 훨씬 더 높다. 그 결과, 전극 재료 중 하나 또는 둘 모두가 유리 또는 세라믹 전해질의 용점에 근접한 온도에서 기체 상태로 진입할 수 있다.

[0013] 본원에서 논의된 기술에 따르면, 고체이지만 비교적 비취성인 전해질을 사용하여 유체 전극을 분리함으로써 열 배터리의 안전성이 극대화된다. 배터리의 작동 온도 범위 내에서 전해질 재료는 세라믹 및 유리에 비해 단단하지만 비교적 유연하며 취성이 덜한 구조를 가지므로 상기 전해질은 기존의 열 배터리보다 균열 및 파손에 훨씬 덜 민감하다. 상기 전해질은 음극 재료(negative electrode material)의 양이온과 음이온을 포함한다. 본원의 예에서, 상기 음이온은 비교적 크고 반응 챔버 내의 재료와 화학적으로 안정하도록 선택된다. 따라서, 상기 예에서 상기 음이온은 음극 재료, 양극 재료 및 임의의 생성된 재료 중에 대해 안정하다. 아래에서 논의되는 특정 예의 경우, 음극은 리튬을 포함하고 고체 전해질은 리튬 양이온(Li^+) 및 요오다이드 음이온(I^-)을 포함하는 LiI 이다. 상기 전해질은 일부 상황에서 다른 원소와 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 첨가제가 취성 구조를 가질 수 있는 경우에도, 본원에서 논의된 기술에 따른 고체 전해질의 전체 구조는 세라믹 전해질 및 유리 전해질보다 덜 취성이고 균열에 덜 민감하다. LiI 전해질의 용점에 가깝지만 그 미만의 온도에서 배터리를 작동하면 전해질이 유연해질 수 있고 균열 및 파손에 덜 취약해질 수 있다. 용점이 상당히 높은 전해질 재료에 이러한 기술을 적용하면 이러한 구현은 기체 상태의 전극 재료와 이러한 고온에서의 재료 부식 증가를 고려해야 하기 때문에 배터리의 복잡성과 비용이 많이 증가한다. 따라서, 고체 요오드화리튬 전해질을 사용한 리튬 황 열 배터리의 예는 전기 자동차를 포함한 다양한 응용 분야에서 사용하기 위해 에너지 밀도가 높은 더 안전하고 저렴한 열 배터리를 제공한다.

[0014] 아래에서 논의되는 예에서, 양극 및 음극은 배터리가 배터리의 작동 온도 범위 내의 온도에 있을 때 유체 상태에 있다. 그러나 일부 구현에서, 배터리 온도가 작동 온도 범위 내에 있을 때 전극 중 하나는 고체 상태일 수 있다. 즉, 상기 작동 온도 범위 내에서 양극만 또는 음극만 유체 상태이고 다른 하나는 고체 상태이다. 또한, 일부 상황에서 상기 작동 온도 범위는 두 전극이 모두 유체인 온도와 하나의 전극만 유체인 온도를 포함할 수 있다. 재료가 유체 상태에 있으면 유체이고 재료가 비유체 상태에 있으면 비유체이다. 본원에서 논의된 예에서, 전극 재료는 가열에 의해 비유체 상태에서 유체 상태로 전이되고 용융된 전극 재료 및 용융된 유체 전극 재료로 지칭될 수 있다.

[0015] 도 1은 고체 전해질(108)에 의해 분리된 유체 전극(104, 106)을 갖는 반응 챔버(102)를 포함하는 배터리 장치(100)의 일례의 블록 다이어그램이다. 도 1의 예시는 해당 예의 일반적인 원리를 도시하며, 반드시 표현된 구성 요소의 특정 형상, 상대적 크기, 거리 또는 기타 구조적 세부 사항을 나타내는 것은 아니다. 일부 상황에서는 두 개 이상의 블록 구조가 단일 구성 요소 또는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 도 1의 단일 블록에서 수행되는 것으로 기재된 기능이 별도의 구조로 구현될 수 있다.

[0016] 본원에서 논의된 바와 같이, 재료는 이 재료가 한 영역에서 다른 영역으로 이동할 수 있도록 충분히 액화된 조도를 가질 때 유체 상태에 있다. 즉, 유체 재료의 점도는 상기 재료가 방향을 가질 수 있거나, 펴낼 수 있거나, 그렇지 않으면 한 영역에서 다른 영역으로 흐를 수 있도록 한다. 그러나 유체 재료는 적어도 부분적으로 고체인 일부 구성 요소를 가질 수 있는 반면 액체 상태인 다른 구성 요소를 가질 수 있다. 결과적으로 유체 재료가 반드시 모두 액체 상태인 것은 아니다. 본원에서 논의된 바와 같이, 재료는 이동할 수 없을 정도로 충분히 응고된 경우 비유체 상태에 있다. 즉, 비유체 상태에서 재료의 점도는 이 재료가 방향을 가질 수 있거나, 펴낼 수 있거나, 그렇지 않으면 한 영역에서 다른 영역으로 흐를 수 있도록 할 수 없다. 그러나 비유체 재료는 액체 상태의 일부 구성 요소와 고체 상태의 다른 구성 요소를 가질 수 있다. 본원에서 언급된 바와 같이, 고체 전해질은 고체 상태인 전해질 구조를 형성하는 임의의 재료, 혼합물, 화합물 또는 재료의 다른 조합이다. 고체 전해질은 작동 온도 범위 내에서 고체 상태이지만 온도가 그 용점에 가까워짐에 따라 전해질 재료가 유연해 질 수

있다. 따라서, 고체 전해질(108)이 그 용점 근처에서 작동되고 응력을 받을 때, 그것은 파단 전에 적어도 약간의 에너지를 흡수할 수 있고 유리 및 세라믹보다 더 많은 소성 변형을 나타낸다. 즉, 고체 전해질(108)은 배터리의 작동 온도에서 유리 및 세라믹보다 더 유연하고 더 높은 크리프 속도(creep rate)를 나타낸다.

[0017] 배터리(100)는 적어도 음극 영역(110) 및 고체 전해질(108)에 의해 음극 영역(110)에서 분리된 양극 영역(112)을 갖는 반응 챔버(102)를 포함한다. 음극 영역(110)은 음극 재료(114)를 포함하고 양극 영역(112)은 양극 재료(116)를 포함한다. 배터리(100)는 또한 작동 동안 반응 챔버(102)에서 양극 재료 및 음극 재료를 충분히 가열하기 위한 가열 시스템(118)을 포함한다. 전극 재료(114, 116)의 가열에 의해 배터리(100)가 작동할 때 전극 재료(114, 116)는 유체 상태로 유지되는 반면 고체 전해질(108)은 고체 상태로 유지된다. 따라서, 상기 반응 챔버의 작동 온도는 고체 전해질(108)의 용점보다 낮다. 도 1의 예에서, 가열 시스템(118)은 전극 재료(114, 116)를 유체 상태로 배치하고 유지하기 위해 반응 챔버 (102)의 가열을 용이하게 하는 하나 이상의 가열 요소(element)를 포함하는 전기 가열 시스템이다. 일부 상황에서는 다른 유형의 가열 시스템(118)이 사용될 수 있다. 상기 가열 시스템은 음극 재료(114) 및 양극 재료(116)는 유체 상태에 있도록 하는 반면 고체 전해질(108)은 고체 상태로 유지되도록 상기 반응 챔버를 가열한다.

[0018] 고체 전해질(108)은 적어도 음극 재료(114)의 양이온과 음이온을 포함하는데, 상기 음이온은 비교적 크고 반응 챔버(102) 내의 재료와 화학적으로 안정하도록 선택된다. 음극 재료(114)의 일부 예는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 포함한다. 음이온의 일부 예는 염소, 브롬 및 요오드의 음이온을 포함한다. 일부 상황에서는 다른 재료를 사용할 수 있다.

[0019] 음극 영역(110)의 유체 음극 재료(114)는 배터리(100)의 유체 음극(104)을 형성한다. 양극 영역(112)의 유체 양극 재료(116)는 배터리(100)의 유체 양극(106)을 형성한다. 유체 전극(104, 106) 및 전극 재료는 하나 이상의 요소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 양극 영역(112)은 또한 배터리(100) 내의 반응으로 인한 일부 반응 생성물을 포함할 수 있다. 제1 집전체(120)는 유체 음극(104) 내에 위치되고 제2 집전체(122)는 유체 양극(106) 내에 위치된다. 각각의 전극(104, 106) 내에 적절하게 배치된 집전체(120, 122)에 의해, 전기 에너지가 고체 전해질(108)을 통해 유체 음극(104)과 유체 양극(106) 사이의 배터리 내에서 발생하는 전기화학 반응으로부터 이용될 수 있다. 따라서, 도 1의 예에서 반응 챔버(102)의 작동은 기존의 열 배터리의 작동과 유사하다. 그러나 기존의 열 배터리에 비해 중요한 이점은 열 배터리에 사용되는 기존의 고체 전해질에 비해 균열 및 파손에 훨씬 더 강한 고체 전해질을 포함한다. 고체 전해질이 제안되었지만, 세라믹 또는 유리 이외의 고체 전해질 사용을 고려하는 종래 기술은 없다. 위에서 논의한 바와 같이, 이러한 취성 전해질 재료는 위험한 결과와 함께 균열 및 고장에 취약하다.

[0020] 배터리 장치(100)는 상이한 재료 및 전기화학 쌍으로 구현될 수 있다. 도 2를 참조하여 아래에서 논의되는 예에서, 음극은 리튬(Li)을 포함하고 양극은 황(S)을 포함한다. 다른 예에서, 나트륨-황(NaS) 배터리는 나트륨(Na)을 포함하는 유체 음극 및 황(S)을 포함하는 유체 양극을 포함한다. 또한, 다른 재료도 전극에 사용될 수 있다. 추가로, 전극 재료는 일부 상황에서 다중 원소를 포함하는 혼합물 또는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 액체 금속 배터리에서는 유체 양극에 황과 인의 용융된 혼합물이 사용될 수 있다.

[0021] 음극 영역 및 양극 영역의 작동 온도 또는 온도 범위는, 예를 들어, 음극 재료의 용점, 양극 재료의 용점, 음극 재료의 비점, 양극 재료의 비점, 양극 재료 및 생성되는 화학 종의 공융점(eutectic point), 및 고체 전해질의 용점을 포함한 여러 인자에 근거해 선택될 수 있다. 본원에서 논의된 예에서, 가열 시스템(118)은 고체 전해질(108)을 가로지르는 온도 구배를 피하기 위해 반응 챔버(102)의 음극 영역(110) 및 양극 영역(112)을 동일한 온도로 유지한다. 일부 경우에, 상기 반응 챔버의 상기 두 영역은 다른 온도에서 유지될 수 있다.

[0022] 본원에서 논의된 예의 장점 중 하나는 균열 및 파손을 최소화하는 배터리 작동 온도에서 유연성이 있는 전해질 재료를 갖는 것을 포함한다. 알려진 바와 같이, 재료는 일반적으로 그 용점에 가까운 온도에서 응력 하에서 더욱 유연해지고 증가된 탄력성 및 크리프 속도를 나타낸다. 용점이 배터리의 작동 온도 범위를 크게 초과하지 않는 전해질을 포함함으로써, 상기 전해질이 고체 형태로 유지되면서 우수한 밀봉 특성과 증가된 유연성을 나타낸다. 따라서, 상기 전해질은 기계적 진동이나 힘으로 인한 고장의 가능성을 최소화하면서 두 유체 전극을 서로 분리하고 밀봉하는 분리기 역할을 한다. 이는 유체 전극이 있는 열 배터리에 사용되는 기존의 전해질 재료에 비해 상당한 이점을 제공한다. 유리 전해질은 용점이 1,700°C 근처이며 BASE 세라믹은 용점이 2,000°C 근처이다. 이러한 용점은 열 배터리에서 높은 전력 및 에너지 밀도를 나타내는 전극 재료의 비점보다 훨씬 높다. 예를 들어, 위에서 언급했듯이, 리튬 황 열 배터리는 에너지와 전력 밀도가 높다. 황의 비점은 444.6°C로 유리 및 BASE 세라믹의 용점보다 훨씬 낮다. 기존의 전해질의 용점 근처의 온도에서 리튬 황 배터리를 작동하면 황이 기상으

로 배치되어 설계가 복잡해진다. 그러나 아래의 예에서 논의되는 바와 같이, 기존의 열 배터리 전해질 재료보다 낮은 융점, 더 큰 유연성 및 우수한 밀봉 특성의 전해질 재료를 사용하여 전해질 고장의 위험을 최소화하면서 열 리튬 황 배터리(thermal lithium sulfur battery)의 장점이 실현될 수 있다.

[0023] 도 2는 요오드화리튬(LiI) 고체 전해질(206)에 의해 분리된 액체 리튬(Li) 음극(202) 및 유체 황(S) 양극(204)을 포함하는 배터리(200)의 일례의 블록 다이어그램이다. 따라서 배터리(200)는 리튬-황(LiS) 배터리로 지칭될 수 있고 유체 음극(202)이 리튬을 포함하고, 유체 양극(204)이 황을 포함하고, 고체 전해질(206)이 고체 요오드화리튬(LiI)을 포함하는 배터리(100)의 일례이다. 도 2의 예시는 해당 예의 일반적인 원리를 나타내며, 표현된 구성 요소의 특정 형상, 상대적 크기, 거리 또는 기타 구조적 세부 사항을 반드시 나타내는 것은 아니다. 일부 상황에서는 두 개 이상의 블록 구조가 단일 구성 요소 또는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 도 2의 단일 블록에서 수행되는 것으로 기재된 기능이 별도의 구조로 구현될 수 있다.

[0024] 융점, 유연성 및 비용과 같은 고려 사항 외에도 LiS 열 배터리용 전해질 재료의 선택은 리튬, 황 및 Li_2S_m 종을 사용한 상기 재료의 이온 전달 특성 및 화학적 안정성 평가를 포함한다. 본 발명자에 의해 수행된 실험으로 요오드화리튬이 고온에서 리튬, 황 및 Li_2S_m 종과 화학적으로 안정하다는 것이 밝혀졌다.

[0025] LiS 배터리(200)의 작동은 도 1의 배터리(100)를 참조하여 설명한 작동에 따른 것이다. 가열 시스템(118)은 요오드화리튬 전해질(206)을 통한 황과 리튬 사이의 원하는 반응을 촉진하기 위해 반응 챔버(102)를 적절한 온도로 유지한다. 도 2의 예에서, 음극 영역(114) 및 양극 영역(112)의 온도는 약 400 섭씨 온도($^{\circ}\text{C}$)의 온도로 유지된다. 위에서 논의한 바와 같이, 작동 온도는 전극 재료 및 고체 전해질의 특성을 포함한 여러 인자에 근거할 수 있다. 도 2의 예에서, 고려할 수 있는 몇 가지 특성은 요오드화리튬의 융점 469°C , 황의 비점 444.6°C 및 리튬 폴리설파이드 생성물(Li_nS_m)의 공유 융점 365°C 를 포함한다. 리튬 폴리설파이드 생성물의 공유 융점보다 높지만 LiI의 융점보다 낮은 온도 범위는 일부 상황에서 사용할 수 있는 365°C 내지 469°C 의 온도 범위를 제공한다. 황의 비점 미만으로 온도를 유지하는 것이 유용할 수 있으며 다른 상황에서 사용할 수 있는 365°C 내지 444°C 범위를 제공한다. 그러나 적절한 온도 범위는 375°C 에서 425°C 사이의 온도를 포함한다. 115.21°C 내지 469°C 의 더욱 넓은 온도 범위가 또 다른 상황에서 사용될 수 있다. 본원의 예에서, 음극 영역(114) 및 양극 영역(112)의 온도는 대략 동일한 온도로 유지된다. 다른 장점들 중에서, 이러한 방식(scheme)은 고체 LiI 전해질(206)을 가로지르는 온도 구배를 피한다. 그러나 일부 상황에서, 전극 영역 간의 온도가 다를 수 있다. 전극 재료가 유체이고 전해질이 고체인 한 다른 온도 범위 및 방식을 사용할 수 있다. 결과적으로, 양극 영역(112)의 온도는 황의 융점 115.21°C 위여야 하고, 음극 영역(114)은 리튬의 융점 180.5°C 위여야 한다.

[0026] 배터리(200)의 작동 동안, 상기 반응으로 인해 다른 화합물 또는 생성물이 형성될 수 있다. 예를 들어, 황을 포함하는 양극 영역에 추가하여, 상기 영역은 또한 디리튬 폴리설파이드 종(Li_2S_m , 여기서 n은 2 이상이다) 및 디리튬 설파이드(Li_2S)를 포함할 수 있다. 전형적으로 상기 전해질을 통한 상기 반응은 Li_2S_m (여기서 m은 1 이상의 정수이다)과 같은 여러 가지 다른 화학 종이 발생한다. 화학 종의 수에 제한이 없으며, 예를 들어, Li_2S , Li_2S_2 , Li_2S_4 및 Li_2S_6 생성물을 포함할 수 있고 일부 상황에서는 다른 생성물을 포함할 수 있다.

[0027] 일부 상황에서, 추가 재료가 양극 재료 및/또는 음극 재료에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 인이 양극 재료에 포함되어 유체 인-황 양극이 생성될 수 있다. 따라서 유체 전극 배터리 장치(100)의 또 다른 예는 리튬 인-황(LiPS) 배터리이다. 그러므로 일례에서 양극 재료는 황을 포함하고, 다른 예에서 양극 재료는 황 및 인을 포함한다. LiPS 배터리를 위한 저장소 및 반응 챔버에 대한 적절한 온도 범위의 예는 도 2의 LiS 배터리(200)를 참조하여 위에서 논의된 범위를 포함한다.

[0028] 따라서 도 2를 참조하여 논의된 예에서, 고체 요오드화리튬(LiI) 전해질을 사용하여 리튬 열 배터리의 화재 위험을 최소화한다. LiI는 리튬의 융점, 황의 융점 및 리튬 폴리설파이드 생성물(Li_nS_m)의 공유 융점보다 충분히 높은 융점을 가지면서 LiS 배터리와 같은 열 리튬 배터리에서 전해질로 사용하기에 적합한 전기화학적 특성을 제공한다. 또한, LiI 전해질은 Li_2S_m 종뿐만 아니라 리튬 및 황에 대해서도 화학적으로 안정적이다. 작동 온도 범위 내에서 LiI 전해질은 고체 상태를 유지하지만 작동 온도가 이의 융점에 훨씬 더 가깝기 때문에 유리보다 더 많은 소성 변형을 보이고 BASE와 같은 세라믹보다 더 많이 나타난다.

[0029] 따라서 일부 상황에서 열 배터리에 사용하기 위한 재료 및 작동 온도 범위의 선택은 적어도 어느 정도 전해질 재료의 융점을 기준으로 한다. 재료 온도의 유용한 비율은 상사 온도(homologous temperature) T_H 이다. 상사 온

도는 재료의 절대 용점 온도에 대한 재료의 절대 온도의 비율이다. 재료가 가열될 때 유사한 방식으로 작용하기 때문에 상사 온도는 매우 유용하다. 예를 들어, 재료의 온도가 그 용점 온도보다 훨씬 낮은 경우 그 재료는 전형적으로 단단하고 응력 하에서의 크리프 속도는 무시할 수 있다. 그러나 재료의 온도가 그 용점에 가까워지면 그 재료는 유연해지고 응력 하에서의 크리프 속도가 증가한다. 예로서, 350℃에서 작동하는 나트륨-황 배터리에 서 BASE 및 나트륨 보레이트 유리 고체 전해질의 상사 온도는 각각 0.27T_{MP} 및 0.32T_{MP}이다. 이러한 상사 온도에서 BASE 및 나트륨 보레이트 유리는 단단하고 응력 하에서 무시할 수 있는 크리프 속도를 나타낸다. 적어도 하나의 전극이 유체이고 전해질 재료가 그 용점 미만이지만 용점에 비교적 가까운 작동 온도를 생성하는 재료의 조합을 선택함으로써 고체 전해질은 취성이 덜하고 전극 재료를 서로 더욱 효과적으로 분리하고 밀봉한다. 대부분의 경우 상기 작동 온도 범위의 최저값은 고체 전해질의 절대 용점의 적어도 35% 이상이다(즉, 고체 전해질의 T_H는 0.35T_{MP}이다). 상기 작동 온도 범위의 하한이 증가함에 따라 상기 전해질은 유연성이 증가하고 취성이 덜하다. 따라서, 상기 최저값은 전해질의 절대 용점의 50, 60, 70 또는 80% 이상일 수 있다(즉, T_H = 0.5T_{MP}, 0.6T_{MP}, 0.7T_{MP}, 0.8T_{MP}). 많은 상황에서 상기 작동 온도 범위의 상한은 전극 재료 중 하나의 비점에 의해 제한될 수 있다. 전극이 기체 상태로 진입하는 것을 피하기 위해, 상기 작동 온도 범위의 상한은 적어도 양극 재료와 음극 재료의 비점 중 낮은 비점보다 더욱 낮아야 한다. 경우에 따라 상기 상한은 전극 재료의 최저 절대 비점의 98% 미만일 수 있다. 또 다른 상황에서 상기 상한은 전극 재료의 최저 절대 비점의 95% 미만일 수 있다.

[0030] 이러한 관계를 리튬 황 배터리에 적용하면 적절한 작동 온도 범위는 위에서 설명한 것과 같다. 예를 들어, 390℃ 내지 410℃의 온도 범위에서 LiI 고체 전해질로 LiS 배터리를 작동하는 것은 요오드화리튬의 절대 용점의 89%(즉, T_H = 0.89T_{MP})에서 황의 절대 비점의 95%까지의 범위 내에 포함되는 범위이다.

[0031] 도 3은 유체 전극 배터리의 작동 방법의 일례의 흐름도이다. 도 3의 단계는 도시된 것과 다른 순서로 수행될 수 있으며 일부 단계는 단일 단계로 합칠 수 있다. 추가의 단계가 수행될 수 있으며 일부 단계는 생략될 수 있다. 예를 들어, 단계(302), 단계(304) 및 단계(306)은 많은 상황에서 동시에 수행된다. 이 방법은 적절한 구조, 구성 요소 및 재료를 갖는 임의의 장치에서 수행될 수 있지만, 도 3을 참조하여 논의된 예는 위에서 도 1을 참조하여 논의된 배터리(100) 또는 위에서 도 2를 참조하여 논의된 배터리(200)와 같은 열 배터리에서 수행된다.

[0032] 단계(302)에서, 음극 재료를 가열하여 반응 챔버의 음극 영역에 있는 음극 재료를 유체 상태로 배치한다. 상기 반응 챔버의 상기 음극 영역을 적절하게 가열함으로써, 가열된 음극 재료로부터 유체 음극이 형성된다.

[0033] 단계(304)에서, 양극 재료를 가열하여 상기 반응 챔버의 양극 영역에 있는 양극 재료를 유체 상태로 배치한다. 상기 반응 챔버의 상기 양극 영역을 적절하게 가열함으로써, 가열된 양극 재료로부터 유체 양극이 형성된다.

[0034] 단계(306)에서, 전해질은 고체 상태로 유지된다. 상기 반응 챔버는 전해질을 용융시키지 않고 전극 재료를 적절하게 가열하기 위해 가열된다. 상기 고체 전해질은 고체 상태이지만 유리 및 세라믹보다 취성이 덜하다. 따라서 상기 고체 전해질은 작동 온도가 상기 고체 전해질의 용점에 훨씬 더 가깝기 때문에 열 배터리의 작동 온도 범위 내에서 유리보다 더 많은 소성 변형을 보이고 세라믹보다 더 많이 나타난다.

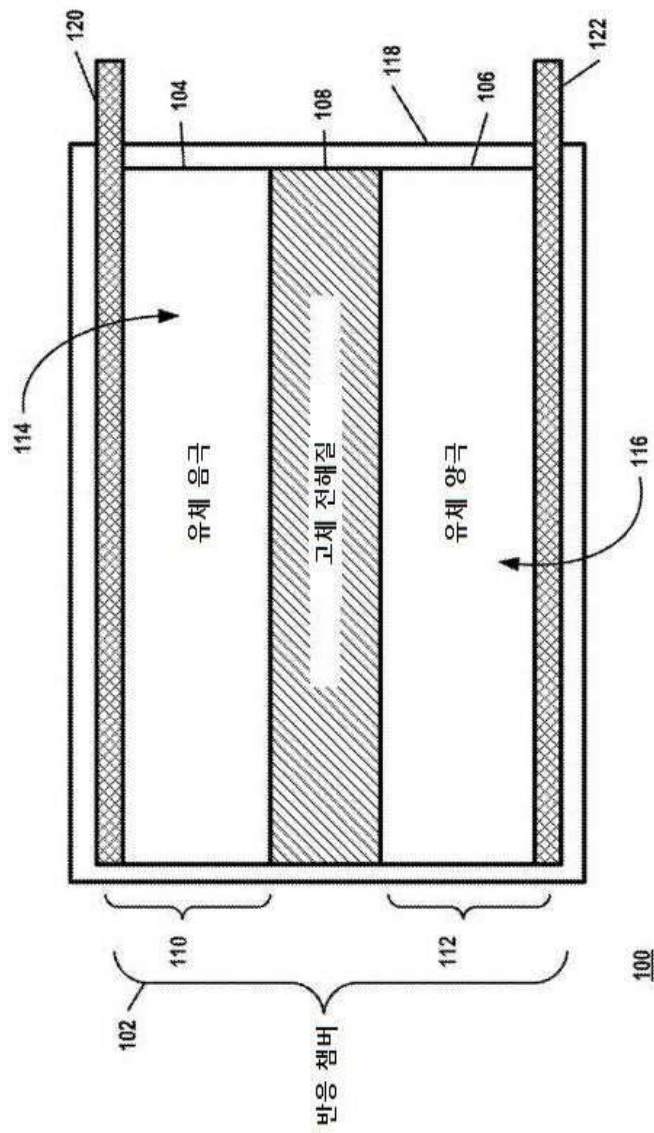
[0035] 예에 따라, 본원에 설명된 방법 중 임의의 것의 특정 행위 또는 이벤트는 다른 순서로 수행될 수 있고, 추가되거나 병합되거나 모두 생략될 수 있음을 이해해야 한다(예를 들어, 설명된 모든 행위 또는 이벤트가 방법의 실행에 필요한 것은 아님). 더욱이, 특정 예들에서, 행위 또는 이벤트는 순차적으로 보다는 동시에 수행될 수 있거나 심지어 역전될 수 있다. 또한, 본 개시의 특정 측면이 명확성을 위해 단일 모듈 또는 구성 요소에 의해 수행되는 것으로 설명되지만, 본 개시에 설명된 기능은 구성 요소의 임의의 적합한 조합에 의해 수행될 수 있음을 이해해야 한다.

[0036] 명백히, 본 발명의 다른 실시양태 및 수정은 이러한 교시의 관점에서 당업자에게 용이하게 발생할 것이다. 위의 설명은 예시이며 제한적이지 않다. 본 발명은 상기 명세서 및 첨부 도면과 함께 볼 때 그러한 모든 실시양태 및 수정을 포함하는 다음의 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 상기 설명을 참조하여 결정되어야 하는 것이 아니라, 대신 첨부된 청구범위를 참조하여 이의 균등물의 전체 범위와 함께 결정되어야 한다.

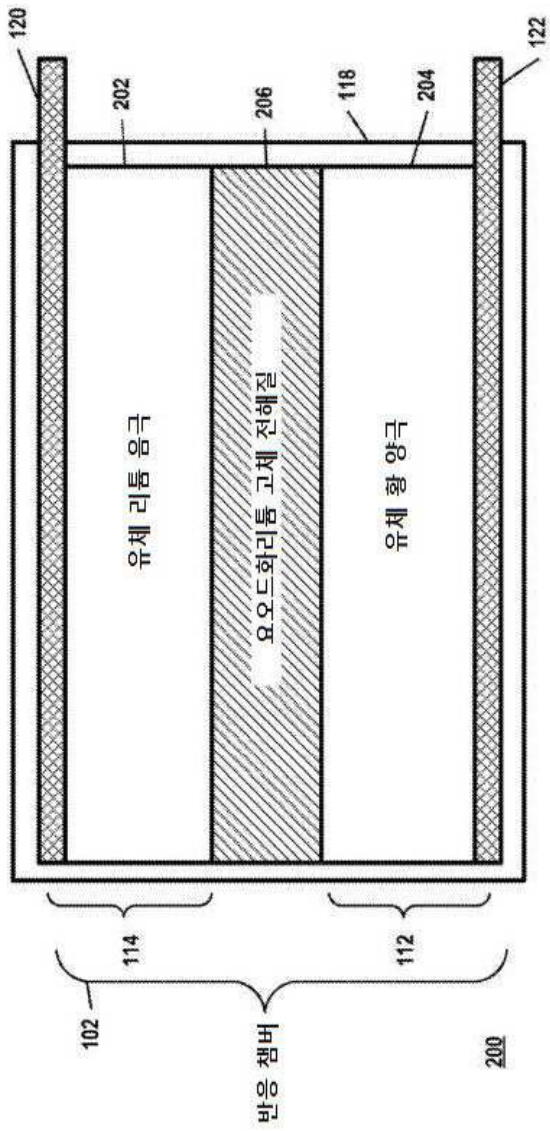
[0037] 청구하는 것은 다음과 같다:

도면

도면1



도면2



도면3

