



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월02일
(11) 등록번호 10-1347005
(24) 등록일자 2013년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7002053
(22) 출원일자(국제) 2006년07월21일
심사청구일자 2011년07월20일
(85) 번역문제출일자 2008년01월25일
(65) 공개번호 10-2008-0031322
(43) 공개일자 2008년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/028336
(87) 국제공개번호 WO 2007/014016
국제공개일자 2007년02월01일
(30) 우선권주장
11/387,219 2006년03월23일 미국(US)
60/702,244 2005년07월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20030134198 A1
US20040248011 A1
US20040241548 A1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
오브로백, 마크 엔.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
크리스텐센, 레이프
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 합금 조성물

(57) 요약

합금 조성물, 리튬 이온 배터리, 및 리튬 이온 배터리의 제조 방법이 개시된다. 리튬 이온 배터리는 a) 규소, b) 알루미늄, c) 전이 금속, d) 주석, e) 인듐, 및 f) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 제6 원소를 함유하는 합금 조성물을 포함하는 애노드를 갖는다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비결정상과, 1) 주석, 2) 인듐 및 3) 제6 원소의 금속간 화합물을 포함하는 결정상의 혼합물이다.

특허청구의 범위

청구항 1

합금 조성물로서,

- a) 35 내지 70 몰%의 양의 규소;
- b) 1 내지 45 몰%의 양의 알루미늄;
- c) 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속;
- d) 1 내지 15 몰%의 양의 주석;
- e) 최대 15 몰%까지의 양의 인듐; 및
- f) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 2 내지 15 몰%의 양의 제6 원소를 포함하고,

각각의 몰%는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 하고,

규소를 포함하는 비결정상과, (1) 주석, (2) 인듐, 및 (3) 제6 원소를 포함하는 나노결정상의 혼합물인, 합금 조성물.

청구항 2

애노드를 포함하는 리튬 이온 배터리로써,

애노드는 제1항에 따른 합금 조성물을 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 3

제2항에 있어서, 합금 조성물은 하기 화학식 I의 것인 리튬 이온 배터리:

[화학식 I]



(여기서,

a는 35 내지 70 범위의 수이며;

b는 1 내지 45 범위의 수이고;

T는 전이 금속이며;

c는 5 내지 25 범위의 수이고;

d는 1 내지 15 범위의 수이며;

e는 최대 15까지의 수이고;

M은 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합이고;

f는 2 내지 15 범위의 수이고;

a + b + c + d + e + f의 합은 100이며;

g는 0 내지 $[4.4(a + d + e) + b]$ 범위의 수임).

청구항 4

제3항에 있어서, 변수 a는 40 내지 55 범위의 수이며; b는 25 내지 45 범위의 수이고; c는 5 내지 25 범위의 수이며; d는 1 내지 15 범위의 수이고; e는 최대 15까지의 수이며; f는 2 내지 15 범위의 수인, 리튬 이온 배터리.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 리튬 이온 배터리를 포함하는 배터리 팩.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

관련 출원

본 출원은 2005년 7월 25일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/702,244호와, 2006년 3월 23일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/387,219호를 우선권으로 주장하며, 이들 둘 모두의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술분야

리튬 이온 배터리용 합금 조성물이 개시된다.

배경기술

재충전식 리튬 이온 배터리는 다양한 전자 장치 내에 포함된다. 가장 구매하기 쉬운 리튬 이온 배터리는 충전 동안 삽입(intercalation) 기작을 통하여 리튬 혼입이 가능한 흑연과 같은 재료를 포함하는 애노드를 갖는다. 그러한 삽입형 애노드는 일반적으로 우수한 사이클 수명(cycle life) 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 나타낸다. 그러나, 삽입형 재료의 단위 질량 당 혼입될 수 있는 리튬의 양은 상대적으로 적다.

충전 동안 합금 기작을 통하여 리튬이 혼입되는 제2 애노드 재료 부류가 공지되어 있다. 이들 합금형 재료는 흔히 삽입형 재료보다 단위 질량 당 보다 많은 양의 리튬이 혼입될 수 있지만, 합금에의 리튬의 첨가는 일반적으로 큰 부피 변화가 수반된다. 몇몇 합금형 애노드는 상대적으로 열등한 사이클 수명 및 쿨롱 효율을 나타낸다. 이들 합금형 애노드의 열등한 성능은 리튬화(lithiation) 및 탈리튬화(delithiation) 동안 2상(two-phase) 영역의 형성에 의해 생길 수도 있다. 2상 영역은 하나의 상이 다른 하나의 상보다 큰 부피 변화를 겪을 경우 합금 내에 내부 응력을 생성시킬 수 있다. 이러한 내부 응력은 시간이 지남에 따라 애노드 재료가 분해되게 할 수 있다.

또한, 리튬 혼입에 수반되는 큰 부피 변화는 전형적으로 애노드를 형성하는 합금, 전도성 회석(예를 들어, 탄소) 입자, 및 결합제 사이의 전기적 접촉을 열화시킬 수 있다. 전기적 접촉의 열화는 다시 애노드의 사이클 수명에 걸친 용량 감소로 이어질 수 있다.

발명의 개요

합금 조성물, 리튬 이온 배터리, 및 리튬 이온 배터리의 제조 방법이 제공된다. 더 구체적으로는, 리튬 이온 배터리는 비결정상과 나노결정상의 혼합물인 합금 조성물을 포함하는 애노드를 갖는다.

일 태양에서, 캐소드, 애노드, 및 애노드와 캐소드 둘 모두와 전기적으로 연결되는 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리가 개시된다. 애노드는 (a) 35 내지 70 몰%의 양의 규소, (b) 1 내지 45 몰%의 양의 알루미늄, (c) 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속, (d) 1 내지 15 몰%의 양의 주석, (e) 최대 15 몰%까지의 양의 인듐, 및 (f) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 2 내지 15 몰%의 양의 제6 원소를 함유하는 합금 조성물을 포함한다. 각각의 몰%는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 한다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비결정상과, 주석, 인듐 및 제6 원소를 포함하는 나노결정상의 혼합물이다.

다른 태양에서, 합금 조성물을 포함하는 애노드를 제조하는 단계, 캐소드를 제공하는 단계, 및 애노드와 캐소드 둘 모두와 전기적으로 연결되는 전해질을 제공하는 단계를 포함하는 리튬 이온 배터리의 제조 방법이 개시된다. 합금 조성물은 (a) 35 내지 70 몰%의 양의 규소, (b) 1 내지 45 몰%의 양의 알루미늄, (c) 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속, (d) 1 내지 15 몰%의 양의 주석, (e) 최대 15 몰%까지의 양의 인듐, 및 (f) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 2 내지 15 몰%의 양의 제6 원소를 함유한다. 각각의 몰%는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 한다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비결정상과, 주석, 인듐 및 제6 원소를 포함하는 나노결정상의 혼합물이다.

또 다른 태양에서, 합금 조성물이 개시된다. 합금 조성물은 (a) 35 내지 70 몰%의 양의 규소, (b) 1 내지 45

몰%의 양의 알루미늄, (c) 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속, (d) 1 내지 15 몰%의 양의 주석, (e) 최대 15 몰%까지의 양의 인듐, 및 (f) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 2 내지 15 몰%의 양의 제6 원소를 함유한다. 각각의 몰%는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 한다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비결정상과, 주석, 인듐 및 제6 원소를 포함하는 나노결정상의 혼합물이다.

- [0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "단수형" 용어는 기재되는 요소들 중 하나 이상을 의미하기 위한 "적어도 하나의"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.
- [0013] "비결정성"이라는 용어는, x-선 회절 기술을 사용하여 결정되는 바와 같이, 결정성 물질의 장거리 원자 정렬(long-range atomic order) 특성이 결여된 물질을 말한다.
- [0014] "결정성", "결정자(crystallite)", 및 "결정"이라는 용어는, x-선 회절 기술을 사용하여 결정되는 바와 같이, 장거리 정렬을 갖는 물질을 말한다. 결정성 물질은 최대 치수가 적어도 약 5 나노미터이다. "나노결정성", "나노결정자", 및 "나노결정"이라는 용어는 최대 치수가 약 5 내지 약 50 나노미터인 결정성 물질의 서브세트(subset)를 말한다. 몇몇 결정성 물질은 나노결정성 물질보다 크다 (즉, 몇몇은 최대 치수가 약 50 나노미터보다 큼).
- [0015] "전기화학적 활성"이라는 용어는 리튬 이온 배터리의 충전 동안 전형적으로 직면하는 조건 하에서 리튬과 반응하는 물질을 말한다. 전기화학적 활성 물질은 일반적으로 금속 또는 합금의 형태이다.
- [0016] "전기화학적 불활성"이라는 용어는 리튬 이온 배터리의 충전 동안 전형적으로 직면하는 조건 하에서 리튬과 반응하지 않는 물질을 말한다. 전기화학적 불활성 물질은 일반적으로 금속 또는 합금의 형태이다.
- [0017] "금속"이라는 용어는 금속 및 준금속(예를 들어, 규소 및 게르마늄) 둘 모두를 말한다. 금속은 흔히 원소 상태이다. "금속간" 화합물은 적어도 2개의 금속을 포함하는 화합물이다.
- [0018] "리튬화"라는 용어는 리튬을 합금 조성물에 첨가하는 과정을 말한다(즉, 리튬 이온이 환원됨).
- [0019] "탈리튬화"라는 용어는 리튬을 합금 조성물로부터 제거하는 과정을 말한다(즉, 리튬 원자가 산화됨).
- [0020] "충전"이라는 용어는 전기 에너지를 배터리에 제공하는 과정을 말한다.
- [0021] "방전"이라는 용어는 전기 에너지를 배터리로부터 제거하는 과정을 말한다(즉, 방전은 유용한 일을 하도록 배터리를 사용하는 과정임).
- [0022] "용량"이라는 용어는 애노드 재료 (예를 들어, 합금 조성물) 내로 혼입될 수 있는 리튬의 양을 말하며, 밀리암페어-시간(mAh)의 단위를 갖는다. "비용량"(specific capacity)이라는 용어는 애노드 재료의 단위 질량 당 용량을 말하며, 밀리암페어-시간/그램(mAh/g)의 단위를 갖는다.
- [0023] "캐소드"라는 용어는 방전 과정 동안 전기화학적 환원이 일어나는 전극을 말한다. 방전 동안, 캐소드는 리튬화를 겪는다. 충전 동안, 리튬 원자가 이 전극으로부터 제거된다.
- [0024] "애노드"라는 용어는 방전 과정 동안 전기화학적 산화가 일어나는 전극을 말한다. 방전 동안, 애노드는 탈리튬화를 겪는다. 충전 동안, 리튬 원자가 이 전극에 부가된다.
- [0025] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "범위 내의 수"는 그 범위의 끝점들과, 끝점들 사이의 모든 수를 포함한다. 예를 들어, 1 내지 10의 범위의 수는 1, 10, 및 1과 10 사이의 모든 수를 포함한다.
- [0026] 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하려는 것은 아니다. 하기의 상세한 설명 부분은 이들 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.

발명의 상세한 설명

- [0036] 리튬 이온 배터리의 애노드에 포함될 수 있는 합금 조성물이 개시된다. 합금 조성물은 비결정상과 나노결정상의 혼합물이다. 큰 미소 결정자 (즉, 최대 치수가 약 50 나노미터보다 큰 결정)를 포함하는 물질과 비교하여, 이 혼합물은 합금 조성물 내에서의 내부 응력으로 인하여 시간이 지남에 따른 애노드 분해의 위험성을 유리하게 감소시킬 수 있다. 게다가, 전적으로 비결정성인 물질과 비교하여, 이 혼합물은 리튬화 속도가 증가된 애노드를 유리하게 생성할 수 있다. 리튬화 속도가 증가된 애노드는 보다 빠른 속도로 재충전될 수 있다.
- [0037] 일 태양에서, 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 둘 모두와 전기적으로 연결되는 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리가 제공된다. 합금 조성물은 (a) 규소, (b) 알루미늄, (c) 전이 금속, (d) 주석, (e) 인듐, 및 (f)

이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 제6 원소를 함유한다. 비결정상은 규소를 포함하는 반면, 나노결정상에는 실질적으로 규소가 없다. 나노결정상은 (1) 주석, (2) 인듐 및 (3) 제6 원소를 포함하는 금속간 화합물을 포함한다.

[0038] 합금 조성물의 비결정성 성질은 x-선 회절 패턴에 예리한 피크(sharp peak)가 없다는 것을 특징으로 할 수 있다. x-선 회절 패턴은 구리 타겟(즉, 구리 K α 1 선, 구리 K α 2 선, 또는 그 조합)을 사용하면 적어도 5도의 2세타, 적어도 10도의 2세타, 또는 적어도 15 도의 2세타에 상응하는 반치폭(peak width at half the maximum peak height)을 갖는 피크와 같은 넓은 피크(broad peak)를 가질 수 있다.

[0039] 나노결정성 물질은 전형적으로 최대 치수가 약 5 나노미터 내지 약 50 나노미터이다. 결정 크기는 셰러 방정식(Scherrer equation)을 사용하여 x-선 회절 피크의 폭으로부터 결정될 수 있다. 보다 좁은 x-선 회절 피크는 보다 큰 결정 크기에 상응한다. 나노결정성 물질의 x-선 회절 피크는 전형적으로 구리 타겟(즉, 구리 K α 1 선, 구리 K α 2 선, 또는 그 조합)을 사용하면 5도 미만의 2세타, 4도 미만의 2세타, 3도 미만의 2세타, 2도 미만의 2세타, 또는 1도 미만의 2세타에 상응하는 반치폭을 갖는다. 나노결정성 물질은 구리 타겟을 사용하면 적어도 0.2도의 2세타, 적어도 0.5도의 2세타, 또는 적어도 1도의 2세타에 상응하는 반치폭을 갖는다.

[0040] 리튬화 속도는 일반적으로 비결정성 물질에서보다 나노결정성 물질에서 더 크기 때문에, 몇몇 나노결정성 물질을 합금 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, 결정상 중 규소 원소의 존재에 의해, 금속 Li/Li 이온 기준 전극에 대하여 전압이 약 50 mV 미만으로 하강할 때 사이클링 동안 결정성 Li₁₅Si₄가 형성될 수 있다. 리튬화 동안 결정성 Li₁₅Si₄의 형성은 애노드의 사이클 수명에 불리하게 영향을 미칠 수 있다(즉, 용량은 리튬화 및 탈리튬화의 각각의 사이클에서 감소하는 경향이 있음). Li₁₅Si₄ 결정의 형성을 최소화 또는 방지하기 위하여, 규소는 비결정상에 존재하고, 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클 후 비결정상 중에 남아있는 것이 유리하다. 전이 금속의 첨가는 비결정성 규소 함유 상의 형성을 도우며, 결정성 규소 함유 상(예를 들어, 결정성 규소 원소 또는 결정성 규소 함유 화합물)의 형성을 최소화하거나 방지한다.

[0041] 합금 조성물의 나노결정상은 규소보다는 오히려 다른 전기활성 물질인 주석을 포함한다. 그러나, 결정성 주석 원소의 존재는 애노드가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 용량에 유해할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "원소"라는 용어는 금속간 화합물과 같이 화합물의 형태로 다른 원소와 조합되기보다는 오히려 원소 형태(즉, 순수 원소로서)로 존재하는 원소 주기율표의 원소(예를 들어, 주석, 규소 또는 인듐 등)를 말한다.

[0042] 결정성 주석 원소의 형성의 최소화를 위하여, (1) 주석, (2) 인듐 및 (3) 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 제6 원소를 포함하는 금속간 화합물이 형성되는데, 상기 제6 원소는 합금 조성물에 첨가된다. 예를 들어, 금속간 화합물은 식 $[Sn_{(1-x)}In_x]_3M$ 의 것일 수 있고, 여기서 M은 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 원소이고, x는 1 미만의 양수이다. 인듐 및 제6 원소가 존재하지 않으면, 몇몇 형성 과정들을 사용하여 결정 크기를 조절하는 것이 어려울 수 있다. 예를 들어, 임의의 제6 원소 또는 인듐 없이 용융 방사 기술을 사용하여 합금을 형성할 때, 주석 원소의 상대적으로 큰 결정이 형성될 수 있다.

[0043] 인듐은 결정성 주석 원소의 형성을 방해하고 합금 조성물의 용량을 증가시키는 경향이 있다. 게다가, 인듐의 첨가는 용융 방사와 같은 용융 가공 기술의 사용을 용이하게 하여 합금 조성물을 형성하는 경향이 있으며 큰 결정상보다는 오히려 비결정상이 형성될 가능성을 증가시킨다.

[0044] 합금 조성물은 전부의 규소를 포함하는 비결정상을 포함한다. 비결정상은 전형적으로 전부 또는 일부의 알루미늄 및 전부 또는 일부의 전이 금속을 포함한다. 합금은 주석, 인듐 및 제6 원소를 포함하는 금속간 화합물을 포함하는 나노결정상을 추가로 포함한다. 나노결정상은 전부 또는 일부의 주석, 전부 또는 일부의 인듐, 및 전부 또는 일부의 제6 원소를 포함할 수 있다. 나노결정상에는 주석 원소, 규소 원소, 인듐 원소 및 인듐-주석 이원(binary) 금속간 화합물이 실질적으로 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 나노결정상을 언급할 때 "실질적으로 없는"이라는 용어는 물질(예를 들어, 규소 원소, 주석 원소, 인듐 원소, 또는 인듐-주석 이원 금속간 화합물)이 x-선 회절 기술을 사용하여 탐지될 수 없음을 의미한다.

[0045] 합금 조성물의 비용량(즉, 그램 당 용량)은 일반적으로 적어도 200 mAh/g이다. 몇몇 실시 형태에서, 비용량은 적어도 400 mAh/g, 적어도 600 mAh/g, 적어도 800 mAh/g, 적어도 1000 mAh/g, 적어도 1200 mAh/g, 적어도 1600 mAh/g, 또는 적어도 2000 mAh/g일 수 있다. 비용량은 리튬화 및 탈리튬화의 제2 사이클의 방전 부분 동안 전형적으로 측정된다.

- [0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 합금 조성물의 성분을 언급할 때 "몰%"라는 용어는 리튬을 제외한 합금 조성물 중 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 하여 계산된다. 예를 들어, 규소, 알루미늄, 전이 금속, 주석, 인듐 및 제6 원소를 포함하는 합금 중 규소의 몰%는 규소의 몰에 100을 곱하고, 이 곱을 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰 (예를 들어, 규소의 몰 + 알루미늄의 몰 + 전이 금속의 몰 + 주석의 몰 + 인듐의 몰 + 제6 원소의 몰)로 나눔으로써 계산한다.
- [0047] 전부의 규소는 일반적으로 비결정상에 존재한다. 규소는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 합금 조성물에 35 내지 70 몰%의 양으로 존재한다. 규소의 양이 너무 적을 경우, 용량은 용납할 수 없을 만큼 작을 수 있다. 그러나, 규소의 양이 너무 많을 경우, 규소 함유 결정이 형성되는 경향이 있다. 적어도 몇몇 실시 형태에서, 결정성 규소의 존재에 의해, 금속 Li/Li 이온 기준 전극에 대하여 전압이 약 50 mV 미만으로 하강할 때 사이클링 동안 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 가 형성될 수 있다. 결정성 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 는 리튬 이온 배터리의 사이클 수명에 유해하게 영향을 줄 수 있다.
- [0048] 합금 조성물은 적어도 35 몰%, 적어도 45 몰%, 적어도 50 몰%, 적어도 55 몰%, 또는 적어도 60 몰%의 규소를 함유한다. 합금 조성물은 최대 70 몰%, 최대 65 몰%, 또는 최대 60 몰%까지의 규소를 함유할 수 있다. 예를 들어, 합금 조성물은 40 내지 70 몰%, 50 내지 70 몰%, 55 내지 70 몰%, 또는 55 내지 65 몰%의 규소를 함유할 수 있다.
- [0049] 알루미늄은 합금 조성물에 존재하는 다른 원소이다. 알루미늄은 전형적으로 비결정상에 존재하며, 전이 금속과 함께, 전부의 규소를 포함하는 비결정상의 형성을 돕는다. 알루미늄은 전기화학적으로 활성이거나, 전기화학적으로 불활성이거나, 그 조합일 수 있다. 알루미늄이 알루미늄 원소로서 존재할 경우, 알루미늄은 흔히 전기화학적으로 활성이다. 전기화학적 활성 알루미늄은 합금 조성물의 용량을 향상시킬 수 있다. 그러나, 알루미늄이 전이 금속을 포함하는 금속간 화합물로서 존재할 경우, 알루미늄은 전기화학적으로 불활성일 수 있다. 전기화학적 불활성 물질로서, 알루미늄 금속간 화합물은 전기화학적 활성 성분들을 위한 매트릭스로서의 기능을 할 수 있다.
- [0050] 알루미늄은 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 합금 조성물에 1 내지 45 몰%의 양으로 존재한다. 합금 조성물에서의 알루미늄의 첨가는 흔히 용점을 저하시키며, 이는 용융 방사와 같은 다양한 용융 가공 기술의 사용을 용이하게 하여 합금 조성물을 형성할 수 있게 한다. 용융 가공 기술은 흔히 스퍼터링과 같은 기술보다 비용이 덜 든다. 알루미늄 수준이 너무 낮을 경우, 전부의 규소를 포함하는 비결정상을 형성하는 것이 더 어려워질 수 있다. 그러나, 너무 많은 알루미늄은 리튬 이온 배터리의 사이클 수명에 유해하게 영향을 줄 수 있다. 즉, 너무 많은 알루미늄은 애노드가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 용납할 수 없을 만큼 크게 용량을 감소시킬 수 있다.
- [0051] 합금 조성물은 최대 45 몰%, 최대 40 몰%, 최대 35 몰%, 최대 30 몰%, 최대 25 몰%, 최대 20 몰%, 또는 최대 15 몰%까지의 알루미늄을 함유한다. 합금 조성물 중 알루미늄은 흔히 적어도 1 몰%, 적어도 2 몰%, 적어도 5 몰% 또는 적어도 10 몰%의 양으로 존재한다. 예를 들어, 합금 조성물은 2 내지 40 몰%, 3 내지 40 몰%, 5 내지 40 몰%, 10 내지 40 몰%, 10 내지 30 몰% 또는 10 내지 20 몰%의 알루미늄을 함유할 수 있다.
- [0052] 합금 조성물은 또한 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속을 함유한다. 적합한 전이 금속은 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 텅스텐 및 그 조합을 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다. 알루미늄과 조합된 전이 금속은 비결정상의 형성을 돕는다. 너무 적은 전이 금속이 합금 조성물에 함유될 경우, 전부의 규소를 포함하는 비결정상을 형성하는 것이 더 어려워질 수 있다. 그러나, 전이 금속 농도가 너무 높을 경우, 합금 조성물의 용량은 용납할 수 없을 만큼 낮아질 수 있으며, 이는 전이 금속이 전기화학적으로 불활성이거나 알루미늄과 같은 다른 성분과 조합되어 전기화학적으로 불활성인 금속간 화합물을 형성하기 때문이다.
- [0053] 전이 원소는 적어도 5 몰%, 적어도 8 몰%, 적어도 10 몰%, 또는 적어도 12 몰%의 양으로 존재한다. 합금 조성물은 최대 25 몰%, 최대 20 몰%, 또는 최대 15 몰%의 전이 금속을 함유한다. 예를 들어, 합금 조성물은 5 내지 20 몰%, 5 내지 15 몰%, 8 내지 25 몰%, 8 내지 20 몰%, 또는 10 내지 25 몰%의 전이 금속을 함유한다.
- [0054] 주석은 합금 조성물에 존재하는 또 다른 원소이다. 주석은 전형적으로 (1) 인듐 및 (2) 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 제6 원소를 포함하는 금속간 화합물로서 나노결정상에 존재한다. 나노결정성 물질은 흔히 식 $[\text{Sn}_{(1-x)}\text{In}_x]_3\text{M}$ 의 것일 수 있고, 여기서 M은 이트륨, 란타늄 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 원소이고, x는 1 미만의 양수이다. 주석, 인듐 및 제6 원소의 상대적인 비에 따라서, 다수의

나노결정성 물질이 합금 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 나노결정성 물질은 $[Sn_{(1-x)}In_x]_3M$ 이외에 Sn_3M , In_3M 또는 이 둘 모두를 포함할 수 있다.

- [0055] 나노결정상은 특히 리튬화 및 탈리튬화의 제1 사이클 동안 합금 조성물의 리튬화 속도를 증가시킬 수 있다. 이론에 구애되고자 함이 없이, 나노결정상은 비결정상을 통과하는 혈관(vein)과 유사할 수도 있다. 나노결정상은 합금 조성물 전체에 걸쳐 리튬의 전도 경로를 제공할 수도 있으며, 이는 나노결정상과 비결정상 사이의 그레인(grain) 경계를 따라 리튬이 빠르게 확산되게 할 수도 있다.
- [0056] 합금 조성물은 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 1 내지 15 몰%의 주석을 함유한다. 너무 많은 주석이 존재할 경우, 나노결정성 주석 함유 금속간 화합물보다는 오히려 결정성 주석이 형성될 수 있다. 결정성 주석 원소는 애노드가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 용량에 유해하게 영향을 준다. 즉, 너무 많은 주석은 애노드가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 용량이 용납할 수 없을 만큼 감소되게 할 수 있다. 그러나, 주석의 양이 너무 적을 경우, 리튬화 속도는 비결정성 물질의 리튬화 속도에 비견될 수도 있다.
- [0057] 주석은 최대 15 몰%, 최대 12 몰%, 최대 10 몰%, 최대 9 몰%, 최대 8 몰%, 최대 7 몰%, 최대 6 몰%, 또는 최대 5 몰%까지의 양으로 존재한다. 주석은 일반적으로 적어도 1 몰%, 적어도 2 몰%, 적어도 3 몰%, 적어도 4 몰%, 또는 적어도 5 몰%의 양으로 존재한다. 예를 들어, 합금 조성물은 1 내지 12 몰%, 1 내지 10 몰%, 1 내지 9 몰%, 2 내지 9 몰%, 2 내지 8 몰%, 또는 3 내지 9 몰%의 주석을 함유할 수 있다.
- [0058] 인듐은 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 합금 조성물에 최대 15 몰%까지의 양으로 존재한다. 인듐은 주석과 제6 원소를 또한 포함하는 금속간 화합물의 형태인 나노결정상의 일부분이다. 합금 조성물에는 전형적으로 결정성 인듐 원소가 실질적으로 없다. 합금 조성물에는 전형적으로 $Sn_{(1-y)}In_y$ - 여기서, y는 1미만의 수임 -, 예를 들어 $Sn_{0.8}In_{0.2}$ 와 같은 결정성 이원 인듐-주석 금속간 화합물이 실질적으로 없다.
- [0059] 나노결정성 금속간 화합물 중 인듐의 존재는 전형적으로 합금 조성물의 사이클 수명을 향상시킨다. 더 구체적으로, 인듐은 리튬화 및 탈리튬화의 반복된 사이클 후 용량의 유지 특성(retention)을 개선시킨다. 너무 많은 인듐이 존재하는 경우, 주석과 제6 원소를 포함하는 나노결정성 금속간 화합물이라기보다는 오히려 결정성 인듐 원소가 형성될 수 있다. 결정성 인듐 원소는 애노드가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 불리하게는 용량을 감소시킬 수 있다.
- [0060] 합금 조성물은 흔히 적어도 0.1 몰%, 적어도 0.2 몰%, 적어도 0.5 몰% 또는 적어도 1 몰%의 인듐을 함유한다. 합금 조성물 중 인듐의 양은 흔히 최대 15 몰%, 최대 12 몰%, 최대 10 몰%, 최대 8 몰% 또는 최대 6 몰%까지이다. 예를 들어, 합금 조성물은 0.1 내지 15 몰%, 0.1 내지 10 몰%, 0.2 내지 10 몰%, 0.5 내지 10 몰%, 1 내지 10 몰%, 또는 2 내지 10 몰%의 인듐을 함유할 수 있다.
- [0061] 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소 또는 그 조합을 포함하는 제6 원소는 합금 조성물 중 리튬을 제외한 모든 원소의 총 몰수를 기준으로 2 내지 15 몰%의 양으로 합금 조성물에 함유된다. 제6 원소는 나노결정상에 포함되고, 주석 및 인듐과 조합되어 금속간 화합물을 형성한다. 합금 조성물이 너무 많은 제6 원소를 함유할 경우, 제6 원소가 전형적으로 전기화학적으로 불활성이기 때문에 용량이 감소될 수 있다. 반면, 제6 원소의 양이 너무 적을 경우, 금속간 화합물의 형태라기보다는 오히려 결정성 주석 원소의 형태인 약간의 주석이 존재할 수 있다. 결정성 주석 원소의 존재는 리튬 이온 배터리가 리튬화 및 탈리튬화의 반복 사이클을 받을 때 용량에 유해하게 영향을 줄 수 있다. 나노결정상에는 규소를 제6 원소와 조합함에 의해 형성되는 규화물과 같은 화학량론적 화합물이 실질적으로 없다. 화학량론적 화합물은 화합물 중 원소들 사이의 정의된 비를 가지며, 이 비는 유리수이다.
- [0062] 적합한 란탄족 원소는 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 및 루테튬을 포함한다. 적합한 악티늄족 원소는 토륨, 악티늄, 및 프로타크티늄을 포함한다. 몇몇 합금 조성물은 예를 들어 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴 또는 그 조합으로부터 선택되는 란탄족 원소를 함유한다.
- [0063] 제6 원소는 다양한 란탄족들의 합금인 미슈메탈일 수 있다. 몇몇 미슈메탈은 예를 들어 45 내지 60 중량%의 세륨, 20 내지 45 중량%의 란탄, 1 내지 10 중량%의 프라세오디뮴, 및 1 내지 25 중량%의 네오디뮴을 포함한다. 다른 미슈메탈은 30 내지 40 중량%의 란탄, 60 내지 70 중량%의 세륨, 1 중량% 미만의 프라세오디뮴, 및 1 중량

% 미만의 네오디뮴을 포함한다. 또 다른 미슈메탈은 40 내지 60 중량%의 세륨 및 40 내지 60 중량%의 란탄을 포함한다. 미슈메탈은 흔히 적은 불순물 (예를 들어, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만), 예를 들어, 철, 마그네슘, 규소, 몰리브덴, 아연, 칼슘, 구리, 크로뮴, 납, 티타늄, 망간, 탄소, 황 및 인을 포함한다. 미슈메탈은 흔히 란탄족 함량이 적어도 97 중량%, 적어도 98 중량%, 또는 적어도 99 중량%이다. 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 구매가능한, 순도가 99.9 중량%인 하나의 예시적인 미슈메탈은 대략 50 중량%의 세륨, 18 중량%의 네오디뮴, 6 중량%의 프라세오디뮴, 22 중량%의 란탄, 및 3 중량%의 기타 희토류를 포함한다.

[0064] 본 합금 조성물은 적어도 2 몰%, 적어도 3 몰%, 또는 적어도 5 몰%의 제6 원소를 함유한다. 제6 원소는 합금 조성물에 최대 15 몰%, 최대 12 몰%, 또는 최대 10 몰%까지의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 합금 조성물은 3 내지 15 몰%, 5 내지 15 몰%, 3 내지 12 몰%, 또는 3 내지 10 몰%의 제6 원소를 함유할 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 제6 원소는 란탄족 원소 또는 란탄족 원소들의 혼합물이다.

[0065] 본 합금 조성물에는 알칼리 토금속, 예를 들어 칼슘, 바륨 및 마그네슘 등이 실질적으로 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 알칼리 토금속과 관련한 "실질적으로 없는"이라는 용어는 합금 조성물이 1 몰% 이하의 알칼리 토류, 0.5 몰% 이하의 알칼리 토류, 0.2 몰% 이하의 알칼리 토류, 또는 0.1 몰% 이하의 알칼리 토류를 함유함을 의미한다. 알칼리 토류는, 합금 조성물에 존재할 경우, 전형적으로 다른 성분의 불순물로서 존재하며, 의도적으로 첨가되지 않는다.

[0066] 본 합금 조성물은 알칼리 금속, 예를 들어 리튬을 추가로 함유할 수 있다. 제1 리튬화 반응 이전에, 합금 조성물은 전형적으로 리튬을 거의 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않는다. 제1 리튬화 후, 리튬의 양은 달라질 수 있지만, 심지어 리튬 이온 배터리가 방전된 후에도 전형적으로 0보다 크다. 즉, 합금 조성물을 포함하는 애노드는 흔히 적어도 소량의 비가역적 용량을 갖는다.

[0067] 합금 조성물은 흔히 하기 화학식 I의 것이다:

화학식 I

[0068] $\text{Si}_a\text{Al}_b\text{TcSn}_d\text{In}_e\text{M}_f\text{Li}_g$

[0069] 여기서, a는 35 내지 70 범위의 수이며; b는 1 내지 45 범위의 수이고; T는 전이 금속이며; c는 5 내지 25 범위의 수이고; d는 1 내지 15 범위의 수이며; e는 최대 15까지의 수이고; M은 이트륨, 란탄족 원소 또는 그 조합이며; f는 2 내지 15 범위의 수이고; a + b + c + d + e + f의 합은 100이다. 변수 g는 0 내지 $[4.4(a + d + e) + b]$ 범위의 수이다.

[0070] 화학식 I에 따른 몇몇 예시적인 조성물에서, 변수 a는 40 내지 65 범위의 수이며; b는 1 내지 25 범위의 수이고; c는 5 내지 25 범위의 수이며; d는 1 내지 15 범위의 수이고; e는 최대 15까지의 수이며; f는 2 내지 15 범위의 수이다. 화학식 I에 따른 다른 예시적인 조성물에서, 변수 a는 40 내지 55 범위의 수이며; b는 25 내지 45 범위의 수이고; c는 5 내지 25 범위의 수이며; d는 1 내지 15 범위의 수이고; e는 최대 15까지의 수이며; f는 2 내지 15 범위의 수이다. 또 다른 예시적인 조성물에서, 변수 a는 55 내지 65 범위의 수이고; b는 10 내지 20 범위의 수이며; c는 5 내지 25 범위의 수이고; d는 1 내지 15 범위의 수이며; e는 최대 15까지의 수이고; f는 2 내지 15 범위의 수이다.

[0071] 애노드의 합금 조성물은 박막 또는 분말의 형태일 수 있으며, 형태는 이 물질의 제조를 위하여 선택되는 기술에 따라 달라진다. 합금 조성물의 적합한 제조 방법은 스퍼터링, 화학 증착, 진공 증발, 용융 가공, 예를 들어 용융 방사, 스플랫 쿨링(splat cooling), 스프레이 분무, 전기화학적 증착, 및 볼 밀링(ball milling)을 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0072] 합금 조성물의 제조 방법은 흔히 비결정성 전구체 물질을 형성하는 단계, 이어서 약 150°C 내지 약 400°C 범위의 온도에서 상기 전구체 물질을 어닐링(annealing)하는 단계를 포함한다. 어닐링은 전적으로 비결정성인 전구체 물질을 비결정상과 나노결정상의 혼합물인 합금 조성물로 변환시키는 경향이 있다. 어닐링 단계는 전형적으로 전구체 물질을 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 환경에서 가열함으로써 행해진다.

[0073] 스퍼터링은 비결정성 전구체를 생성하는 하나의 절차이다. 상이한 원소들이 동시에 또는 순차적으로 스퍼터링될 수 있다. 예를 들어, 이 원소들은 구리 기재와 같은 기재 상에 순차적으로 스퍼터-코팅될 수 있다. 기재는 계속적으로 작동하고 있는 다수의 스퍼터링 공급원 아래에서 계속적으로 회전하는 턴테이블(예를 들어, 직경이 63.5 cm(25 인치)임)의 에지 근처에 위치될 수 있다. 한 물질의 층은 기재가 제1 스퍼터링 공급원 아래를 통과

할 때 증착될 수 있으며, 상이한 물질의 추가의 층들은 기제가 다른 스퍼터링 공급원 아래를 통과할 때 증착될 수 있다. 각각의 스퍼터링 공급원으로부터 증착되는 물질의 양은 턴테이블의 회전 속도를 변화시킴으로써 그리고 스퍼터링 속도를 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 적합한 스퍼터링 방법은 미국 특허 제6,203,944 B1호 (터너(Turner) 등); 미국 특허 제6,436,578 B1호 (터너 등); 및 미국 특허 제6,699,336 B2호 (터너 등)에 추가로 설명되어 있다.

[0074] 용융 가공은 전구체의 제조 또는 비결정성 물질과 나노결정성 물질의 혼합물인 합금 조성물의 제조에 사용될 수 있는 다른 절차이다. 그러한 방법은 일반적으로 예를 들어 문헌[Amorphous Metallic Alloys, F.E. Luborsky, ed., Chapter 2, Butterworth & Co., Ltd., 1983]에 설명되어 있다. 반응물을 포함하는 잉곳(ingot)은 고주파 전자기장에서 용융시키고, 이어서 노즐을 통하여 회전 휠(wheel) (예를 들어, 구리 합금 휠)의 표면 상에 사출시킬 수 있으며, 상기 휠은 냉각될 수 있다. 회전 휠의 표면 온도는 용융물의 온도보다 실질적으로 더 낮기 때문에, 회전 휠의 표면과의 접촉은 용융물을 급랭(quench)시킨다. 빠른 급랭은 결정성 물질의 형성을 최소화하며, 비결정성 물질의 형성에 유리하다. 적합한 용융 가공 방법은 미국 특허 제6,699,336 B2호 (터너 등)에 추가로 설명되어 있다. 용융 가공된 물질은 예를 들어 리본 또는 박막의 형태일 수 있다.

[0075] 몇몇 용융 가공 절차에서, 급랭 속도 및 특정 물질에 따라, 생성된 물질은 비결정상과 단일 나노결정상의 혼합물일 수 있으며, 상기 나노결정상은 주석, 인듐 및 제6 원소의 금속간 화합물을 포함한다. 그러나, 다른 용융 가공 절차에서, 용융 가공된 물질은 (1) 비결정상, (2) 주석, 인듐 및 제6 원소의 금속간 화합물을 포함하는 삼원(ternary) 나노결정상, 및 (3) 결정성 (예를 들어, 나노결정성) 주석 원소 상, 결정성 인듐 상, 및 $\text{Sn}_{(1-y)}\text{In}_y$ - 여기서, y는 1 미만의 양수임 - , 예를 들어, $\text{Sn}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 의 결정성 이원(binary) 주석-인듐 상, 또는 그 조합을 포함하는 전구체이다. 결정성 주석 원소 상, 결정성 인듐 상, 및 결정성 이원 주석-인듐 상은 흔히 불활성 분위기에서 약 150°C 내지 약 400°C의 범위의 온도에서 용융 가공된 전구체 물질을 어닐링함으로써 제거할 수 있다. 또 다른 용융 가공 방법에서, 용융 가공된 물질은 비결정성 물질만을 포함하는 전구체이다. 이 전구체는, 비결정상 및 나노결정상 둘 모두를 포함하는 합금 조성물의 제조를 위하여 불활성 분위기 하에서 약 150°C 내지 약 400°C 범위의 온도에서 어닐링될 수 있다.

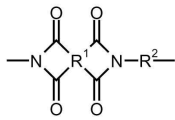
[0076] 스퍼터링되거나 용융 가공된 합금 조성물은 분말화 물질의 생성을 위하여 추가로 처리될 수 있다. 예를 들어, 합금 조성물의 리본 또는 박막은 분쇄하여 분말을 형성할 수 있다. 이 분말은 임의의 어닐링 단계 전후에 형성될 수 있다. 예시적인 분말은 최대 치수가 60 마이크로미터 이하, 40 마이크로미터 이하, 또는 20 마이크로미터 이하이다. 이 분말은 흔히 최대 치수가 적어도 1 마이크로미터, 적어도 2 마이크로미터, 적어도 5 마이크로미터, 또는 적어도 10 마이크로미터이다. 예를 들어, 적합한 분말은 흔히 최대 치수가 1 내지 60 마이크로미터, 10 내지 60 마이크로미터, 20 내지 60 마이크로미터, 40 내지 60 마이크로미터, 1 내지 40 마이크로미터, 2 내지 40 마이크로미터, 10 내지 40 마이크로미터, 5 내지 20 마이크로미터, 또는 10 내지 20 마이크로미터이다.

[0077] 몇몇 실시 형태에서, 애노드는 탄성중합체성 중합체 결합체에 분산된 합금 조성물을 포함한다. 예시적인 탄성중합체성 중합체 결합체에는 폴리올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌 단량체로부터 제조되는 것; 플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 제조되는 것; 퍼플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌 단량체로부터 제조되는 것; 퍼플루오르화 폴리(알킬 비닐 에테르); 퍼플루오르화 폴리(알콕시 비닐 에테르); 또는 그 조합이 포함된다. 탄성중합체성 중합체 결합체의 구체 예에는 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌의 삼원공중합체와; 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가 포함된다. 구매가능한 플루오르화 탄성중합체는 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온, 엘엘씨(Dyneon, LLC)로부터 상표명 "FC-2178", "FC-2179", 및 "BRE-7131X"로 판매되는 것을 포함한다.

[0078] 몇몇 애노드에서, 탄성중합체성 결합체는 가교결합된다. 가교결합은 중합체의 기계적 특성을 향상시킬 수 있으며, 합금 조성물과, 존재할 수도 있는 임의의 전기 전도성 희석제 사이의 접촉을 향상시킬 수 있다.

[0079] 다른 애노드에서, 결합체는 2005년 9월 1일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/218,448호에 기재된 지방족 또는 지환족 폴리이미드와 같은 폴리이미드이다. 그러한 폴리이미드 결합체는 하기 화학식 II의 반복 단위를 갖는다:

화학식 II



[0080]

[0081]

여기서, R¹은 지방족 또는 지환족이며; R²는 방향족, 지방족 또는 지환족이다.

[0082]

지방족 또는 지환족 폴리이미드 결합체는, 예를 들어 폴리아믹산의 형성을 위한 지방족 또는 지환족 폴리엔하이드라이드(polyanhydride) (예를 들어, 다이엔하이드라이드(dianhydride))와 방향족, 지방족 또는 지환족 폴리아민 (예를 들어, 다이아민 또는 트리아민) 사이의 축합 반응, 이어서 폴리이미드의 형성을 위한 화학적 또는 열적 환화를 사용하여 형성시킬 수 있다. 또한, 폴리이미드 결합체는 방향족 폴리엔하이드라이드 (예를 들어, 방향족 다이엔하이드라이드)를 부가적으로 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 형성시키거나, 방향족 폴리엔하이드라이드 (예를 들어, 방향족 다이엔하이드라이드) 및 지방족 또는 지환족 폴리엔하이드라이드 (예를 들어, 지방족 또는 지환족 다이엔하이드라이드)로부터 유도되는 공중합체를 포함하는 반응 혼합물로부터 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 중 약 10 내지 약 90 퍼센트의 이미드기는 지방족 또는 지환족 부분에 결합될 수도 있으며, 약 90 내지 약 10 퍼센트의 이미드기는 방향족 부분에 결합될 수도 있다. 대표적인 방향족 폴리엔하이드라이드는 예를 들어 미국 특허 제5,504,128호 (미즈타니(Mizutani) 등)에 기재되어 있다.

[0083]

전기 전도성 회석제는 애노드 중 합금 조성물과 혼합될 수 있다. 예시적인 전기 전도성 회석제는 탄소, 금속, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 규화물 및 금속 붕화물을 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다. 몇몇 애노드에서, 전기 전도성 회석제는 카본 블랙, 예를 들어 벨기에 소재의 엠엠엠 카본(MMM Carbon)으로부터 상표명 "수퍼(SUPER) P" 및 "수퍼 S"로, 또는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Co.)로부터 상표명 "샤윈간 블랙(SHAWINIGAN BLACK)"으로 구매가능한 것; 아세틸렌 블랙; 퍼니스 블랙(furnace black); 램프 블랙(lamp black); 흑연; 탄소 섬유; 또는 그 조합이 포함된다.

[0084]

애노드는 합금 조성물과 전기 전도성 회석제가 탄성중합체성 중합체 결합체에 점착하는 것을 촉진하는 점착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 점착 촉진제와 탄성중합체성 중합체 결합체의 조합은 리튬화 및 탈리튬화의 반복된 사이클 동안 합금 조성물에서 일어날 수도 있는 부피 변화를 적어도 부분적으로 조정(accommodate)한다. 점착 촉진제는 결합체의 일부분 (예를 들어, 작용기의 형태)일 수 있거나, 합금 조성물, 전기 전도성 회석제 또는 그 조합 상의 코팅의 형태일 수 있다. 점착 촉진제의 예는 미국 특허 출원 제2003/0058240호에 기재된 바와 같이 실란, 티타네이트 및 포스포네이트를 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0085]

애노드는 배터리 조립 공정 이전에 또는 상기 공정 동안 부분적으로 리튬화될 수 있다. 리튬을 애노드에 첨가하는 것은 방전 동안 배터리에 의해 전달되는 에너지를 증가시킬 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 애노드는 리튬 분말, 합금 조성물, 및 전도성 회석제를 중합체 결합체의 용액에 분산시킴으로써 부분적으로 리튬화된다. 이 분산물은 코팅되고, 모든 용매의 제거를 위하여 건조되고, 전극의 형성을 위하여 경화될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 리튬 호일 또는 리튬 금속 분말은 이전에 경화된 전극의 표면에 첨가될 수 있다. 리튬 금속 분말의 경우, 이 분말은 1) 분말을 전극의 표면 상으로 직접 흡입함으로써 또는 2) 리튬 금속 분말을 비반응성인 휘발성 용매에 분산시키고, 이어서 전극 표면 상으로 리튬 분산물을 고르게 코팅하고 용매를 증발 제거함으로써 분배할 수 있다. 이어서, 리튬 호일 또는 리튬 금속 분말은 캘린더링(calendering) 공정에 의해 전극에 부착시킬 수 있다. 리튬을 포함하는 애노드는 리튬을 애노드의 다른 성분들과 반응시키기 위하여 배터리 조립 전에 가열할 수 있지만, 그러한 애노드는 전형적으로 가열 없이 배터리로 조립된다. 배터리 조립 공정 동안, 리튬은 전해질이 첨가될 때 애노드 코팅의 다른 성분들과 반응할 수 있다.

[0086]

임의의 적합한 전해질이 리튬 이온 배터리에 포함될 수 있다. 전해질은 고체 또는 액체의 형태일 수 있다. 예시적인 고체 전해질에는 중합체성 전해질, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 불소 함유 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 또는 그 조합이 포함된다. 예시적인 액체 전해질에는 에틸렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 감마-부티로락톤, 테트라하이드로푸란, 1,2-다이메톡시에탄, 다이옥솔란, 4-플루오로-1,3-다이옥솔란-2-온, 또는 그 조합이 포함된다. 전해질은 리튬 전해질 염, 예를 들어 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiN(SO₂CF₃)₂ 및 LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ 등을 포함한다.

[0087] 전해질은 충전 동안 캐소드에서 산화되게 되고, 애노드로 이동하여 거기서 환원되어 미산화된 (또는 덜 산화된) 셔틀 화학종을 재형성하고, 캐소드로 다시 이동할 수 있는 전기화학적 가역성 물질인 레독스 셔틀(redox shuttle) 분자를 포함할 수 있다. 예시적인 레독스 셔틀 분자에는 미국 특허 제5,709,968호 (시미즈(Shimizu)), 미국 특허 제5,763,119호 (아다치(Adachi)), 미국 특허 제5,536, 599호 (알람기르(Alamgir) 등), 미국 특허 제5,858,573호 (아브라함(Abraham) 등), 미국 특허 제5,882,812호 (비스코(Visco) 등), 미국 특허 제6,004,698호 (리처드슨(Richardson) 등), 미국 특허 제6,045,952호 (케르(Kerr) 등), 및 미국 특허 제6,387,571 B1호 (레인(Lain) 등); PCT 공개 공보 WO 01/29920 A1호 (리차드슨 등); 및 2005년 5월 17일자로 출원된 미국 특허 출원 원 제11/130850호(단 (Dahn) 등) 및 2005년 5월 17일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/130849호(단 등); 2006년 2월 17일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/743,314호 (단 등); 및 미국 특허 공개 제2005-0221196A1호에 기재된 것들을 포함한다.

[0088] 리튬 이온 배터리에서 사용하는 것으로 공지된 임의의 적합한 캐소드가 이용될 수 있다. 몇몇 예시적인 캐소드는 리튬 전이 금속 산화물, 예를 들어 리튬 코발트 이산화물, 리튬 니켈 이산화물, 및 리튬 망간 이산화물을 포함한다. 다른 예시적인 캐소드는 미국 특허 제6,680,145 B2호 (오브로바크(Obrovac) 등)에 개시되어 있으며, 리튬 함유 그래인과 조합된 전이 금속 그래인을 포함한다. 적합한 전이 금속 그래인은, 예를 들어 철, 코발트, 크로뮴, 니켈, 바나듐, 망간, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀 또는 그 조합을 포함하며, 그래인 크기는 약 50 나노미터 이하이다. 적합한 리튬 함유 그래인은 산화리튬, 황화리튬, 리튬 할로겐화물(예를 들어, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 또는 플루오르화물), 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있다. 이들 입자는 단독으로, 또는 리튬 코발트 이산화물과 같은 리튬-전이 금속 산화물 물질과 조합되어 사용될 수 있다.

[0089] 고체 전해질을 포함하는 몇몇 리튬 이온 배터리에서, 캐소드는 LiV_3O_8 또는 LiV_2O_5 를 포함할 수 있다. 액체 전해질을 포함하는 다른 리튬 이온 배터리에서, 캐소드는 LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , 또는 LiNiO_2 를 포함할 수 있다.

[0090] 리튬 이온 배터리는 다양한 응용예에서 전원 공급 장치(power supply)로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리는 전자 장치, 예를 들어 컴퓨터 및 다양한 핸드헬드 장치, 자동차, 전동 공구, 사진 장비, 및 통신 장치를 위한 전원 공급 장치에 사용될 수 있다. 다수의 리튬 이온 배터리는 배터리 팩을 제공하기 위하여 조합될 수 있다.

실시예

[0091] 알루미늄, 규소, 철, 티타늄, 지르코늄, 주석 및 코발트는 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르 또는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치(Aldrich)로부터 획득하였다. 인듐은 미국 뉴욕주 유티카 소재의 인듐 코포레이션 오브 아메리카(Indium Corporation of America)로부터 획득하였다. 이들 물질의 순도는 적어도 99.8 중량%였다. 99.0 중량%의 최소 회토류 함량을 갖는, 미슈메탈(MM)로서도 공지된 회토류 원소들의 혼합물도 알파 아에사르로부터 획득하였으며, 이는 (대략적으로) 50 중량%의 세륨, 18 중량%의 네오디뮴, 6 중량%의 프라세오디뮴, 22 중량%의 란탄, 및 4 중량%의 기타 회토류 원소를 포함한다.

[0092] 합금 조성물을 전극으로 형성시키고, 리튬 금속 상대 전극을 사용하여 전기화학적 전지에서 특성화하였다.

[0093] 실시예 1: $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$

[0094] 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$ 은 규소 칩(silicon chip) 17.606 g, 알루미늄 샷(shot) 3.947 g, 철 덩어리(lump) 4.668 g, 티타늄 스펀지 0.500 g, 주석 샷 7.441 g, 인듐 1.200 g 및 미슈메탈 청크(chunk) 14.639 g을 혼합함으로써 제조하였다. 혼합물은 미국 매사추세츠주 에어 소재의 어드밴스드 배큘럼 시스템즈(Advanced Vacuum Systems)로부터의 아르곤 충전 아크로(arc furnace)에서 탄소 하스(carbon hearth) 상에서 함께 용융시켰다. 생성된 잉곳은 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_6\text{InMm}$ 의 조성을 가졌으며, 모든 방향으로 약 1 cm의 치수를 갖는 조각들로 분쇄시켰다.

[0095] 이어서 잉곳을 0.35 mm 오리피스를 갖는 원통형 석영 유리 도가니 (16 mm 내경 및 140 mm 길이)를 갖는 진공 챔버를 포함하는 용융 방사용 장치(회전 냉각 휠 위에 위치됨)에서 용융 방사에 의해 추가로 가공하였다. 회전 냉각 휠 (10 mm의 두께 및 203 mm의 직경)은 미국 인디애나주 프랭클린 소재의 네펀러스 프로덕츠, 인크.(Nonferrous Products, Inc.)로부터 구매가능한 구리 합금 (Ni-Si-Cr-Cu C18000 합금, 0.45 중량%의 크로뮴, 2.4 중량%의 니켈, 0.6 중량%의 규소, 잔부는 구리임)으로부터 제작하였다. 가공 이전에, 냉각 휠의

에지 표면은 러빙(rubbing) 화합물 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠(3M)로부터 상표명 임페리얼 마이크로피니싱(IMPERIAL MICROFINISHING)으로 구매가능함)을 사용하여 폴리싱하고(polished), 이어서 광유로 와이핑하여(wiped) 박막이 남겨지게 하였다.

[0096] 15 g의 잉곳을 도가니 내에 둔 후, 용융 방사용 장치를 10.7 Pa(80 mT(밀리토르))로 배기시키고(evacuated), 이어서 헬륨 가스로 26.7 kPa(200 T)로 충전시켰다. 잉곳을 고주파 유도를 사용하여 용융시켰다. 온도가 1300℃에 도달했을 때, 53.3 kPa(400 T)의 헬륨 압력을 용융된 물질의 표면에 적용하고, 샘플을 노즐을 통하여 (526.8 rad/s (5031 rpm (revolutions per minute)))로 회전하는 냉각 휠 상으로 압출시켰다. 폭이 1 mm이고 두께가 10 마이크로미터인 리본형 스트립을 형성시켰다.

[0097] 도 1은 구리 타겟 (K α 1, K α 2 선)을 갖춘 지멘스(Siemens) D500 x-선 회절분석기(diffractometer)를 이용하여 획득한 생성된 용융 방사 리본형 샘플의 x-선 회절 (XRD) 패턴을 도시한다. XRD 패턴은 합금이 비결정상 및 나노결정상을 포함함을 나타내고 있다. 넓은 험프(hump)는 비결정상 물질을 나타내는 것이고, 개개의 피크는 나노결정성 물질을 나타내는 폭을 갖는 것이다. XRD 패턴은 규소 원소, 주석 원소, 인듐 원소, 또는 주석과 인듐의 이원 금속간 화합물과 관련된 예리한 피크가 없다.

[0098] 2개의 10 mm 직경의 탄화텅스텐 볼 및 10개의 3 mm 직경의 탄화텅스텐 볼을 포함하는 40 ml의 탄화텅스텐 밀링 용기에 하기 성분들을 첨가하였다: 1.6 g의 상기 리본, 240 mg의 탄소 (벨기에 소재의 엠엠엠 카본으로부터 상표명 수퍼 P로 구매가능함), 0.8 g의 폴리이미드 코팅 용액 (N-메틸-2-피롤리딘은 중 20 중량% 용액으로서 미국 뉴저지주 팔린 치스퀘이크 로드 소재의 에이치디 마이크로시스템스(HD Microsystems)로부터 상표명 파이랄린(PYRALIN) PI2555로 구매가능함), 및 4.2 g의 N-메틸-2-피롤리딘 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치로부터 구매가능함). 밀링 용기를 유성 밀(planetary mill) (펠버리세트(PULVERISETTE) 7, 독일 이돈-오베르슈타인 소재의 프릿슈 게엠베하(Fritsch GmbH)로부터 입수가가능함) 내에 두고, 내용물을 "3"의 설정치에서 1시간 동안 밀링하였다.

[0099] 밀링 후, 혼합물을 노치 형성된 코팅 바아(notched coating bar)로 옮기고, 폭이 25 mm이고 두께가 125 마이크로미터인 스트립으로서 15 마이크로미터 두께의 구리 호일 상으로 코팅하였다. 스트립을 진공 조건 하에 150℃에서 2.5시간 동안 경화시켜 전극을 형성하였다. 이어서, 이 전극을 사용하여 2325개의 동전형 전지를 제작하였는데, 이 동전형 전지는 300 마이크로미터 두께의 금속 리튬 호일 상대/기준 전극, 2개의 층의 평평한 시트형 폴리프로필렌 막 분리기 (미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 셀가드 인크.(CELGARD Inc.)로부터의 셀가드(CELGARD) 2400), 및 전해질로서 에틸렌 카르보네이트와 다이에틸 카르보네이트의 1:2 혼합물 중 1 M LiPF₆을 갖는다. 2325개의 동전형 전지 하드웨어가 문헌[A. M. Wilson and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 142, 326-332 (1995)]에 기재되어 있다.

[0100] 전지 시험기 (마코르 인크.(Maccor Inc.), 미국 오클라호마주 톨사 소재)를 사용하여 100 mA/g(500 μ A)의 일정 전류에서 금속 Li/Li 이온 기준 전극에 대하여 0.9 V와, 금속 Li/Li 이온 기준 전극에 대하여 5 mV 사이에서 전기화학적 전지를 사이클링하였다. 후속 충전 사이클 전에 전류를 보다 낮은 전압 컷오프(cutoff)에서 10 mA/g (50 μ A)로 완화시켰다. 전압 대 용량의 곡선이 도 2에 도시되어 있다. 가역적 비용량은 900 mAh/g였다.

[0101] 실시예 2: Si₆₀Al₁₄Fe₈TiIn₃Sn₄(MM)₁₀

[0102] 실시예 1과 유사한 절차를 사용하여 규소 칩 17.634 g, 알루미늄 숏 3.953 g, 철 림프 4.675 g, 티타늄 스펀지 0.501 g, 주석 숏 4.969 g, 인듐 3.605 g 및 미슈메탈 14.663 g을 혼합함으로써 합금 조성물 Si₆₀Al₁₄Fe₈TiIn₃Sn₄(MM)₁₀을 제조하였다. 생성된 용융 방사된 리본은 유동 아르곤 하에서 200℃에서 2시간 동안 가열함으로써 어닐링시켰다. 도3은 XRD 패턴을 도시한다.

[0103] 생성된 합금 조성물은 실시예 1에 설명한 바와 같이 전기화학적 전지에서 시험하였다. 전기화학적 전지는 실시예 1에 설명된 절차를 사용하여 제조하였다. 이 물질의 전극 대 용량 곡선이 도 4에 도시되어 있다. 가역적 비용량은 950 mAh/g였다.

[0104] 실시예 3: Si₅₉Al₁₆Fe₈In₁Sn₆(MM)₁₀

[0105] 실시예 1과 유사한 절차를 사용하여 알루미늄 9.062 g, 규소 34.785 g, 철 9.379 g, 인듐 2.410 g, 주석 14.949 g 및 미슈메탈 29.414 g 미슈메탈을 혼합함으로써 합금 조성물 Si₅₉Al₁₆Fe₈In₁Sn₆(MM)₁₀을 제조하였다. 용융 방사는 1350℃에서 수행하였다.

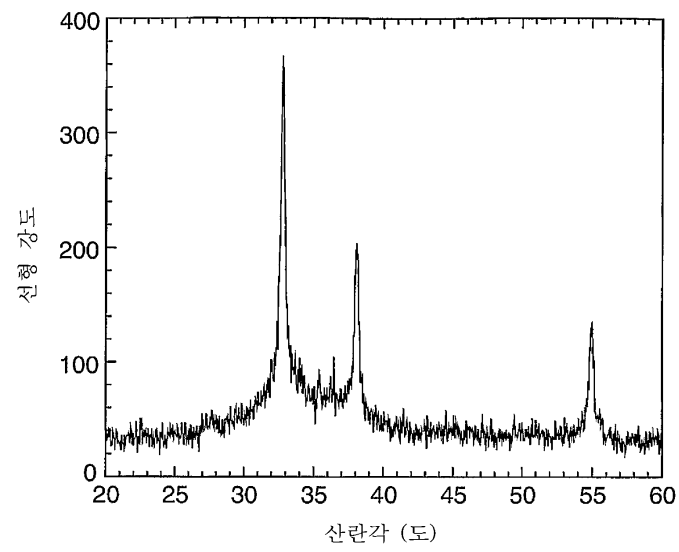
- [0106] 용융 방사된 리본 10g을 2 시간 동안 200℃에서 아르곤 유동 하에 관상로 내에서 어닐링시켰다. 생성된 합금 조성물의 XRD 패턴은 도 5에 도시되어 있다.
- [0107] 2개의 10 mm 직경의 탄화물 볼 및 10개의 3 mm 직경의 탄화텅스텐 볼을 포함하는 40 ml의 탄화텅스텐 밀링 용기에 하기 성분들을 첨가하였다: 1.70 g의 상기 용융 방사된 리본, 100 mg의 수퍼 P 탄소 (벨기에 소재의 엠엠엠 카본으로부터 입수가가능함), 1.0 g의 폴리이미드 코팅 용액 (N-메틸-2-피롤리디논 중 20 중량% 용액으로서 미국 뉴저지주 팔린 치즈레이크 로드 소재의 에이치디 마이크로시스템스(HD Microsystems)로부터 상표명 파이랄린 PI2555로 구매가능함), 및 5.2 g의 N-메틸-2-피롤리디논 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치로부터 구매가능함). 밀링 용기를 유성 밀 (필버리세트 7, 독일 이돈-오베르슈타인 소재의 프릿슈 게임베하로부터 구매가능함) 내에 두고, 내용물을 "4"의 설정치에서 1시간 동안 밀링하였다.
- [0108] 밀링 후, 용액을 노치 코팅 바아(bar)로 옮기고, 두께가 15 마이크로미터인 구리 호일 상에 코팅하였다. 코팅된 스트립은 폭이 25 mm이고 두께가 125 마이크로미터였다. 코팅을 150 ℃에서 진공 하에 2.5 시간 동안 경화시켰다. 전기화학적 전지를 실시예 1에 설명된 바와 같이 제조하였다. 전압 대 용량의 곡선이 도 6에 도시되어 있다. 가역적 비용량은 750 mAh/g였다.
- [0109] 실시예 4
- [0110] 리튬 금속 분말은, 개개의 입자들의 최대 치수가 약 150 마이크로미터가 될 때까지 먼도날을 이용하여 150 마이크로미터 두께의 리튬 호일을 반복적으로 초핑(chopping)함으로써 제조하였다. 0.80 mg의 리튬 분말을 5.84 mg의 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$ 을 포함하는 실시예 1에 설명된 경화된 전극으로부터 절단된 조각 상으로 흩뿌렸다. 이어서, 이 전극을 폴리에틸렌 필름의 2개의 조각들 중간에 두고, 핸드 롤러로 캘린더링하였다. 생성된 전극을 실시예 1에 설명한 바와 같이 리튬 상대 전극에 대하여 전기화학적 전지 내로 조립하였다. 전지 시험기 (마코르 인크., 미국 오클라호마주 톨사 소재)를 사용하여 100 mA/g의 일정 전류에서 금속 Li/Li^+ 기준 전극에 대하여 0.9 V와, 금속 Li/Li 이온 기준 전극에 대하여 5 mV 사이에서 이 전지를 사이클링하였다. 전압 대 용량의 곡선이 도 7에 도시되어 있다. 가역적 비용량은 650 mAh/g였다.

도면의 간단한 설명

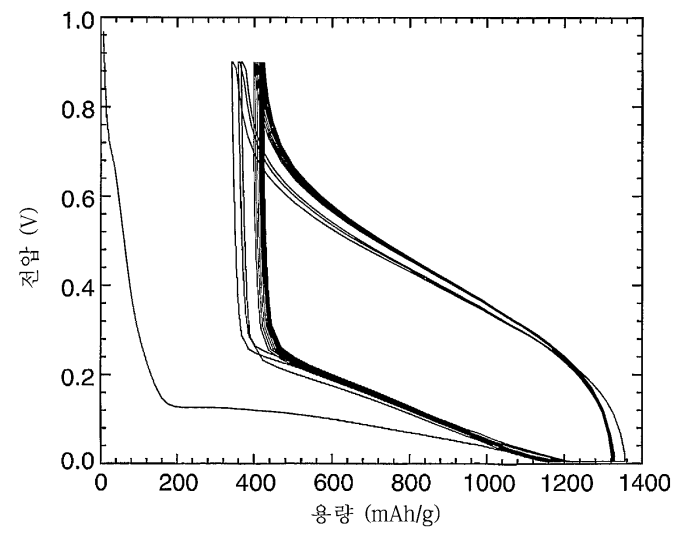
- [0027] 본 발명은 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 첨부 도면과 관련하여 고려하면 보다 완전하게 이해될 수 있다.
- [0028] 도 1은 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$ (여기서, MM은 미슈메탈(mischmetal)을 말함)의 x-선 회절 패턴.
- [0029] 도 2는 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$ 을 포함하는 전극을 갖는 전기화학적 전지의 전압 대 용량의 도면.
- [0030] 도 3은 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiIn}_3\text{Sn}_4(\text{MM})_{10}$ 의 x-선 회절 패턴.
- [0031] 도 4는 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiIn}_3\text{Sn}_4(\text{MM})_{10}$ 을 포함하는 전극을 갖는 전기화학적 전지의 전압 대 용량 도면.
- [0032] 도 5는 합금 조성물 $\text{Si}_{59}\text{Al}_{16}\text{Fe}_8\text{InSn}_6(\text{MM})_{10}$ 의 x-선 회절 패턴.
- [0033] 도 6은 합금 조성물 $\text{Si}_{59}\text{Al}_{16}\text{Fe}_8\text{InSn}_6(\text{MM})_{10}$ 을 포함하는 전극을 갖는 전기화학적 전지의 전압 대 용량 도면.
- [0034] 도 7은 리튬 분말 및 합금 조성물 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiInSn}_6(\text{MM})_{10}$ 을 포함하는 전극을 갖는 전기화학적 전지의 전압 대 용량 도면.
- [0035] 본 발명은 다양한 변형 및 대안적인 형태로 용이하게 개조될 수 있으며, 그의 구체예가 도면에 예로서 예시되었고 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명을 설명되는 특정 실시 형태에 한정시키고자 하는 것은 아님을 이해하여야 한다. 그와는 반대로, 본 발명의 정신 및 범주 이내인 모든 변형, 등가물 및 대안을 포함하고자 한다.

도면

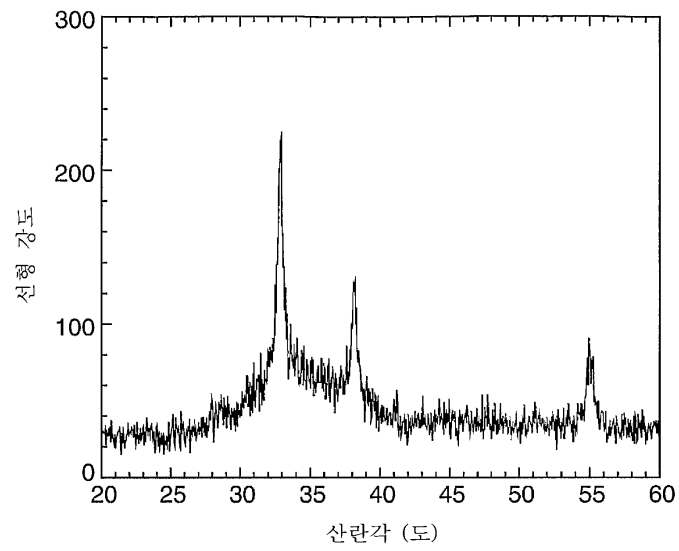
도면1



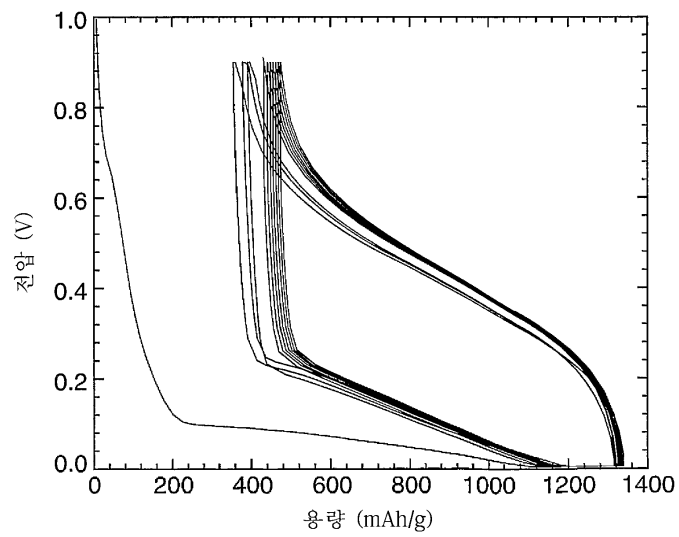
도면2



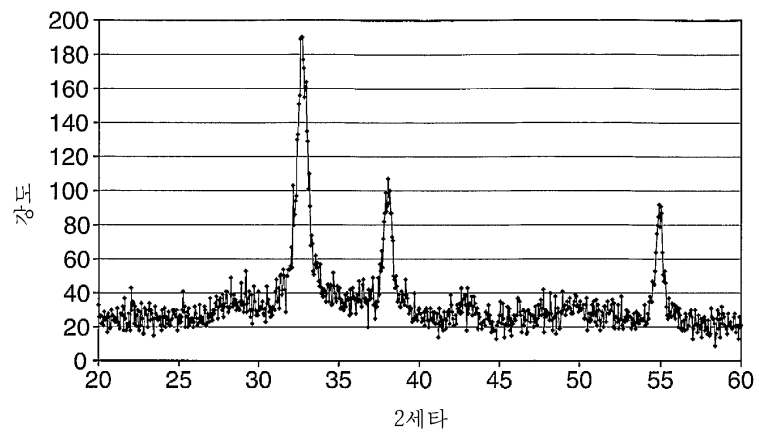
도면3



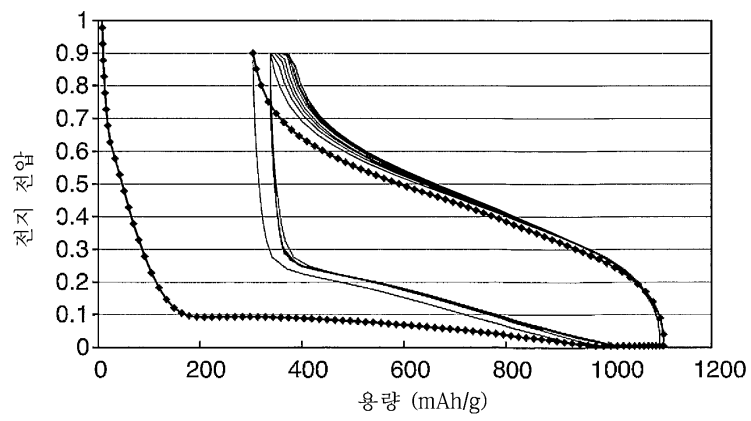
도면4



도면5



도면6



도면7

