



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0013609
(43) 공개일자 2021년02월04일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/575 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C04B 35/575 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7036843</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2019년06월27일
심사청구일자 2020년12월21일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년12월21일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/067254</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2020/002557
국제공개일자 2020년01월02일</p> <p>(30) 우선권주장
10 2018 115 771.1 2018년06월29일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
사인트-고바인 인두스트리에 케라믹 레텐탈 게엠베하
독일 96472 레텐탈 오에슬라우어 스트라쎬 35</p> <p>(72) 발명자
한스-올리히 도로스테
독일, 퇴텐탈 96472, 암 타우 7</p> <p>(74) 대리인
원영호</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

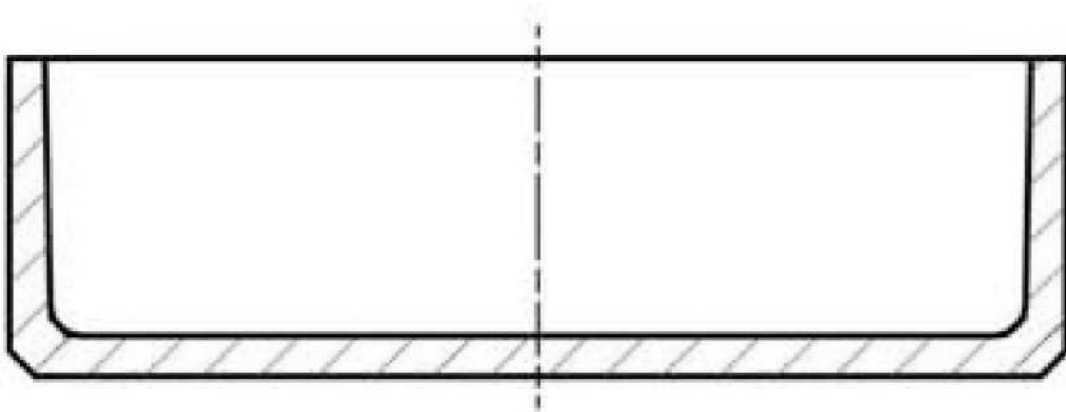
(54) 발명의 명칭 **내화갑형 수용 요소, 특히 리튬-이온 축전지용 분말형 음극 재료를 연소하기 위한 내화갑, 및 이를 위한 혼합물**

(57) 요약

본 발명은 내화갑형 수용 요소에 관한 것이다. 내화갑 또는 내화성 재료로 형성된 수용 요소는 분말형 음극 재료를 연소시키기 위하여 사용되는데, 적절하고 그 자체로서 공지되어 있는, 특히 리튬-이온 축전지를 생산하기 위한 광범위한 음극 재료가 존재한다. 이러한 문맥에서, 종래에 사용된 음극 분말이 과도하게 고반응성이이라는 것

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



과, 그 결과 내화갑과 많은 부식 문제를 초래할 수 있다는 것이 고려되어야 한다. Al_2O_3 함량이 증가되면 온도 변화 내성이 감소되고, 근청석(cordierite) 함량을 감소시키면, 특히 음극 분말에 의해 오염된 후에 강성 및 내화성이 줄어든다. 이러한 타입의 음극 분말이 연소될 때의 주된 문제점은 또한, 특히 이러한 상이한 분말들이 상이한 성분, 특히 고반응성 재료, 예컨대 Ni, Co, Li-수산화물을 가질 수 있다는 것이다. 그러면 결과적으로 겨우 몇 번의 용광로 사이클 이후에 으깨짐(flaking)이 일어날 수 있고, 또한 결과적으로 음극 분말이 원치 않게 과도하게 오염될 수 있다. 더 나아가, 재료의 으깨짐 이외에, 내화갑에 크랙이 역시 생길 수 있고, 그 결과 내화갑을 사용할 수 없게 될 수 있다.

본 발명에 따른, 특히 리튬 이온 축전지를 생산하기 위하여 분말형 음극 재료를 연소시키기 위한 내화갑형 수용 요소는 특히 네 개의 측벽 및 베이스를 포함하는 사각형 셀로 형성된다. 이러한 수용 요소는 특히 900 °C가 넘는 온도를 견디는 내열성 재료로부터 연소 공정에 의해서 생산된다. 내화갑의 재료는 산화물 결합 SiC에 기반하여 생산되고, 상기 재료는 총 100 중량%에 대해 중량 퍼센트로: 40.0 - 80.0 중량%, 바람직하게는 50.0 - 70.0 중량%의 범위에 속하는 실리콘 카바이드(SiC) 함량(content); 10 - 43 중량%, 바람직하게는 15 - 35 중량%, 특히 바람직하게는 20 - 30 중량%의 범위에 속하는 Al_2O_3 함량; 5 - 30 중량%, 바람직하게는 7 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 8 - 15 중량%의 범위에 속하는 총 SiO_2 함량; 및 2 중량% 미만의 알칼리 산화물 및 산화철 함량의 화학적 조성을 가진다.

(52) CPC특허분류

- C04B 2235/3418 (2013.01)
- C04B 2235/3463 (2013.01)
- C04B 2235/40 (2013.01)
- C04B 2235/405 (2013.01)
- C04B 2235/5427 (2013.01)
- C04B 2235/5436 (2013.01)
- C04B 2235/5472 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

특히 리튬 이온 축전지를 생산하기 위하여 분말형 음극 재료를 연소시키기 위한, 특히 네 개의 측벽 및 베이스를 포함하는 사각형 셀로 형성되는 내화갑형(sagger-like) 수용 요소로서,

상기 수용 요소는 특히 900 °C가 넘는 온도를 견디는 내열성 재료로부터 연소 공정에 의해 생산되고,

내화갑의 재료는 산화물 결합(oxide-bonded) SiC에 기반하여 생산되며, 상기 재료는 총 100 중량%에 대해 중량 퍼센트로:

40.0 - 80.0 중량%, 바람직하게는 50.0 - 70.0 중량%의 범위에 속하는 실리콘 카바이드(SiC) 함량(content),

10 - 43 중량%, 바람직하게는 15 - 35 중량%, 특히 바람직하게는 20 - 30 중량%의 범위에 속하는 Al₂O₃ 함량,

5 - 30 중량%, 바람직하게는 7 - 20 중량%, 특히 바람직하게는 8 - 15 중량%의 범위에 속하는 총 SiO₂ 함량, 및

2 중량% 미만의 알칼리 산화물 및 산화철 함량

의 화학적 조성을 가지는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내화갑의 재료는 총 100 중량%에 대해 중량 퍼센트로:

40.0 - 80.0 중량%의 범위에 속하는 실리콘 카바이드(SiC) 함량,

10.0 - 40.0 중량%, 바람직하게는 13.0 - 30 중량%의 범위에 속하는, 특히 강옥-멀석(corundum and mullite)로서의 Al₂O₃ 함량,

멀석(Al₆Si₂O₁₃),

10 중량% 미만, 바람직하게는 8 중량% 미만의 실리카 상(silica phase)

의 화학적 조성을 가지는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

멀석(Al₆Si₂O₁₃)는 25 중량% 미만, 바람직하게는 20 중량% 미만의 함량으로 제공되는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내화갑의 재료는 중량 퍼센트로:

50.0 - 70.0 중량%의 범위에 속하는 실리콘 카바이드(SiC) 함량,

13.0 - 30 중량%의 범위에 속하는, 특히 강옥(corundum)으로서의 Al₂O₃ 함량,

20 중량% 미만의 멀석(Al₆Si₂O₁₃) 함량,

7 중량% 미만의 실리카 상,

1 중량% 미만의 알칼리 산화물 및 산화철 함량

의 화학적 조성을 가지는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
SiC 입자의 평균 입자 크기는 500 um 미만인, 내화갑형 수용 요소.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 내화갑의 겉보기 밀도(bulk density)는 2.50 - 2.60 g/cm³의 범위에 속하는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 내화갑은 15 - 22 중량%의 범위에 속하는, 특히 18 - 21 중량%의 범위에 속하는 노출 기공률(open porosity)을 가지는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
40.0 - 82.0 중량%의 범위에 속하는 SiC 함량 및 500 um 미만의 평균 입자 크기를 가지는 실리콘 카바이드,
10.0 - 43.0 중량%의 범위에 속하고, 바람직하게는 15.0 - 35.0 중량%에 속하며, 특히 바람직하게는 19.5 - 26.0 중량%에 속하는 분말형 Al₂O₃ 함량을 가지는 알루미늄 산화물, 및
유사하게도 적어도 90 중량%, 바람직하게는 95 중량%가 넘는 SiO₂ 및 기반하고 100 um 미만, 바람직하게는 50 um 미만, 특히 45 um 미만의 입자 크기에 기반하는 분말형 SiO₂ 캐리어가
분말 혼합물 내의 단일 내화갑 재료로서 사용되고,
SiO₂ 캐리어의 나머지는 불순물인, 내화갑형 수용 요소.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 SiO₂ 캐리어는 5 중량% 내지 15 중량%, 특히 5 중량% 내지 7 중량%의 함량으로 존재하는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,
생산을 위하여, 상기 재료는 물의 혼합물(admixture)과 혼합되고 반죽되고, 그로부터 생산되는 가소적으로 변형 가능한 재료로부터, 상기 내화갑이 성형되고 연소되는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 SiC 함량은, 변하는 입자 크기를 가지는 혼합물(mixture),
특히 바람직하게는 3 - 9 %(중량%), 또는 0.1 mm - 0.35, 특히 0.25 mm 미만의 밀리미터 단위의 평균 입자 크기를 가지는 SiC 메시 80/220,
23 - 54 %(중량%) 또는 0.35 - 0.85 mm, 특히 0.25 내지 0.71 mm의 범위에 속하는 밀리미터 단위의 평균 입자 크기를 가지는 SiC 메시 30/70의 함량,

7 - 19 %(중량%) 또는 0.85 - 1.5, 특히 1.0 mm 미만의 범위에 속하는 평균 입자 크기를 가지는 SiC 메시 16/24 의 함량 및

100 um 이하, 특히 20 um 이상, 특히 20 um 내지 45 um, 바람직하게는 30 내지 37 um(극미세 미립자의 경우)의 범위의 평균 입자 크기에서 0.5 - 1 %(중량%)의 SiC 함량으로부터 형성되고,

SiC의 최대 함량은 82 중량%인, 내화갑형 수용 요소.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 SiC 혼합물은, 4 - 8 중량%의 SiC 메시 80/220, 43 - 54 중량%의 SiC 메시 30/70, 11 - 16 중량%의 SiC 메시 16/24, 및 100 um 이하의 입자 크기 및 1 중량%에 달하는 SiC 극미세 미립자로부터 형성되는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Al₂O₃ 함량은, 바람직하게는 19 - 35 중량%의 점토, 바람직하게는 19 - 26 중량%의 점토 및

바람직하게는 적어도 12 중량%의 강옥, 바람직하게는 15 중량%의 강옥을 포함하는 강옥 및/또는 점토로 형성되는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

연소 공정 이후에, 상기 내화갑은 40 - 75 중량%, 바람직하게는 52.0 - 70.0 중량%의 함량의 실리콘 카바이드,

5.0 - 15.0 중량%, 바람직하게는 5.0 - 7.0 중량%의 SiO₂ 함량,

19.0 - 26.0 중량%, 특히 23.0 - 26.0 중량%의 Al₂O₃ 함량,

특히 최대 1.0 중량%에 그치고, 바람직하게는 특히 0.7 중량% 미만인 산화철, 알칼리의 잔여 점토 및 불순물을 포함하는, 내화갑형 수용 요소.

청구항 15

특히 리튬 이온 축전지를 생산하기 위하여 분말형 음극 재료, 또는 알칼리가 풍부한(alkali-rich) 분말형 벌크 재료 등을 연소시키는 데에 사용되기 위한, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 내화갑(sagger).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청구항 제1항의 전제부에 따른 내화갑형 수용 요소 및 이러한 수용 요소를 생산하기 위한 혼합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이러한 타입의 수용 요소 또는 내화갑은 리튬-이온 축전지를 생산하는 데에 사용되는 분말형 음극 재료를 연소하기 위하여 사용된다. 이러한 내화갑은 셸 모양의 하우스징으로부터 형성되는데, 이것은 상향 개방되고 다양한 크기로 사용된다. 개략적으로, 이러한 내화갑은 실질적으로 사각형이고, 보통 정방형인 단면을 가지고, 예를 들어 치수가 330 × 330 × 100 mm 등이며, 측벽 및 베이스를 둘러싸으로써 형성된다. 음극 분말을 연소시키기 위한 이러한 타입의 내화갑 또는 컨테이너는 일반적으로 종래 기술에서 추가적인 크기로도 존재하는데, 예를 들어 250 × 250 × 100, 300 × 300 × 90, 300 × 300 × 100, 300 × 300 × 150, 330 × 330 × 100 또는 330 × 330 × 150(각각의 경우에 mm 단위임)이고, 이러한 치수들은 그 성질상 사용할 때마다 역시 변할 수 있으며, 각각의 경우에 마지막에 주어진 사양은 내화갑의 측벽의 높이를 나타낸다.

[0003] 음극 재료를 열 제작하기 위하여, 적합한 음극 분말이 이러한 내화갑 또는 컨테이너 내에 수용되고, 연소 챔버를 거쳐가게 되는데, 연소 온도는 개략적으로 약 500 °C 내지 1000 °C이다. 이러한 내화갑이 이러한 온도를 쉽게 견디는 재료로 형성되어야 한다는 것은 분명하다. 그러므로, 이러한 내화갑은 연소 도우미(burning aid)로서 적합한 종래의 재료, 예를 들어 멀석-근청석(mullite-cordierite), 알루미늄 산화물-멀석-SiO₂, 침정석(spinel), 근청석, 및 유사한 조성, 예를 들어 50-70 중량%의 Al₂O₃, 10-30 중량%의 SiO₂ 및 5-25 중량%의 MgO로부터 생산된다.

[0004] 전술된 바와 같이, 이러한 내화갑 또는 내화성 재료로 형성된 수용 요소는 분말형 음극 재료를 연소시키기 위하여 사용되는데, 적절하고 그 자체로서 공지되어 있는, 특히 리튬-이온 축전지를 생산하기 위한 광범위한 음극 재료가 존재한다. 그러므로, 그 조성이 변할 수 있는 여러 상이한 음극-활성 물질들이 시장에 있는 리튬-이온 축전지를 각각의 제조사에 특이한 방식으로 생산하기 위해서 사용된다. 무엇보다도, 이러한 산물들을 연소하기 위한 내화갑과 관련된 하나의 문제점은, 이들이 상이한 음극 재료들에 대해서 적합해야 한다는 것이고, 이러한 타입의 음극 재료를 연소시키기 위해 시장에 현재 나와 있는 내화갑의 경우, 그 결과로서 가끔 이들이 수요에 따라서 제한된 수명만을 가지는 결과가 되고, 따라서 제한된 횟수의 용광로 사이클 동안에만 사용될 수 있게 된다. 이러한 문맥에서, 종래에 사용된 음극 분말이 과도하게 고반응성이라는 것과, 그 결과 내화갑과 많은 부식 문제를 초래할 수 있다는 것이 고려되어야 한다. Al₂O₃ 함량이 증가되면 온도 변화 내성이 감소되고, 근청석(cordierite) 함량을 감소시키면, 특히 음극 분말에 의해 오염된 후에 강성 및 내화성이 줄어든다.

[0005] 이러한 타입의 음극 분말이 연소될 때의 주된 문제점은 또한, 특히 이러한 상이한 분말들이 상이한 성분, 특히 고반응성 재료, 예컨대 Ni, Co, Li-수산화물을 가질 수 있다는 것이다. 그러면 결과적으로 겨우 몇 번의 용광로 사이클 이후에 으깨짐(flaking)이 일어날 수 있고, 또한 결과적으로 음극 분말이 원치 않게 과도하게 오염될 수 있다. 이에 대응하여, 그러면 음극 분말의 품질이 반려되는 지점까지 떨어지는 결과가 될 수 있다. 더 나아가, 재료의 으깨짐 이외에, 내화갑에 크랙이 역시 생길 수 있고, 그 결과 내화갑을 사용할 수 없게 될 수 있다. 역시 이러한 문맥에서, 고반응성 음극 재료를 사용하는 결과, 많은 부식 문제가 생길 수 있고, 이러한 경우에 내화갑은 고온의 열 사이클링에 노출되고, 연소 공정 중에 내화갑 균열(fracturing)이 생기면 매우 불리할 것이다.

[0006] 전기 이동도가 빠르게 증가하는 결과, 적합한 리튬-이온 축전지에 대한 필요성은 기하급수적으로 늘어나고 있으며, 이러한 타입의 축전지를 생산하는 것은, 고반응성 음극 분말에 기인한 부식의 문제점 및 부식에 의하여 크랙이 형성되고 변형이 생길 위험성이 극복될 수 있는 방식으로, 적합한 내화갑을 사용하여 고반응성 음극 분말을 문제점이 없게 연소하는 것에 달려 있는 상황이 되었다. 그러므로, 내화갑의 상업적인 수용가능성은, 연소 공정 중에 으깨짐 및 내화갑 재료로부터 음극 분말 내에 불순물이 생기는 것을 방지하는 것과, 긴 사용 시간을 보장하는 것에 달려 있으며, 크랙 등이 형성되는 것을 방지하는 것은 매우 중요하다. 축전지의 제조사들은 상이한 음극 분말 조성물을 사용하기 때문에, 내화갑의 상업적인 수용가능성은 내화갑과 함께 사용될 수 있는, 다시 말하면 아무런 문제점이 없이 연소될 수 있는 광범위한 음극 분말 타입에 특히 의존한다.

[0007] 현재까지는, 이러한 타입의 연소 내화갑(burning sagger)에 대한 장래의 필요성이 앞으로 해가 거듭될수록 크게 증가할 것이고 이를 위해 요구되는 음극 활성 분말 재료가 NMC 재료(예컨대 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂) 및 LCO 재료(예컨대 LiCoO₂)에 기반하여 사용될 것이라는 것이 분명하다. 추가적인 재료들은 소위 NCA(예컨대 Li(Ni_{.80}Co_{.15}Al_{.05})O₂), LFP(예컨대 LiFePO₄), LMO(예컨대 LiMn₂O₄) 등이다. 리튬-이온 축전지에 대한 필요성이 높다는 것을 고려할 때, 대응하는 상업적인 수용가능성을 확보하기 위해 적합한 내화갑이 제공될 필요가 있다는 것이 명백하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 발명자는, 이러한 타입의 음극 분말을 연소시키기 위한 내화갑의 기능을 향상시키는 것과, 특히 더 긴 기대 수명을 가지고, 크랙이 발생할 위험성과 으깨짐이 생길 위험성을 줄이는 내화갑 또는 수용 요소를 생성하는 것에 목표를 두었다. 추가적으로, 내화갑은 고도로 고반응성인 음극 분말에 대해서도 양호한 결과가 나오게 해야 하고, 이들은 특히 사용 기간, 부식 내성 및 온도 변화 내성과 관계가 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 특히 리튬-이온 축전지를 생산하기 위하여 음극 분말을 연소시키기 위해 지금까지

지 사용되어 온 내화갑의 단점을 극복하고, 개선된 기대 수명, 부식 내성 및 온도 내성과 함께 개선된 기능성에 의해 구별되는 내화갑을 제공하는 것이다. 다른 주된 목적은 내화갑 재료 자체로부터 생기는 음극 분말의 오염 또는 불순물을 방지하거나 감소시키는 것이다. 이러한 목적은 얇은 두께의 강하게 부착되는 부식층을 가능한 단단하게 그리고 으깨짐 성분이 없이 형성하는 것이다. 원하는 밀도의 보호층이 음극 분말의 고반응성 성분에 대해서 적합할 것이고, 특히 Li-규산염(silicate)이 형성되는 것을 감소시키거나 방지시킬 것이다. 추가적인 양태는 이러한 타입의 내화갑을 생산하기 위한 적절한 혼합물에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이러한 목적은 청구항 제1항의 특징부에 포함된 조치들에 의해서 본 발명에 따라 달성되고, 본 발명의 편리한 개발예들은 종속 청구항에 포함된 특징들에 의해서 특징지어진다. 이러한 혼합물의 경우, 상기 목적은 청구항 제7항의 조치들에 의해서 달성되고, 유의한 개발예들은 청구항 제7항을 인용하는 청구항들에 따른다.
- [0011] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은 이러한 타입의 내화갑에 대해서 재료 선택을 이용하여 달성되는데, 이것은 산화물 결합(oxide-bonded) 실리콘 카바이드 SiC-재료에 기반하여 생산된 내화갑에 기반하고 있으며, 내화갑의 재료는 총 100 중량%에 대한 중량 퍼센트로:
- [0012] 40.0 - 80.0 중량%의 범위에 속하는 실리콘 카바이드(SiC) 함량(content),
- [0013] 10 - 43 중량%의 범위에 속하는 Al₂O₃ 함량,
- [0014] 5.0 - 30 중량%의 범위에 속하는 총 SiO₂ 함량(실리카 상(silica phase)을 포함함),
- [0015] 2 중량% 미만의 알칼리 금속 산화물 및 산화철 함량
- [0016] 의 화학적 조성을 가진다.
- [0017] 총 SiO₂ 함량 또는 실리콘 이산화물 함량은 실리카 상으로부터의 SiO₂ 뿐만 아니라, 예를 들어 멀석으로부터의 추가적인 SiO₂이기도 하다.
- [0018] 다른 성분들은, 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%의 범위에 속하는 MgO, 마그네슘 규산염(magnesium silicate), 첨정석(MgAl₂O₄) 등과 같은 산화물일 수 있다.
- [0019] SiC 함량은, 예를 들어 표준 ANSI B74.15-1992-(R2007)에 따라서 호리바 장치(Horiba apparatus), 예를 들어 Horiba EMIA-820을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0020] SiC를 제외한 다른 요소 또는 산화물, 예컨대 총 SiO₂는 X-레이 형광 분석 방법에 의하여 측정될 수 있다.
- [0021] 실리카 상 함량은 화학적인 방법에 의하여 측정될 수 있다.
- [0022] 실리카 상이란 실리콘 이산화물(SiO₂)이 알루미늄 산화물(Al₂O₃)과 결합되지 않은 상을 의미한다. 특히, 이것은 순수 SiO₂ 상, 예컨대 석영, 홍연석(cristobalite); 및/또는 SiO₂ 유리 상; 예를 들어, 산화나트륨을 포함하는 SiO₂ 상 및/또는 또한 규산나트륨(sodium silicate)과 같은 수정 상일 수 있지만, 특히 알루미늄 산화물이 없으며 어느 경우에도 멀석은 제외된다.
- [0023] 실리카 상 함량을 다음과 같이 측정하는 것이 가능하다. 샘플이 대략적으로 100 um보다 작은 미세도(fineness)로 밀링된다(milled). -16 °C의 온도에서의 불산(hydrofluoric acid)(40 중량%)에 의한 공격, 여과, 및 중량 측정(gravimetry) 이후에, 이러한 실리카 상이 결정된다.
- [0024] 멀석 및 강옥과 같은 상들의 함량은 X-선 및 리트펠트 방법(Rietveld method)을 사용한 회절 분석에 의해 측정될 수 있다.
- [0025] 테스트한 결과, 본 발명에 따른 이러한 재료 선택을 함으로써, 종래의 내화갑 재료와 비교할 때 최적의 열전도도가 달성된다는 것이 밝혀졌고, 이것은 적절한 SiC 함량에 기인한 것으로 기대된다.
- [0026] 동시에, 규정된 기공률에 의하여 부식층이 단단하게 접촉되게 된다. 추가적인 장점은, 처음에 언급되고 음극 재료 내에 포함되는 불순물 등의 공정과 관련된 기화가 이러한 내화갑을 이용하여 수용될 수 있다는 것이다.
- [0027] 더 나아가, 특히 유리하게도, 이러한 타입의 내화갑 또는 수용 요소가 사용되면 온도 변화 내성이 개선되게 되

는데, 이것은 주로 SiC 성분의 함량이 높기 때문이다. 본 명세서에서 사용되는 "내화갑(sagger)"이라는 용어는 본 발명의 문맥 안에서 이미 이해되었다. 이것은 컨테이너, 수송 박스 등을 포함한다.

- [0028] 특히 높은 열석 레벨을 가지고 근청석을 포함하는 지금까지 사용되어 온 재료와 비교할 때, 균일한 공간적 무게 분포를 얻기 위하여, 냉간-굽힘 및 열간-굽힘 내성이 높아지고 반응 속성이 개선된다는 것, 특히 부식 내성이 높아지고 및 감소적으로 생산될 수 있는 재료가 개선된다는 추가적인 이점이 존재하고, 이것은 이제 온도 변화 내성에 대해서 유리해진다. 더 나아가, 이러한 재료를 사용함으로써, 실무에서 증명된 바와 같이, 크랙의 발생이 여러 용광로 사이클 및 오염 이후에도 감소되는 방식으로, 개선되고 오래 지속되는 내화성이 달성된다.
- [0029] 편의상, 실리콘 카바이드는 52.0 - 72.0 중량%의 범위 안에서 사용되는데, 특히 60.0 - 71.0 중량%의 더 제한된 범위가 여러 번의 용광로 사이클 이후에도 크랙에 대한 민감성(susceptibility)을 최적화하기 위해서 선호되며, 특히 65.0 내지 68.0 중량%의 함량이 선호된다.
- [0030] 더 나아가, 내화갑 재료의 Al₂O₃ 함량을 편의상 19.0 중량% 내지 43.0 중량%의 Al₂O₃ 함량으로 설정하기 위하여, Al₂O₃ 함량에 대하여 19.0 - 35.0 중량%, 특히 19.5 - 26.0 중량%의 Al₂O₃ 함량의 제한된 범위 및 강옥 혼화물이 편리하고, 이와 유사하게 크랙에 대한 민감성을 최적화하는 것이 기대된다.
- [0031] 또한, 이러한 타입의 범위, 특히 이러한 타입의 재료를 사용하면, 이러한 타입의 내화갑의 냉간-굽힘 강성이 최적화되고 산화 내성이 증가되는데, 900 °C 이상의 동작 온도에서는 저-온도 산화에 관련된 염려 사항이 역시 존재하기 때문에 이것은 음극 분말 생산 시에 중요하다. 그러므로, 이러한 재료를 사용함으로써, 강성이 증가되고, 산화 내성이 증가되면 또한 크랙이 생길 위험이 줄어들는데, 또한 내화갑 재료가 음극 분말로 으개지는 것도 방지할 수 있으며, 그렇지 않을 경우 이것이 음극 분말의 사용을 방해하여 소산되게 하거나 사용할 수 없게 만들 것이다.
- [0032] 테스트 결과, 이러한 재료 선택, 특히 제한된 범위의 실리카 상을 선택하면 결합, 열전도도 및 부식 내성 사이의 최적화가 이루어진다는 것이 밝혀졌다.
- [0033] 달리 말하면, 극도로 높은 실리카 상은 열전도도를 낮추는 반면에, 낮은 실리카 함량은 냉간-굽힘 강성을 낮추고, 유리 실리콘 이산화물(free silicon dioxide) 함수량이 높으면 부식 내성을 줄일 수 있다. 편의상, 단일 내화갑 재료를 위한 실리콘 카바이드가 적어도 세 가지 상이한 입자 크기의 혼합물에서 사용된다. 이러한 문맥에서, 3.0 - 27.0 중량%의 함량인 80/220(메시)의 입자 크기를 가지는 실리콘 카바이드, 23.0 - 54.0 중량%의 함량인 30/70(메시)의 입자 크기를 가지는 실리콘 카바이드, 7.0 - 25.0 중량%의 함량인 16/24(메시)의 입자 크기를 가지는 실리콘 카바이드가, 바람직하게는 최대 82 중량%의 SiC에 대해 존재하는 것이 유리하다. 그러나, 다른 입자 크기도 적합할 것이다. 본 명세서에서 사양은 메시 단위로 제공된다.
- [0034] 바람직하게는, Al₂O₃ 성분은 점토 및/또는 강옥 함유물(content)을 이용하여 첨가되고, SiO₂는 SiO₂ 캐리어를 이용하여 첨가된다.
- [0035] 바람직하게는, SiO₂ 캐리어는 90 중량%의 SiO₂에 기반하여 형성된다.
- [0036] 후자는 분말로서 매우 미세한 입자 크기로 첨가되는 것이 바람직하고, 달리 말하면 바람직하게는 100 um 이하의, 특히 50 um 이하의, 편의상 45 um 미만의 입자 크기로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0037] SiO₂에 기반한 캐리어 성분의 나머지 및 예컨대 알칼리의 산화물 등과 같은 일반적인 불순물이 매우 바람직하다.
- [0038] 본 발명에 따르면, 실리콘 카바이드(SiC) 함량이 40.0 - 82.0 중량%의 범위에 속하고 Al₂O₃ 함량의 범위가 10.0 - 43.0 중량%의 범위, 바람직하게는 특히 15 중량% - 43 중량%의 범위 또는 특히 19 중량% - 43 중량%의 범위가 이러한 내화갑에 대하여 사용되는 것이 유리하다. 편의상, SiO₂ 캐리어의 함량은 5.0 - 15.0 중량%의 범위에 속하고, 특히 7.0 중량% 이하의 범위에 속한다.
- [0039] 더 나아가, 고등급 강옥도 역시 Al₂O₃ 함량에 대하여, 특히 0 - 0.15 mm의 입자 크기에서, 특히 적어도 12.0 중량%, 바람직하게는 15 중량%의 함량에서 첨가될 수 있다.
- [0040] 재료의 감소적 변형성의 측면에서 재료의 형성을 역시 최적화하기 위하여, 혼합물 내의 0.3 - 0.7 중량%의 셀룰로오스 함량이 유리하다.
- [0041] 본 발명에 따르면, 마찬가지로 연소 공정을 거치는 분말형 음극 재료 또는 알칼리가 풍부한 분말형 벌크 재료를

연소시키는 동안에 내열성 재료가 900 ℃의 온도가 넘는 온도를 견딜 수 있게 하는 방식으로, 내화갑이 연소 공정 중에 내열성 재료로부터 생산된다는 것에 주의해야 한다. 바람직하게는, 산화물 결합(oxide-bonded) 실리콘 카바이드 혼합물 및 점토의 형태인 Al₂O₃ 함유물로부터 형성된 분말형 재료의 혼합물 및 선택적으로는 또한 강옥 및 분말형 SiO₂ 캐리어 또는 40 - 150 um, 특히 40 - 100 um의 범위에 속하는 평균 입자 크기를 가지는 적어도 90 중량%의 SiO₂, 바람직하게는 95 중량% 이하의 SiO₂에 기반한 혼합물이, 이러한 내화갑을 생산하기 위한 시작 물질로서 사용된다. SiO₂ 캐리어의 잔여 함유물은 일반적인 불순물, 예컨대 Fe₂O₃, Al₂O₃ 및/또는 알칼리 산화물 및/또는 알칼리토 산화물 등으로부터 형성된다. SiO₂ 캐리어의 함량은 바람직하게는 5.0 내지 15.0 중량%이고, 바람직하게는 약 5.0 내지 7.0 중량%이다. 본 명세서에서 퍼센트 사양은 달리 기재되어 있지 않는 한 중량%를 가리킨다.

[0042] 바람직하게는, 이러한 재료는 혼합 공정을 거쳐서 내화갑을 생성하고, 혼합 시간은 편의상 3 - 8 분의 범위에 속하지만, 이것은 어느 경우에도 한정하려는 의도가 아니다.

[0043] 물과 적절하게 혼합되면, 재료는 가소적으로 변형가능한 질량체가 형성되는 방식으로 반죽되고, 이것이 내화갑의 모양으로 성형된 후에 연소된다. 이러한 문맥에서, 함유량이 재료의 적절한 가소성 변형가능성이 나타나게 하는 방식으로 적합하게, 바람직하게는 3.5 중량% - 6.5 중량%의 범위로 설정된다.

[0044] 이러한 문맥에서, 종래의 가소제(plasticiser)를, 특히 10.0 중량% 까지, 특히 최대 8.0 중량%의 함량으로 첨가하는 것이 유리하다. 이러한 문맥에서, 종래의 상업적으로 입수가능한 가소제는 그 자체로서 본 발명의 기술 분야의 당업자에게 알려져 있고, 예를 들어 예컨대 50 중량%의 마이크로 밀링된(micro-milled) 점토, 예를 들어 63 um 미만의 입자 크기를 가지는 점토, 및 셀룰로오스 및 유사한 패스팅(pasting) 재료가 알려져 있다. 이러한 문맥에서 처리 습도(processing humidity)는 적합하게 설정된다.

[0045] 동일한 압축력에 대해서 더 높은 밀도를 달성하고 따라서 굴곡 강도(flexural strength)와 같은 기술적인 속성도 개선하기 위하여, 미세 성분의 함량이 더 높고 유리 탄소(free carbon)의 함량이 더 높기 때문에 재료의 가소성이 개선된다는 것을 고려하여, 본 발명의 문맥에서는 그 안에 불순물 수준이 상대적으로 높은 1.5 - 2.5 중량%의 실리콘 카바이드를 첨가하는 것이 특히 유리하다. 이러한 문맥에서, 이러한 성분이 순수한 실리콘 카바이드를 약 90.0 - 92.5 중량%로 포함하고 잔여물은 불순물에 의해 형성되는 것이 편리한데, 이것은 이러한 경우에서 본 발명을 위해서 유리하다. 불순물이 섞인(impurified) 실리콘 카바이드 부분인 것처럼 첨가하는 것은, 본 발명의 문맥에서 특히 강도가 증가한다는 것과 크랙이 형성되는 것을 방지하거나 균열 민감성을 줄인다는 점을 고려할 때 유리하다.

[0046] 본 발명의 문맥에서, 알루미늄 산화물 함유물을 점토 또는 강옥 및 점토의 혼합물로부터 형성하면 유리하고, 특히 최대 12.0 중량%의 강옥의 함량 및 25.0 - 30.0 중량%의 점토의 함량으로 형성하는 것이 유리하다.

[0047] 강옥, 점토 및 알루미늄 수산화물은 상업적으로 쉽게 구할 수 있고, 종래에 상업적으로 구할 수 있는 상품들은 이러한 용도에 잘 맞는다. 점토 또는 알루미늄 수산화물의 장점은 주로, 그 함유물이 알칼리에 대해서 더 깨끗하고, 더 미세한 입자 구조를 가지며, 더 높은 반응성을 가진다는 것이다.

[0048] 연소 공정 이후에, 연소된 내화갑, 달리 말하면 음극 분말을 연소시키기 위하여 사용될 준비가 된 산물은, 주된 성분으로서 52.0 - 70.0 중량%의 특히 바람직한 SiC C, 5.0 - 15.0 중량%의 SiO₂의 함량, 및 19.0 - 30 중량%의 Al₂O₃ 함량을 가지는 것이 바람직하다. 나머지는 최대 1 중량%인, 바람직하게는 0.7 중량%인 불순물, 더 상세하게는 특히 예컨대 산화철, 알칼리 및 산화물 등과 같은 일반적인 불순물들일 것이다.

발명의 효과

[0049] 연소 공정 후에 내화갑의 기공률이 증가하면 유리하고, 노출 기공률은 15 - 22 중량%의 범위에 속하고, 바람직하게는 18 - 21 중량%의 범위에 속하는데, 이것은 연소 공정 중에 오염의 증가된 함량이 수용될 수 있다는 것을 의미한다. 결과적으로, 으깨짐과 같은 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0050] 강도를 위하여, 내화갑의 겉보기 밀도(bulk density)를 2.50 - 2.60 g/cm³로 설정하는 것이 바람직하다.

[0051] 추가적으로, 전술된 퍼센트 사양들은, 부피 퍼센트에서의 기공률을 제외하고는 중량 퍼센트로 이해되어야 한다는 것에 주의해야 한다.

도면의 간단한 설명

[0052] 첨부된 도 1 내지 도 3 은 리튬-이온 축전지용 음극 재료를 연소시키기 위하여 종래에 사용된 것과 같은 내화갑을 보여준다. 이것은 네 개의 주변에 배치된 측벽 및 베이스를 포함하는 셸이라는 것을 알 수 있다. 도 1 은 단면도이고, 도 2 는 평면도이며, 도 3 은 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 요구될 경우, 그리고 본 발명의 범위에 여전히 속하는 한, 종래의 연소는 셸 형상의 구조체에 전술된 재료의 코팅이 제공될 수 있도록 돕는데, 이를 통하여 음극 재료를 연소시키는 것이 마찬가지로 매우 적합하게 구현될 수 있게 된다.

[0054] 이하, 오직 예시를 위하여, 내화갑을 생산하는데 원료가 되는 본 발명에 따른 적합한 재료 혼합물이 간략하게 제공된다.

[0055] 실시예 1(번호. 1)

SiC	67.0%
점토(Al ₂ O ₃)	25.5%
SiO ₂ 캐리어	6.5%
잔여 불순물	

[0056]

[0057] 실리콘 카바이드가 분말 내에 산화물 결합 SiC 혼합물로서 존재하는데, 편의상 4 - 8 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 80/220의 입자 크기, 43 - 47 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 30/70, 및 11 - 16 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 16/24이고, 극미세 분말은 100 um 미만의 크기를 가지고, 특히 토타닌 분말(Totatin powder)의 형태로 0.1 중량%까지 역시 존재한다.

[0058] 점토는 분말 형태로, 편의상 0 - 0.08 mm의 입자 크기로 존재하고, 다양한 타입의 점토가 적합하며, 특히 3 um 내지 5 um까지의 평균 입자 크기의 점토가 이용될 수 있다.

[0059] 실시예 2(번호. 2)

SiC	74.0%
점토(Al ₂ O ₃)	19.5%
SiO ₂ 캐리어	5.0%
잔여 불순물	

[0060]

[0061] 실리콘 카바이드는 편의상 다음의 함량에 있는 것이 바람직한 입자 크기를 가지는 산화물 결합 SiC 혼합물로서 존재한다: 5 - 9 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 80/200, 47 - 54 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 30/70, 13 - 19 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 16/24, 이러한 경우에도 100 um 미만의 크기를 가지는 극미세 입자가 2 중량%에 달하는 범위 안에서 첨가되는 것이 가능하다.

[0062] 특히 분말형인 높은 반응성의 점토가 점토로서 적합하다.

[0063] 실시예 3

SiC	54.0%
점토(Al ₂ O ₃)	34.0%
SiO ₂ 캐리어	10.0%
잔여 불순물	

[0064]

[0065]

이러한 경우에도 역시, 산화물 결합 SiC는 분말형 SiC 혼합물의 형태이고, 특히 바람직하게는 3 - 7 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 80/220, 33 - 39 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 30/70, 및 9 - 13 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 16/24의 입자 크기 함량을 가지는데, 여기서도 역시 점토가 0.5 - 2 중량%에서 100 um 미만의 극미세 입자로 첨가되는 것이 편의상 가능하다.

[0066]

전술된 예에서와 같이, 다양한 타입의 점토가 이러한 조성의 Al₂O₃ 함유물을 위해서 적합하고, 다른 예에서 사용되는 제품명을 가지는 것들을 특히 포함한다.

[0067]

실시예 4

SiC	41.0%
점토(Al ₂ O ₃)	42.5%
SiO ₂ 캐리어	14.5%
잔여 불순물	

[0068]

[0069]

실리콘 카바이드는 산화물 결합 SiC 혼합물 내에 존재하는 것이 바람직하고, 편의상 다음의 범위들이 있다: 3 - 6 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 80/220, 23 - 29 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 30/70, 및 7 - 11 중량%의 범위에 속하는 SiC 메시 16/24, 및 0.5 - 2 중량%에서 100 um 미만의 SiC의 극미세 입자, 퍼센트 사양은 중량 퍼센트로 제공되었다.

[0070]

이에 따라서, 점토로서 분말형 점토가 적합하고, 편의상 0 - 0.08 mm의 입자 크기를 가지며, 특히 강옥, 및 5 um의 평균 입자 크기 및 99.5 중량%보다 높은 Al₂O₃ 함량을 가지는 점토인데, 하지만 다른 점토들도 점토로서 적합하다. 대응한 선택이 당업자에 의해서 쉽게 이루어질 수 있다. 복수 개의 적합한 점토들이 이러한 목적을 위하여 이용가능하다.

[0071]

다음의 표는 예 1 및 예 2의 두 개의 혼합물에 대해서 생산된 내화합의 재료 성분의 화학적 분석을 제공하는데, 이러한 표는 분석을 위해 사용된 방법과 디바이스를 포함한다.

표 1

[0072]

명세서에 있는 실시예들		번호. 1 예 1	번호. 2 예 2
혼합물	재료 조성	wt. %	wt. %
SiC		67	74
점토(Al ₂ O ₃)		25.5	19.5
SiO ₂ 캐리어		6.5	5.0
잔여 불순물			
화학적 분석	방법/표준	wt. %	wt. %

SiC	ANSI B74.15-1992-(R2007)중량 복구(weight recovery)가 없이 750 ° C에서의 소성(calcination) 이후	65.5%	72%
Al ₂ O ₃	X-레이 형광 분석	24.5%	19.0%
총 SiO ₂ 함량	X-레이 형광 분석	8.9%	8.0%
Na ₂ O+K ₂ O+Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	X-레이 형광 분석	< 1 %	< 1 %
CaO+MgO	X-레이 형광 분석	< 1 %	< 1 %
다른 산화물	X-레이 형광 분석	< 0.5 %	< 0.5 %
총		100%	100%
규산염 상	화학적 분석샘플을 100 um까지 밀링 1 g 분말이 -16 ° C의 온도에서 불산(40 중량 %)에 의해 공격받음 여과 및 중량 측정법에 의한 잔여물의 결정	6 wt. %	5 wt. %
X-레이를 사용한 회절 분석에 의해 측정된 상들	D8 Endeavor de BRUKERHighScoressoftware 리트펠트 정제(Rietveld refining)	wt. %	wt. %
SiC		65	71
벌석		17	15
강옥		15	10
홍연석		3	4
물리적 분석	방법/표준/측정 단위		
겉보기 밀도	Kg/dm ³ (ISO5017)	2.55	2.58
노출 기공률	vol. % Standard ISO 5017	21.0	20.5

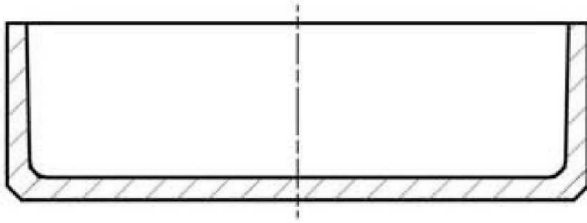
- [0073] SiC 함량은, Standard ANSI B74.15-1992-(R2007)에 따라서 Horiba EMIA-820을 사용하여 측정되었다.
- [0074] 다른 요소 또는 산화물, 예컨대 SiC를 제외한 총 SiO₂가 X-레이 형광 분석법에 의하여 측정되었다.
- [0075] 실리카 상 함량은 화학적 방법에 의해 측정되었다. 이러한 맥락에서, 실리카 상이란 실리콘 이산화물(SiO₂)이 알루미늄 산화물(Al₂O₃)과 결합되지 않은 상을 의미한다. 특히, 이것은 순수 SiO₂ 상, 예컨대 석영, 홍연석(cristobalite); 및/또는 SiO₂ 유리 상; 예를 들어, 산화나트륨을 포함하는 SiO₂ 상 및/또는 또한 규산나트륨(sodium silicate)과 같은 수정 상일 수 있지만, 특히 알루미늄 산화물이 없으며 어느 경우에도 벌석은 제외된다.
- [0076] 샘플은 약 100 um보다 작은 미세도까지 밀링되었다. -16 ° C의 온도에서의 불산(hydrofluoric acid)(40 중량%)에 의한 공격, 여과, 및 중량 측정(gravimetry) 이후에, 이러한 실리카 상이 결정된다.
- [0077] 벌석 및 강옥과 같은 상들의 함량은 X-선 및 리트펠트 방법(Rietveld method)을 사용한 회절 분석에 의해 측정되었다.
- [0078] 특히, 마이크로실리카(Microsilica)라는 제품명으로 구입가능한, 적합한 분말형 형태의 재료가 SiO₂ 캐리어로서 적합하다.
- [0079] 전술된 모든 실시예들에서, SiO₂ 캐리어는 매우 입자 크기에서 첨가되는 것이 바람직한데, 다르게 말하면 바람직 하계는 100 um 미만의, 특히 50 um 미만의, 편의상 45 um 미만의 입자 크기에서 첨가된다. SiO₂ 캐리어는 바람 직하계는 90 중량% SiO₂에 기반한다; 캐리어 성분의 나머지 및 일반적인 불순물 예컨대 철의 산화물, 알칼리 및 알칼리토류 등도 매우 바람직하다.
- [0080] 이러한 실시예에서, 냉간 시의 적어도 15 Mpa의 깨짐 강성, 1000 ° C의 온도에서의 약 25 Mpa의 강성 및 1400 ° C의 온도에서의 약 15 Mpa의 강성이 생긴다는 것이 발견되었고, 이것은 전술된 재료로부터 생산된 내화갑의 훌륭한 깨짐 강성의 표시자이다. 이것은, 광범위한 음극 재료가 사용될 때에도 으깨짐이 여전히 방지된다는 것과, 내화갑이 더 긴 동작 시간을 견딜 수 있게 하는 방식으로 균열 민감성도 역시 크게 감소된다는 것을 의미한다.

[0081]

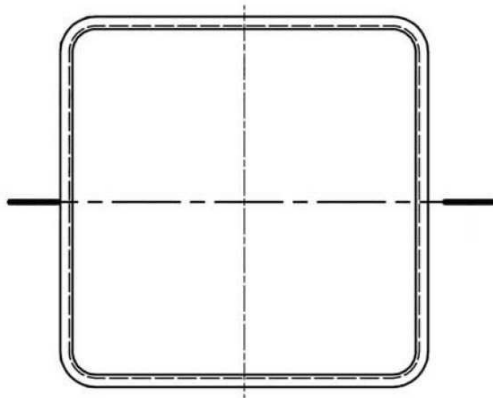
전체적으로, 본 발명에 따른 내화갑 재료 또는 피팅(fitting) 재료는 훨씬 높은 강성이 달성된다는 것과 온도 변화 내성도 역시 증가되고 균열 민감성의 위험도가 감소된다는 점에서 종래 기술의 단점을 극복한다. 현재까지, 종래의 내화갑의 문제점은, 음극 재료의 연소 공정 중의 오염의 결과로서 새로운 내화갑으로 자주 교체되어야 하고, 이것에 의하여 고비용의 재활용 공정에 의해서 처분될 수 있는 대량의 특별 폐기물이 생기게 된다는 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

