



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월25일
(11) 등록번호 10-1016255
(24) 등록일자 2011년02월14일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7019699
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월05일
심사청구일자 2008년06월04일
(85) 번역문제출일자 2004년12월03일
(65) 공개번호 10-2005-0004280
(43) 공개일자 2005년01월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/017728
(87) 국제공개번호 WO 2003/105255
국제공개일자 2003년12월18일

(30) 우선권주장
10/164,239 2002년06월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US5514491 A
EP0529802 A
JP소화55154067 A
US4163829 A

전체 청구항 수 : 총 50 항

(73) 특허권자

에버레디 배터리 컴퍼니, 인크.

미국 미주리주 (우편번호 63141) 세인트 루이스
메리빌 유니버시티 드라이브 533

(72) 발명자

마플잭더블유

미국 오하이오주 44011 에이본 클리프톤 웨이
2154

(74) 대리인

김성기, 김태홍

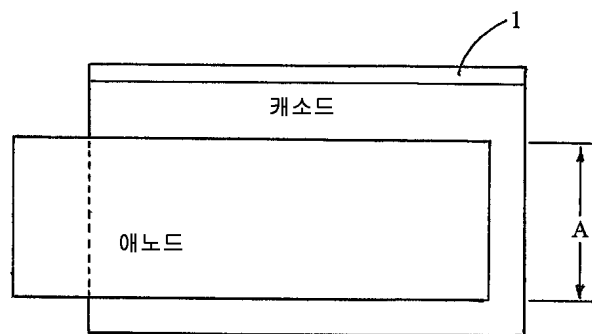
심사관 : 양경식

(54) 에너지 밀도가 향상된 비수성 전기화학 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속막 애노드와, 활성재로서 이황화철을 포함하는 캐소드 코팅을 포함하는 비수성 전지에 관한 것으로, 캐소드 집전체로 기능하는 금속 기판의 적어도 한 면을 코팅한다. 특히, 본 발명의 전지는 고속 방전에 있어서 향상된 성능을 지니고, 놀랍게도 애노드 저균형으로 달성된다. 본 발명의 전지는 1.0 이하의 애노드 대 캐소드 입력비를 지닌다. 본 발명자는 예상외로, 단지 특별하고 새로운 캐소드 코팅 배합물을 통해 약 10%까지 캐소드 코팅 고체의 체적을 증대시키는 동안, 전지의 체적 에너지 밀도와 중량 에너지 밀도 모두가 약 20 내지 25%까지 향상될 수 있다는 것을 발견하였다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비수성 전해질, 애노드 및 캐소드 조립체를 포함하는 전기화학 전지로서, 상기 전해질은 용제를 포함하고, 상기 캐소드 조립체는 2개의 주면(主面)을 구비한 금속제 캐소드 집전체(current collector)와 상기 2개의 주면 중 적어도 하나에 배치된 캐소드 코팅을 포함하며, 상기 코팅은 이황화철(iron disulfide)을 포함하고, 상기 애노드는 금속 리튬을 포함하며, 애노드 대 캐소드 입력비는 1.0 이하인 것인 전기화학 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 리튬은 알루미늄으로 합금된 것인 전기화학 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 리튬은 1.0 중량% 미만의 알루미늄을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 리튬은 0.1 내지 0.9 중량%의 알루미늄을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 리튬은 0.5 중량%의 알루미늄을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 캐소드 코팅의 총 체적에 대한 43% 미만의 공극 체적을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 공극 체적은 36 내지 42%인 것인 전기화학 전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 합성 흑연을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 합성 흑연은 고결정성 합성 흑연(highly crystalline synthetic graphite)인 것인 전기화학 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 고결정성 합성 흑연은 평균 입자 크기가 3.0 내지 11.0 마이크론이고, BET 비표면적이 3.0 내지 11.0 m^2/g 이며, n-디부틸 프탈레이트 오일 흡수율이 160 내지 200%인 것인 전기화학 전지.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 아세틸렌 블랙을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 미분화(微粉化) 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 코폴리머를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 흠드 실리카(fumed silica)를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 15

비수성 전해질, 애노드 및 캐소드 조립체를 포함하는 전기화학 전지로서, 상기 캐소드 조립체는 2개의 주면을 구비한 금속제 캐소드 집전체와 상기 2개의 주면 중 적어도 하나에 배치된 캐소드 코팅을 포함하며, 상기 캐소드 코팅은 이황화철, 흠드 실리카, 아세틸렌 블랙 및 합성 흑연을 포함하고, 상기 애노드는 금속 리튬을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 합성 흑연과 아세틸렌 블랙은 함께 캐소드 코팅의 총고체 함량의 7.0 내지 11.0 체적%를 구성하는 것인 전기화학 전지.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 합성 흑연과 아세틸렌 블랙은 함께 캐소드 코팅의 총고체 함량의 10.0 내지 10.5 체적%를 구성하는 것인 전기화학 전지.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 합성 흑연의 고체 체적%는 아세틸렌 블랙의 고체 체적%의 적어도 2배인 것인 전기화학 전지.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 합성 흑연은 평균 입자 크기가 3.0 내지 11.0 마이크론이고, BET 비표면적이 3.0 내지 11.0 m²/g이며, n-디부틸 프탈레이트 오일 흡수율이 160 내지 200%인 것인 전기화학 전지.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 미분화 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 코폴리머를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 금속 리튬은 알루미늄과 합금된 것인 전기화학 전지.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 미분화 폴리테트라플루오로에틸렌과 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 코폴리머를 더 포함하고, 상기 합성 흑연은 고결정성 합성 흑연을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 캐소드 성분의 고체 중량%는 90.0 내지 94.0 중량%의 이황화철과, 1.0 내지 3.0 중량%의 아세틸렌 블랙과, 3.0 내지 6.0 중량%의 합성 흑연과, 0.2 내지 0.6 중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌과, 0.2 내지 0.6 중량%의 실리카, 그리고 1.5 내지 3.0 중량%의 SEBS 블록 코폴리머인 것인 전기화학 전지.

청구항 25

제2항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 캐소드 코팅의 총 체적에 대한 43% 미만의 공극 체적을 갖는 것인 전기화학 전지.

청구항 26

제1항에 있어서, 애노드 대 캐소드 입력비는 0.95 이하인 것인 전기화학 전지.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 전도성 탄소 재료를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 전도성 탄소 재료는 합성 흑연인 것인 전기화학 전지.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 합성 흑연은 고결정성 합성 흑연인 것인 전기 화학 전지.

청구항 30

제27항에 있어서, 상기 전도성 탄소 재료는 아세틸렌 블랙인 것인 전기화학 전지.

청구항 31

제1항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 레올로지 조절제(rheology modifier)를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 레올로지 조절제는 전단 응력에 대해 높은 반응성을 갖는 것인 전기화학 전지.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 레올로지 조절제는 실라놀족(silanol group)을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 34

적어도 하나의 용제를 포함하는 비수성 전해질과,

애노드 및 캐소드 조립체가 함께 감겨있는 젤리롤형(jellyroll) 전극 조립체

를 포함하고, 상기 캐소드 조립체는 2개의 주면을 구비한 금속제 캐소드 집전체와, 상기 2개의 주면 중 적어도 하나에 배치되고 이황화철을 포함하는 캐소드 코팅을 포함하며,

상기 애노드는 금속 리튬을 포함하고,

상기 젤리롤형 전극 조립체를 위한 애노드 대 캐소드 입력비가 1.0 미만인 것인 전기화학 전지.

청구항 35

제34항에 있어서, 계면 애노드 대 캐소드 입력비는 0.95 이하인 것인 전기화학 전지.

청구항 36

제34항에 있어서, 상기 금속 리튬은 알루미늄과 합금되는 것인 전기화학 전지.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 애노드 대 캐소드 입력비는 0.95 이하인 것인 전기화학 전지.

청구항 38

제36항에 있어서, 상기 애노드는 0.1 내지 2.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 39

제34항에 있어서, 상기 젤리롤형 전극 조립체는 폴리프로필렌을 포함하는 외측 랩을 더 포함하는 것인 전기화학

전지.

청구항 40

제34항에 있어서, 상기 적어도 하나의 용제는 디옥솔란(dioxolane) 및 디메톡시에탄(dimethoxyethane)으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 41

제34항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 캐소드 코팅의 총 체적에 대한 43% 미만의 공극 체적을 갖는 것인 전기화학 전지.

청구항 42

제34항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 전도성 탄소 재료를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 전도성 탄소 재료는 고결정성 합성 흑연인 것인 전기화학 전지.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 전도성 탄소 재료는 아세틸렌 블랙인 것인 전기화학 전지.

청구항 45

제34항에 있어서, 상기 캐소드 코팅은 레올로지 조절제를 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 레올로지 조절제는 전단 응력에 대해 높은 반응성을 갖는 것인 전기화학 전지.

청구항 47

제45항에 있어서, 상기 레올로지 조절제는 실라놀족을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 48

제34항에 있어서, 상기 젤리롤형 전극 조립체의 직경은 0.5 인치 이상인 것인 전기화학 전지.

청구항 49

제34항에 있어서, 상기 젤리롤형 전극 조립체는 애노드 탭을 더 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 애노드 탭은 젤리롤형 전극 조립체 위로 굴곡되는 것인 전기화학 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이 활성 애노드 물질이고, 이황화철(iron disulfide) 또는 황철광(pyrite)이 활성 캐소드 물질인 전지와 같은 비수성 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 금속제 음극(애노드)과 황철광 또는 이황화철제 양극(캐소드)의 전기화학적 결합은 오랫동안 이론적으로 고에너지 결합으로 인식되어 왔다. "황철광"과 "이황화철"은 하기에 호환하여 사용할 것이다. 리튬 금속은 모든 금속 중에서 최저 밀도를 가지고, 2062 mAh/cm³의 체적 에너지 밀도와 3861.7 mAh/g의 중량 에너지 밀도를 제공한다. 황철광은 4 전자 환원이 일어나는 능력의 결과로서 유리한 에너지 기회를 제공하고, 체적 에너지 밀

도는 4307 mAh/cm^3 이고 중량 에너지 밀도는 893.58 mAh/g 이다.

- [0003] 그러나, 이 특별한 전기화학적 결합을 지닌 상업적으로 실용적인 전지를 획득하기 위한 많은 도전이 있었다. 한가지 중요한 도전은 전지 내부 용적을 효율적으로 이용하는 방법에 관한 것이다. 이 전기화학적 장치는 방전 시에 반응물의 생성을 수반하고 체적의 증대를 초래하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 전지 설계는 상기 체적 증대를 수용하기 위해서 충분한 공극 체적을 포함하는 것이 필수적이다. 다음에, 방전시에 전지의 효율성이 증대함에 따라, 부가적인 반응물이 생성되어 전지 내에 충분한 공극 체적을 포함시킴으로써 수용되어야 하는 단계적인 체적의 증가를 야기한다는 것을 이해할 것이다.
- [0004] 또 다른 도전으로서 캐소드의 밀도를 증대시킴으로써 전지의 에너지 밀도를 향상시키려는 시도가 있었다. 우선, 캐소드의 밀도 증대는 이 전지 내에 반응물을 수용하는 보다 적은 공극 체적을 발생시키고, 따라서 전지 내에 다른 공극 구역을 마련할 것이 요구된다는 것을 이해할 것이다. 또한, 코팅된 전극 스톡(stock)에 인가되는 캘린더링 힘(calendering force)의 증대를 통한 캐소드의 고밀도화는 캐소드 집전체(current collector)로서 기능하는 금속박(金屬箔) 기판을 연신시킬 수 있다. 이러한 연신은 코팅층의 균일성을 손상시킬 수 있고, 주름, 크랙킹을 초래하며, 궁극적으로는 기판으로부터 코팅층 전부 또는 일부를 분리시킬 수 있다.
- [0005] 리튬/이황화철의 전기화학적 결합에 있어서 반응물에 관한 체적의 증대를 수용하고, 또한 전지의 방전 효율성 및 전지 용량을 향상시키는 관점에서, 비반응 내부 전지 성분에 의해 점유되는 체적은 가능한 한 최소화되어야 한다는 것을 이해할 것이다. 이 점에 관하여, 애노드로서 리튬 금속박을 사용하면 분리된 애노드 집전체에 대한 필요성이 제거되는데, 그 이유는 리튬박이 충분한 전도성을 갖고 있기 때문이다. 그러나, 리튬박이 비교적 낮은 인장 강도를 가지면, 그 결과 연신과 박막화가 진행되어 감소된 애노드 용량을 지닌 국소적인 구역을 초래할 수 있다. 전술한 경우에 박막화는 리튬 애노드 내의 분리점까지 악화될 수 있다. 보다 두꺼운 리튬박을 지닌 전지 설계, 개별 애노드 집전체 및 감소된 영역 또는 비이온 이송 영역을 지닌 리튬 애노드와 같이, 리튬박 약화에 관한 문제에 대한 다양한 해결책들이 제안되어 왔다. 이들 해결책은, 통상 전지 내의 애노드 과다 균형을 초래하고 효율적이지도 않고 또는 체적의 관점에서도 만족스럽지 못했다. 또한, 전지 내에 과잉 리튬을 사용하는 것은 비용이 많이 드는데, 그 이유는 금속 리튬박이 비교적 고가의 재료이기 때문이다.
- [0006] 따라서, 증대된 에너지 밀도와 방전 효율성을 지니고, 방전 중에 생성되는 반응물의 체적 증대를 수용하는 비수성 리튬/이황화철 전지가 필요하다. 또한, 캐소드 코팅층의 균일성을 손상시키는 일 없이, 집전체 기판에 대한 양호한 점착성을 지닌 고밀도의 캐소드를 구비하는 비수성 전지가 필요하다. 또한, 애노드의 무결성을 손상시키는 일 없이, 애노드 대 캐소드 전지 밸런스를 감소시키는 비수성 전지가 필요하다.
- [0007] 첨부 도면을 참조하여 본 발명을 더 설명하겠다. 도 1은 애노드, 캐소드 및 계면 전극 폭을 보여주는 도면이다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0008] 본 발명은 리튬 금속박 애노드와, 활성재로서 이황화철을 포함하는 캐소드 코팅을 포함하는 비수성 전지에 관한 것으로, 캐소드 집전체로 기능하는 금속 기판의 적어도 한 면을 코팅한다. 특히, 본 발명의 전지는 고속 방전에 있어서 향상된 성능을 지니고, 놀랍게도 애노드 언더밸런스(underbalance) 상태로 달성된다. 다른 말로 하자면, 본 발명의 전지는 본원에서 설명하는 바와 같이, 1.0 이하의 애노드 대 캐소드 입력비를 갖는다. 본 발명자는 예상외로, 단지 특별하고 새로운 캐소드 코팅 배합물을 통해 약 10%까지 캐소드 코팅의 고체의 체적을 증대시키는 것으로, 전지의 체적 에너지 밀도와 중량 에너지 밀도 모두가 약 20 내지 25%까지 향상될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0009] 본 발명의 전지의 캐소드 코팅 배합물은 리튬 금속박 애노드와 함께 사용될 수 있다. 리튬 금속은 리튬-알루미늄 합금일 수 있다. 리튬-알루미늄 합금의 알루미늄 함량은 0.1 내지 2.0 중량% 일 수 있다. 몇몇 실시예에서, 알루미늄 함량은 0.1 내지 0.9 중량%이다. 다른 실시예에서, 리튬박 애노드 물질의 알루미늄 함량은 0.5 중량%이다. 이러한 합금은, 예컨대 미국 노스캐롤라이나주 킹스 마운틴에 소재하는 Chemetall Foote Corporation에 의해 시판된다. 본 발명자는 이하에서 설명하는 캐소드 슬러리 배합물과 함께 알루미늄 합금 리튬을 사용하면 전지 내의 리튬의 양을 최소화할 수 있다는 것을 확인하였다. 합금 리튬은 강도를 증대시킨다. 예컨대, 전극들을 함께 젤리롤형(jellyroll) 전극 조립체로 감는 본 발명의 전지에 있어서, 약 0.5 중량%의 알루미늄을 함유하는 리튬-알루미늄 합금을 사용하면 강도가 증가하여, 재료가 30.5 cm(12 인치)의 초기 애노드 길이에 대해 0.5% 미만으로 연신한다. 이것은, 전지가 방전될 때에 감긴 전극 스트립의 길이를 따르는 애노드 불연속이 최소화되어 전지의 전체 성능 개선에 기여한다는 것을 의미한다. 본 발명자는 또한 전해

질 내에서 합금 리튬 애노드가 유기 용제와 초기 반응하는 동안 형성되는 고체 전해질 계면막(또는 SEI)이 비합금 리튬 애노드로 형성하는 SEI막보다 적은 이온 이동 저항을 나타낸다는 것을 관찰하였다.

[0010] 본 발명의 전지의 캐소드 코팅은 용제 내에 코팅재를 함유하는 슬러리를 집전체에 도포함으로써 형성될 수 있다. 슬러리는 이황화철, 탄소 재료와 같은 전기 전도성 재료를 포함하며, 선택적으로 다른 첨가제를 포함한다. 신규의 슬러리 배합물은 보다 고밀도의 캐소드와, 1.0 이하의 애노드 대 캐소드비와, 전지의 에너지 밀도의 증대를 가능하게 한다. 이러한 것들은 전지의 방전 효율성, 캐소드 보전 또는 금속박 기관에 대한 건조 캐소드 슬러리의 점착을 손상시키는 일 없이 달성된다. 본 발명자는 캐소드 내의 전도성 첨가제를 적절히 선택하면 활용되는 용제의 양을 감소시킬 수 있어서, 최종 전극 코팅 내의 공극 체적이 감소되고 캐소드가 고밀도화된다는 것을 발견하였다. 본 발명자는 또한, 어떤 슬립제(slip agent)와 레올로지 조절제(rheology modifier)를 포함시킴으로써, 원하는 캐소드 기공율을 달성하기 위해 필요한 캘린더링 힘과 코팅 두께를 최소화할 수 있고, 또한 본 발명의 전지의 애노드 대 캐소드 입력비를 가능하게 한다는 것을 발견하였다.

[0011] 전도성 탄소 첨가제는 합성 흑연과 아세틸렌 블랙의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명자는 고결정성이고 극단의 이방성 특성을 지닌 합성 흑연을 포함시킴으로써 어떤 유리한 효과를 달성할 수 있다는 것을 발견하였다. 이 흑연(이하, "고결정성 합성 흑연"이라고 칭함)은 작은 표면적과 구조에 대한 중등도(中等度)를 지닌 분말을 제공하고, 또한 고순도 레벨을 갖는다. 적절한 고결정성 합성 흑연은 얇은 소형판 형태일 수 있다. 소형판은 거의 평평하거나 또는 원호형이나 컵형과 같이 만곡될 수 있다. 만곡된 소형판은 캐소드 코팅에 강도를 더하는 경향이 있으며, 캐소드의 전기 전도성을 향상시킨다. 작은 표면적과 구조에 대한 중등도는 이하에서 설명하는 BET와 DBP에 관한 것이다. 보다 큰 표면적과 구조를 지닌 탄소는 용제를 유지하려는 경향이 있어, 궁극적으로는 코팅 결함에 기여한다. 적절한 고결정성 합성 흑연은 최대 불순물 또는 애쉬(ash) 레벨이 0.1%이고, 평균 입자 크기가 9 μm 이며, BET 비표면적이 약 10 m^2/g 이고, n-디부틸 프탈레이트(DBP) 오일 흡수율이 190%이다. BET 비표면적은 ASTM D6556에 따라 표면적과 다중점 질소 기체 흡수를 관련시키는 Brunauer-Emmet-Taylor 방법에 의해 결정된 비표면적이다. DBP 값은 ASTM D2414에 따라 결정된다. 이러한 고결정성 합성 흑연은 TIMREX[®]MX-15로 Timcal Graphite(미국 오하이오주 웨스트 레이크 소재)에 의해 시판된다. TIMREX[®]MX-15는 불순물 레벨이 0.01 내지 0.2%이고, 평균 입자 크기가 3.0 내지 11.0 μm 이며, BET 비표면적이 3.0 내지 11.0 m^2/g 이고, DBP 비율이 160 내지 200%이다. 팽창 합성 흑연과 같은 다른 고결정성 합성 흑연을 사용할 수 있다.

[0012] 적절한 아세틸렌 블랙의 예는 미국 텍사스주 우드랜드에 소재하는 Chevron Phillips Chemical Company LP에 의해 시판되는 55% 압축 아세틸렌 블랙, SHAWINIGAN BLACK[®]ABC55이다.

[0013] 슬러리 배합물 내에 있는 전도성 탄소 첨가제의 양은, 일실시예에서는 총고체 함량의 7.0 내지 11.0 체적%이고, 다른 실시예에서는 총고체 함량의 10.0 내지 10.5 체적%이다. 여기에서 사용되는 "고체 함량"과 "고체 퍼센트"는 용제를 고려하지 않은 건조 캐소드 코팅 배합물을 일컫는 것이며, "습윤 함량"과 "습윤 퍼센트"는 사용된 용제를 고려한 캐소드 코팅 배합물을 일컫는 것이다. 본 발명자는 많은 양의 고결정성 합성 흑연과 적은 양의 아세틸렌 블랙을 사용함으로써, 전극을 처리하는 데에 있어서 어려움을 증대시키는 원치 않는 코팅 용제 유지력을 전체적으로 저감할 수 있다는 것을 발견하였다. 이것은 또한 전해질 용제 유지력을 저감시킬 수 있고, 고속의 방전 성능을 향상시킬 수 있다. 예컨대, 고결정성 합성 흑연의 체적은 습윤과 건조 모두를 기반으로 하는 또는 고체를 기반으로 하는 아세틸렌 블랙의 체적을 초과할 수 있다. 고결정성 합성 흑연의 체적이, 다시 습윤과 건조 모두를 기반으로 하는 또는 고체를 기반으로 하는 아세틸렌 블랙의 체적의 적어도 2배가 되는 경우, 처리 과정이 더욱 개선된다. 아래의 예 1에 개시되어 있는 바와 같은 캐소드 제조 공정에 있어서, 고결정성 합성 흑연의 고체 체적%가 약 7.39이고 아세틸렌 블랙의 고체 체적%가 약 3.05인 경우와 같이, 고순도의 결정질인 합성 흑연의 고체 체적%는 유리하게는 7.0 내지 7.5이며, 아세틸렌 블랙의 고체 체적%는 3.0 내지 3.5이다. 이러한 공정에 있어서, 고체 중량%를 기반으로 하여 아세틸렌 블랙은 1.0 내지 3.0 중량%인 것이 유리하고, 고결정성 합성 흑연은 3.0 내지 6.0 중량%인 것이 유리하다.

[0014] 캐소드 슬러리 배합물은 전극 처리를 돕기 위하여 하나 이상의 레올로지 조절제를 포함할 수 있다. 본 발명자는, 전단 응력에 대한 높은 반응성을 갖는 조절제를 포함하는 캐소드 슬러리는 고밀도 캐소드와 낮은 애노드 대 캐소드 입력비를 더 가능하게 한다는 것을 발견하였다. 그러한 조절제의 예는 슬러리가 방해 받지 않는 상태인 경우에는 슬러리의 점성을 유지하도록 슬러리를 보조하지만, 슬러리가 비교적 높은 전단력에 노출되는 경우에는 슬러리의 점성을 떨어뜨리는 것이다. 보유 탱크로부터 전극 기관으로 슬러리를 이송하는 과정 중에 높은 전단력에 직면할 수 있다. 슬러리를 집전체에 도포하는 것은, 전단 응력이 제거될 때에 조절제가 슬러리가 비교적

보다 높은 점성으로 복귀하도록 더욱 보조하는 경우에 더욱 증대될 수 있다. 본 발명자는 흙드 실리카(fumed silica)를 본 발명의 전지의 캐소드 슬러리에 포함시키면 전술한 전단 응력 반응성이 제공된다는 것을 발견하였다. 실리카는 0.70 내지 0.80 mmol/g과 같이, 0.5 내지 1.0 mmol/g의 실라놀족(silanol group) 표면 농도를 가질 수 있다. 흙드 실리카는 슬러리 배합물에 포함된 고체의 0.2 내지 0.6 중량%로 첨가될 수 있다. 실리카의 체적 밀도는 35.0 내지 50.0 g/liter일 수 있다. 적절한 흙드 실리카 첨가제의 예는 독일 뒤셀도르프에 소재하는 Degussa AG가 시판하는 AEROSIL® 200이다. 이것은 체적 밀도가 45.0 내지 50.0 g/liter이며, 흙드 실리카가 0.3 중량% 고체를 포함하는 슬러리 배합물에 사용되어 왔다. 다른 레올로지 조절제는 폴리에틸렌 옥사이드(예컨대, 미국 마이애미주 미드랜드에 소재하는 Dow Chemical Company가 시판하는 POLYOX™ WSR-205)와 과염기성 칼슘 술포네이트(overbased calcium sulfonate)(예컨대, 미국 코네티컷 노르워크주에 소재하는 King Industries가 시판하는 K-STAY® 501)을 포함한다.

[0015] 슬립제도 또한 캐소드 슬러리 배합물 내의 첨가제로서 사용될 수도 있다. 미분화(微粉化) TEFLON® 또는 미분화 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 슬립제의 예이다. 평균 입자 크기가 2.0 내지 4.0 μm 이고, 최대 입자 크기가 12.0 μm 인 미분화 PTFE는 코팅 배합물 내에서 용이하게 분산되고, 1.0 내지 1.5 NPIRI(National Printing Ink Research Institute) 그라인드로 처리되어 왔다. 이하의 예에 개시되어 있는 것과 같은 캐소드 제조 공정에서는, 미분화 PTFE는 슬러리 내에 있는 고체의 총중량의 0.2 내지 0.6 중량%를 구성할 수 있다. 적절한 미분화 PTFE는 미국 오하이오주 클리블랜드에 소재하는 Micro Powders, Inc.에 의해 제조되고 Dar-Tech Inc에 의해 시판되는 FLUO HT와, 미국 델라웨어주 E.I. du Pont de Nemours and Company에 의해 제조된 TEFLON® 분말이다. 다른 슬립제는 미국 오하이오주 클레벌랜드에 소재하는 Micro Powders, Inc.에 의해 제조되고 Dar-Tech Inc.에 의해 시판되는 SUPERSLIP 6520과 같은 마이크로왁스 분말을 포함한다.

[0016] 여기에서 사용되는 애노드 대 캐소드 입력비는 다음과 같이 계산될 수 있다.

[0017] 선형 인치당 애노드 용량:

[0018] (박 두께) \times (계면 전극 폭) \times (1 선형 인치) \times (20°C에서의 리튬박 밀도)

[0019] \times (리튬 에너지 밀도, 3861.7 mAh/g)

[0020] 선형 인치당 캐노드 용량:

[0021] (최종 캐소드 코팅 두께) \times (계면 전극 폭) \times 1 인치 \times (캐소드 건조 혼합물 밀도) \times (최종 캐소드 팩킹 백분율) \times (건조 중량% FeS_2) \times (퍼센트 순도 FeS_2) \times (FeS_2 에너지 밀도, 893.58 mAh/g)

[0022] 애노드/캐소드 입력비 = 선형 인치당 애노드 용량/선형 인치당 캐노드 용량

[0023] 여기에서 사용되는 "계면 전극 폭"은 캐노드와 애노드 사이의 계면 영역을 공유하는 선형 치수이다. 일례가 도 1에 도시되어 있으며, 치수 "A"가 계면 전극 폭이다. "최종 캐소드 코팅 두께"는 캐소드의 임의의 캘린더링 작업 또는 다른 고밀도화 공정 후의 코팅 두께를 일컫는다. "최종 캐소드 팩킹(packing) 백분율"은 캐소드의 임의의 캘린더링 작업 또는 다른 고밀도화 공정 후의 고체 체적%를 일컫고, 100%로부터 캐소드의 임의의 캘린더링 작업 또는 다른 고밀도화 공정 후에 공극 체적%를 뺀 것과 등가이다. "캐소드 건조 혼합물 밀도"는 캐소드 코팅의 고체 성분의 첨가 밀도를 일컫는다.

[0024] 바인더가 본 발명의 전지의 캐소드 코팅 내에 포함될 수 있다. 적절한 바인더의 예는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(SEBS) 블록 코폴리머이다. 이러한 적절한 블록 코폴리머 중 한가지는 미국 텍사스주 휴스턴에 소재하는 Kraton Polymer에 의해 시판되는 KRATON® G1651과 같은 것이다. 다른 바인더와 바인더의 조합을 사용할 수 있다.

[0025] 슬러리를 형성하기 위해서 용제가 캐소드 배합물에 포함된다. 안정화 1,1,2-트리클로로에틸렌과 같은 유기 용제는 SEBS가 바인더로 사용되는 경우에 용제로 사용하기에 적합하다. 수성 용제를 포함하는 다른 용제를 사용할 수 있다. 용제의 선택은 부분적으로, 사용되는 바인더에 의해 좌우될 것이다. 예컨대, 폴리아크릴아미드와 카르복실화 스티렌-부타디엔과 스티렌-아크릴레이트 중 적어도 하나를 포함하는 라텍스 바인더가 용제인 물과 함께 사용될 수 있다.

실시예

[0026] 예 1

[0027] 활성 애노드재로서의 리튬과 활성 캐소드재로서의 황철광을 포함하는 R6(AA) 크기의 전기화학 전지를 본 발명에 따라 다음과 같이 구성하였다.

[0028] 폭이 43.7 mm(1.72 인치)이고 두께가 0.254 mm(0.001 인치)인 알루미늄박의 연속 스트립을 캐소드 집전체와 캐소드 코팅용 기판으로서 준비하였다. 알루미늄박은 오일을 제거하고 기판 표면에 대한 코팅의 접착을 향상시키기 위해 양면이 화염 소제된 완전 경질 표준 합금 1145-H19였다.

[0029] 표 1에 열거된 건조 재료를 사용하여 캐소드 코팅 슬러리를 준비하였다.

[0030] [표 1]

[0031]

재료	양(중량 %)	cm ³ /100g
FeS ₂	92.0	19.087
아세틸렌 블랙	1.4	0.733
흑연	4.0	1.777
흡드 실리카	0.3	0.136
미분화 PTFE	0.3	0.136
바인더	2.0	2.198
총합계	100.0	24.607
		(4.155 g/cm ³)

[0032] FeS₂, 즉 Chmetal1에 의해 제조되는 순도 95 중량%인 배터리급 황철광을 크기가 62 μm를 초과하는 입자를 제거하기 위해서 230 메쉬 스크린으로 체질했다. 아세틸렌 블랙은 ABC55 SHAWINIGAN BLACK[®]이었다. 흑연은 TIMREX[®]MX-15였다. 흡드 실리카는 AEROSIL[®]200이었다. PTFE는 FLUO HT였다. 바인더는 KRATON[®]G1651이었다. 체질된 황철광과, 아세틸렌 블랙과, 흑연과, 흡드 실리카의 중량을 재고, 고속 디스크 혼합기를 사용하여 1,1,2-트리클로로에틸렌 용제와 혼합하였다. 이들 성분을 완전히 습윤화하고 혼합시킨 후에 폴리머 바인더를 상기 혼합기에 첨가하여 이것이 균일하게 용해될 때까지 혼합하였다. 다음에, 미분화 PTFE를 상기 혼합물에 섞고, 브룩필드 점도계를 사용하여 측정된 2900 내지 4100 센티푸아즈 범위의 원하는 점성을 획득하도록 추가적인 용제를 포함시켰다.

[0033] 롤 코팅 작업에서 알루미늄 스트립 기판의 양측면에 슬러리를 도포하여, 웹(web)(장치) 방향으로 기판 양측면에 있는 하나의 엣지를 따라 코팅되지 않은 밴드(도 1에 도시된 도포물이 없는 구역)를 남겨두었다. 캐소드 집전체 스트립의 각 측면 상에 두께 0.1435 mm(0.00565 인치), 폭 40.8 mm(1.605 인치)인 습윤 코팅을 도포하였다. 건조시킨 후, 캘린더링으로 캐소드 코팅을 고밀도화시켜서 두께가 0.0254 mm(0.001 인치)인 기판의 각 측면 상에서 코팅을 약 0.0800 mm (0.00315 인치)로 감소시켰다. 최종 캐소드 코팅은 약 64%의 고체 팩킹 인자를 가졌다.

[0034] 두께 0.152 mm(0.006인치), 폭 39.0 mm(1.535 인치)이고, 0.5 중량%의 알루미늄과 합금된 리튬 금속박 스트립을 애노드용으로 제공하였다. 두께가 0.051 mm(0.002 인치)인 니켈 도금 강제박(鋼製箔)으로 제조된 애노드 탭을 절단하고 감기전에 30.5 cm(12.00 인치)의 애노드 길이에 대응하는 예정된 간격으로 리튬박 웹에 가압 접합하였다.

[0035] Celgard Corporation으로부터 시판되는 두께가 25 μm인 미세 다공성 폴리프로필렌박의 2개의 롤을 2개의 층 각각에 하나씩 제공하였다.

[0036] 자동 와인더를 사용하여 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터를 연속적인 웹으로부터 전극 조립체(젤리롤)로 감았다. 각각의 젤리롤을 감는 데에 있어서, 캐소드 스트립을 애노드 스트립 이전에 와인딩 맨드릴에 유입하였다. 캐소드 스트립에 있는 코팅된 영역의 소량의 부분이 애노드의 선단과 양측면을 넘어서 연장하도록 캐소드 및 애노드 스트립을 정렬하였다. 애노드 탭이 예정된 위치에 도달할 때까지 전극 스트립과 세퍼레이터를 감았다. 애노드

스트립 상의 탭의 간격을 기초로 하여 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터 스트립을 절단하여 원하는 캐소드 및 애노드 길이를 지닌 젤리롤을 제조하였다. 폴리프로필렌박 스트립을 젤리롤의 말단에 공급하여, 13.3 mm(0.525 인치)의 예정된 젤리롤 직경에 도달할 때까지 오버랩으로서 해당 젤리롤 둘레에 감았다. 오버랩 필름을 절단하고, 단부를 젤리롤에 대해 열밀봉하였다.

[0037] 젤리롤을 캔에 삽입하였다. 각각의 젤리롤을 형성할 때, 젤리롤의 일단부로부터 연장하는 애노드 탭을 반경 반향 외측으로 접고 난 후, 젤리롤의 측부를 따라 접었다. 탭의 반대측의 젤리롤의 단부로부터 연장하는 캐소드 스트립의 코팅되지 않은 엣지를 별모양의 원주형 형상으로 내측으로 크림핑(crimping)하였다. 플라스틱 절연 디스크를 두께가 0.254 mm(0.010 인치)인 니켈 도금 철제 캔의 저부에 배치하였으며, 철제 캔 본체의 외경은 13.9 mm(0.548 인치)였다. 애노드 탭이 저부에서 젤리롤의 측부를 따르도록 각각의 젤리롤을 캔에 삽입하였다.

[0038] 애노드 대 캐소드의 입력비는 다음과 같이 결정되었다.

[0039] 선형 인치당 캐소드 용량 = (두께 0.0063 인치) \times (폭 1.535 인치) \times (1.0 인치) \times (16.387 cm³/in³) \times (캐소드 밀도 4.1555 g/cm³) \times (0.64 고체 팩킹) \times (건조 캐소드 내의 0.92 FeS₂) \times (순도 0.95 FeS₂) \times (893.58 mAh/g) = 329 mAh/선형 인치

[0040] 선형 인치당 애노드 용량 = (두께 0.006 인치) \times (폭 1.535 인치) \times (1.0 인치) \times (16.387 cm³/in³) \times (리튬 밀도 0.534 g/cm³) \times (3861.7 mAh/g) = 311 mAh/선형 인치

[0041] 애노드 대 캐소드 입력비 = 311/329 = 0.95

[0042] 각 전지에 1.6 g의 전해질을 첨가한다. 이 전해질은 63.05 중량%의 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane)과, 27.63 중량%의 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane)과, 0.18 중량%의 3,5-디메틸이소자졸(3,5-dimethylisoxazole)과, 9.14 중량%의 요오드화 리튬(lithium iodide)을 함유하였다. 종래의 전지 조립체 및 폐쇄 방법을 사용하여 전지를 완성하였고, 예비 방전법이 후속하였다.

[0043] 예 1의 특성을 이하의 표 2에 요약한다.

[0044] 예2

[0045] 예 1에서 사용된 것과 동일한 제조 공정을 사용하여 비교되는 R6 크기의 Li/FeS₂ 전지를 제조하였다. 비교되는 전지의 특성을 이하의 표 2에 요약한다. 예 1의 전지는 본 발명과 직접적으로 관련이 없는 비교되는 전지와 여러 가지 면에서 상이했다. 예 1에서, 캔의 직경은 0.13 mm(0.005 인치)가 더 컸으며, 예비 방전 중에 소비된 용량은 보다 작았고, 전극 폭은 0.38 mm(0.015 인치) 더 컸다.

[0046] 예 3

[0047] 예 1과 예 2의 전지를 1000 밀리암페어로 1.0 볼트까지 연속 방전하였다. 이 결과를 표 3에 요약한다.

[0048] 표 3은 본 발명에 따라 제조된 전지는 비교되는 전지보다 약 35% 많은 방전 용량을 부여하였다는 것을 보여준다. 개별 시험은 예 1의 전지의 예비 방전 중에 소비된 용량의 감소는 이 증가량의 11% 미만에 의한 것이고, 다른 소량의 차이는 처리의 다양성으로부터 비롯된 것이라는 것을 보여준다. 예 1의 전지에 있어서, 보다 큰 전극 폭은 약 1%의 입력 용량 증가를 초래하였다. 예 1의 전지에 있어서, 보다 큰 캔의 직경은 약 2.4%의 입력 용량 증가의 원인이 되었다. 이것은 다른 차이에는 영향을 주지 않으면서 예 2의 전지와 비교하여, 예 1의 전지에 있어서 약 20%의 실제 방전 용량의 증가를 가져온다.

[0049]

[표 2]

아이템	파라미터	예 1	예 2
애노드	조성	Li-Al 합금, 0.05 % Al	Li-Al 합금, 0.05 % Al
	두께	0.152 mm (0.0060 in.)	0.152 mm (0.0060 in.)
	폭	3.90 cm (1.535 in.)	3.86 cm (1.520 in.)
	초기 길이	30.5 cm (12.00 in.)	30.61 cm (12.05 in.)
	최종 길이	30.61 cm (12.05 in.)	30.73 cm (12.10 in.)
	박 중량	0.97 g	0.95 g
	탭 재료	Ni 도금 강	Ni 도금 강
	탭 치수	0.051 x 4.750 x 55.58 mm	0.051 x 4.750 x 55.58 mm
	계면 면적	222 cm ²	221 cm ²
	계면 입력 용량	3485 mAh	3470 mAh
캐소드	총 입력 용량	3725 mAh	3664 mAh
	집전체 재료	Al 박	Al 박
	집전체 두께	0.254 mm (0.001 in.)	0.254 mm (0.001 in.)
	집전체 폭	43.69 mm (1.720 in.)	43.31 mm (1.705 in.)
	코팅 조성	FeS ₂ 92.00 %	FeS ₂ 92.75 %
		아세틸렌 블랙 1.40 %	아세틸렌 블랙 2.50 %
		MX-15 흑연 4.00 %	KS-6 흑연 2.25 %
		Kraton G1651 2.00 %	PEPP 바인더 2.00 %
		PTFE 0.30 %	PEO 0.50 %
		흙드 실리카 0.30 %	실리카
세퍼레이터	코팅 총 두께	0.1600 mm (0.0063 in.)	0.1448 mm (0.0057 in.)
	코팅 폭	40.77 mm (1.605 in.)	40.39 mm (1.590 in.)
	코팅 중량	5.00 g	3.97 g
	코팅 고체	64 %	57 %
	캐소드 두께	0.1854 mm (0.0073 in.)	0.1702 mm (0.0067 in.)
	캐소드 길이	28.83 mm (1.135 in.)	28.96 mm (1.140 in.)
	계면 면적	222 cm ²	221 cm ²
	계면 입력 용량	3690 mAh	2949 mAh
	총 입력 용량	3900 mAh	3225 mAh
	두께 및 유형	25 µm Celgard 2400	25 µm Celgard 2400
젤리롤	치수(각 층)	0.44 x 78 cm	0.44 x 78 cm
	외경	13.34 mm (0.525 in.)	13.21 mm (0.520 in.)
캔	두께	0.254 mm (0.010 in.)	0.254 mm (0.010 in.)
	외경	13.92 mm (0.548 in.)	13.79 mm (0.543 in.)
전해질	조성	DIOX 63.05 %	DIOX 63.05 %
		DME 27.63 %	DME 27.63 %
		DMI 0.18 %	DMI 0.18 %
		LiI 9.14 %	LiI 9.14 %
	중량	1.60 g	1.60 g
	전지		
	내부 공극 체적	10 %	12 %
	애노드 대 캐소드 용량	0.95 (계면)	1.18 (계면)
	예비 방전	185 mAh	264 mAh

[0050]

[0051]

[표 3]

[0052]

전지 유형	방전 시간(분)	방전 용량(mAh)
예 1(본 발명)	159	2650
예 2(비교예)	118	1959

[0053]

상기 예 1은 본 발명의 일실시예이다. 다음을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는 다양한 변형이 가능하다. 전지는 각주형과 같은 다른 형상을 가질 수 있다. 전극 스트립은 적어도 하나의 캐소드가 굴곡된 다른 형태로 함께 조립될 수 있다. 적어도 하나의 캐소드를 감고, 코일형으로 하고, 원호형으로 하고, 접고, 주름지게 하거나 혹은 힌지식으로 하고 또는 애노드와 캐소드 모두를 섞어 짤 수 있다. 다른 캐소드 코팅 패턴을 사용할 수 있다. 예컨대, 집전체 기판의 양쪽 주면(主面) 모두를 코팅하거나 또는 집전체와 다른 전지 구성 요소 사이에서 전기 접촉이 이루어지는 장소 및 방법에 따라, 도포물이 없는(코팅되지 않은) 구역을 하나의 표면 또는 양 표면, 캐소드의 양쪽 길이 방향 엇지 또는 일단부 혹은 양단부에 위치시킬 수 있다. 전극과 다른 전지 구성 요소 사이의 전기 접촉은 추가적인 스프링에 의하거나 또는 스프링 없이 압력에 의해서, 또는 용접과 같은 부착에 의해서 이루어질 수 있다. 전극은 전지의 크기와 구조에 따라 다른 크기 및 형태를 가질 수 있다. 다양한 유형(예컨대, 형태와 재료)의 집전체를 사용할 수 있다. 집전체에 캐소드 물질을 인가하기 위해서 다른 공정을 사용할 수 있다. 예컨대, 캐소드 물질은 슬롯형 다이 또는 다른 종래 공정을 사용하여 코팅될 수 있거나 또는 캐소드 물질은 스크린, 연장된 금속 또는 전극 스트립을 제조하는 임베딩 또는 다른 종래 공정을 사용하여 천공된 집전체와 조합될 수 있다. 유동 변형체, 슬립체 및 바인더로 다른 물질을 사용할 수 있으며, 제조 공정, 방전 성능, 저장성 또는 다른 전지 성능을 개선하기 위해서 캐소드 슬러리에 다른 재료를 첨가할 수 있다. 본 발명

에 따른 전지의 실시예는 이들 및 다른 변형을 포함할 수 있다.

도면

도면1

