

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0057421
(43) 공개일자 2024년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0459 (2013.01)
H01M 4/0402 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7010132
(22) 출원일자(국제) 2022년09월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/044096
(87) 국제공개번호 WO 2023/049102
국제공개일자 2023년03월30일
(30) 우선권주장
63/246,937 2021년09월22일 미국(US)

(71) 출원인
알베마를 코포레이션
미국 28209-4615 노스 캐롤라이나주 샬럿 콩그레스 스트리트 4250 스위트 900
(72) 발명자
한체 마크
사망
천 와이 엠
미국 85086 애리조나주 앤섬 노스 메스너 웨이 40024
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

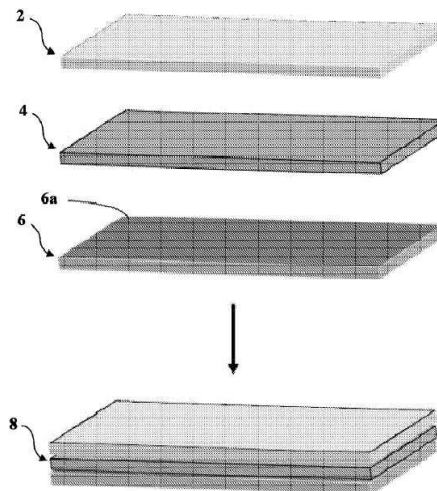
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리 애노드의 사전 리튬화

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온 배터리용 애노드 재료를 사전 리튬화하는 공정을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

하오 샤오광

미국 94538 캘리포니아주 프리몬트 베토벤 씨엠엔
1150 유닛 303

왕 이카이

미국 28054 노스 캐롤라이나주 개스토니아 웨일 우
드 로드 1529

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 재료의 사전 리튬화 공정으로서, 전기화학 셀에서 애노드 재료와 기판 재료의 기판 표면(패턴화된 리튬을 함유하는 기판 표면)을 접촉시켜 사전 리튬화된 애노드 재료를 형성하는 단계를 포함하는, 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 애노드 재료는 흑연, 하나 이상의 실리콘 재료, 또는 흑연과 하나 이상의 실리콘 재료의 블렌드인, 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 패턴화된 리튬을 함유하는 기판 표면은 다음 단계에 의해 제조되는, 공정:

보호 재료, 리튬 함유 포일, 및 기판 재료로부터 적층 시트를 형성하는 단계, 여기서 보호 재료는 리튬 함유 포일의 한쪽 면과 접촉하고, 기판 재료의 기판 표면은 리튬 함유 포일의 다른 쪽 면과 접촉하고,

패터닝 장치에 적층 시트를 배치하고, 적층 시트를 패터닝 장치에 의해 패터닝하고, 성형된 적층 시트를 형성하고, 패터닝 장치로부터 성형된 적층 시트를 제거하는 단계; 그리고

기판 재료의 기판 표면으로부터 보호 재료 및 리튬 함유 포일을 제거하여, 패턴화된 리튬을 함유하는 기판 표면을 포함하는 기판 재료를 얻는 단계.

청구항 4

제3항에 있어서, 리튬 함유 포일은 리튬 금속 포일인, 공정.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 리튬 함유 포일은 약 30 μm 내지 약 200 μm 의 두께를 갖는, 공정.

청구항 6

제3항에 있어서, 적층 시트의 형성은 진공하에서 또는 불활성 분위기에서 수행되는, 공정.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 패터닝 장치는 도트 매트릭스 패턴을 제공하는, 공정.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 보호 재료는 플라스틱 필름인, 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 플라스틱 필름은 폴리에틸렌 필름 또는 폴리프로필렌 필름인, 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 기판 재료는 금속 포일인, 공정.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 기판 재료는 구리 포일인, 공정.

청구항 12

애노드 재료를 사전 리튬화하는 공정으로서, 다음 단계를 포함하는 공정:

보호 재료, 리튬 함유 포일, 및 기판 재료로부터 적층 시트를 형성하는 단계, 여기서 보호 재료는 리튬 함유 포일의 한쪽 면과 접촉하고, 기판 재료의 기판 표면은 리튬 함유 포일의 다른 쪽 면과 접촉하고;

패터닝 장치에 적층 시트를 배치하고, 적층 시트를 패터닝 장치에 의해 패터닝하고, 패터닝 장치로부터 적층 시트를 제거하는 단계;

기판 재료의 기판 표면으로부터 보호 재료 및 리튬 함유 포일을 제거하여, 패터닝된 리튬을 함유하는 기판 표면을 포함하는 기판 재료를 얻는 단계; 그리고

전기화학 셀에서 애노드 재료와 기판 재료의 기판 표면(패터닝된 리튬을 함유하는 기판 표면)을 접촉시켜 사전 리튬화된 애노드 재료를 형성하는 단계.

청구항 13

제12항에 있어서, 리튬 함유 포일은 리튬 금속 포일인, 공정.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 리튬 함유 포일은 약 30 μm 내지 약 200 μm 의 두께를 갖는, 공정.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 적층 시트의 형성은 진공하에서 또는 불활성 분위기에서 수행되는, 공정.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 패터닝 장치가 도트 매트릭스 패턴을 제공하는, 공정.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 보호 재료는 플라스틱 필름인, 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, 플라스틱 필름은 폴리에틸렌 필름 또는 폴리프로필렌 필름인, 공정.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 애노드 재료는 흑연, 하나 이상의 실리콘 재료, 또는 흑연과 하나 이상의 실리콘 재료의 블렌드인, 공정.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 기판 재료는 금속 포일인, 공정.

청구항 21

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 기판 재료는 구리 포일인, 공정.

청구항 22

애노드를 갖는 리튬 배터리를 조립하는 공정으로서, 애노드의 적어도 일부가 제1항 내지 제2항 또는 제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에서와 같이 형성된 사전 리튬화된 애노드 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 23

애노드를 갖는 리튬 배터리로서, 애노드의 적어도 일부가 제1항 내지 제2항 또는 제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에서와 같이 형성된 사전 리튬화된 애노드 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 배터리용 애노드 재료를 사전 리튬화하는 새로운 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 다양한 가전 제품에 사용되며 전기 자동차에 사용되는 경우가 점차 늘어나고 있다. 연구원과 개발자는 이러한 응용 분야를 위해 리튬 이온 배터리의 성능을 향상시키는 데 중점을 두고 있다. 일부 애노드 재료의 문제점은 배터리 사이클링, 특히 1차 충전/방전 사이클 중 리튬 손실인데, 이 경우 리튬 손실은 일반적으로 되돌릴 수 없으며 때로는 리튬 손실이 상대적으로 크다. 흑연, 실리콘 재료, 흑연과 실리콘 재료의 블렌드는 리튬 이온 배터리의 애노드 재료로 자주 사용된다.

[0003] 고체 전해질 계면층(SEI) 형성 시 리튬 이온의 소모로 인해 1차 사이클에서 비가역적인 리튬 손실이 발생할 수 있다. 이 경로를 통한 리튬 손실을 최소화하기 위해 애노드를 종종 사전 리튬화시키는데; 여러 가지 기술이 개발되었다. 사전 리튬화된 애노드는 리튬 이온과 탄소 또는 실리콘 기반 애노드 재료의 합금 반응 또는 인터칼레이션에 의해 형성될 수 있다. “직접 접촉” 또는 “내부 단락” 방법으로 지칭되는 또 다른 사전 리튬화 방법은 전자를 방출하여 리튬 금속을 이온화시키는 전해질 용액의 존재 하에 리튬 금속을 애노드와 직접 접촉시키는 단계를 포함하며; 리튬 금속 공급원으로는 리튬 포일이나 리튬 분말이 자주 사용된다.

[0004] 직접 접촉식의 사전 리튬화 방법에서, 리튬 포일과 리튬 금속 분말 모두 리튬 공급원으로서 단점이 있다. 얇은($20\mu\text{m}$ 이하) 리튬 포일은 애노드 표면을 균일하게 덮을 수 있지만 깨지기 쉽고 가격이 비싸다. 애노드에 과부하가 걸리는 것을 방지하려면 두꺼운 리튬 포일($50\mu\text{m}$ 이상)을 스트립으로 절단해야 하지만, 이는 애노드 표면을 균일하게 덮을 수 없다. 리튬 금속 분말은 애노드 표면을 균일하게 덮을 수 있으나, 리튬 금속 분말의 보호층을 깨뜨리는 데 필요한 압력이 증가하면 애노드가 손상될 수 있으며, 리튬 금속 분말의 표면적이 넓어 전해질과의 반응 속도가 빨라져 전기화학 셀의 온도가 증가할 수 있다.

[0005] 따라서, 1차 충전/방전 사이클 동안 리튬의 비가역적 손실을 최소화하거나 없애는, 리튬 이온 배터리용 애노드의 사전 리튬화를 위한 새롭고 개선된 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0006] 발명의 요약

[0007] 본 발명은 애노드 재료의 사전 리튬화 방법을 제공한다. 본원에 기술된 공정의 장점은 애노드 재료에 대한 리튬 로딩을 제어할 수 있다는 점이다. 본 발명에 의해 제공되는 또 다른 이점은 두꺼운 리튬 포일($50\mu\text{m}$ 이상)에서 일반적으로 발생하는 단점을 발생시키지 않고 이러한 포일을 사용할 수 있다는 것이다.

[0008] 본 발명의 실시형태는 애노드 재료를 사전 리튬화하는 방법이다. 이러한 공정은 전기화학 셀에서 애노드 재료와 기관 재료의 기관 표면(패턴화된 리튬을 함유하는 기관 표면)을 접촉시켜 사전 리튬화된 애노드 재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시형태는 패턴화된 리튬을 함유하는 기관 표면을 제조하는 방법이다. 이러한 공정은 다음 단계를 포함한다:

[0010] 보호 재료, 리튬 함유 포일, 및 기관 재료로부터 적층 시트를 형성하는 단계, 여기서 보호 재료는 리튬 함유 포일의 한쪽 면과 접촉하고, 기관 재료의 기관 표면은 리튬 함유 포일의 다른 쪽 면과 접촉하고,

[0011] 패터닝 장치에 적층 시트를 배치하고, 적층 시트를 패터닝 장치에 의해 패터닝하고, 패터닝 장치로부터 적층 시트를 제거하는 단계; 그리고

[0012] 기관 재료의 기관 표면으로부터 보호 재료 및 리튬 함유 포일을 제거하여, 패턴화된 리튬을 함유하는 기관 표면을 포함하는 기관 재료를 얻는 단계.

[0013] 본 발명의 다른 실시형태는 애노드 재료를 사전 리튬화하는 공정으로서, 이 공정은 패턴화된 리튬을 함유하는 기관 표면을 포함하는 기관 재료를 제조하는 단계, 및 전기화학 셀에서 애노드 재료와 기관 재료의 기관 표면(기관 표면은 패턴화된 리튬을 함유)을 접촉시켜 사전 리튬화된 애노드 재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 이들 및 기타 실시예와 특징은 이어지는 설명, 도면 및 첨부된 청구범위로부터 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도면의 간단한 설명

도 1은 보호층, 리튬 함유 포일, 기관 재료 및 이들로부터 형성된 적층 시트를 도시한다.

도 2는 동일한 다이를 사용한 두 가지 서로 다른 패터닝 압력에서 구리 포일 상에서의 Li 높이가 서로 다른 것을 보여주는 공초점 현미경의 두 가지 거짓-염영 현미경 사진(false-shading micrographs)을 보여준다.

도 3A는 그 위에 패터닝된 리튬을 갖는 구리 포일 기관의 사진이고; 도 3B는 애노드 재료의 사전 리튬화 후 동일한 구리 포일 기관의 사진이다.

도면은 본 발명의 특정 양상의 실시형태들을 예시하며, 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 발명의 보다 상세한 설명

[0017] 패터닝된 리튬을 함유하는 기관 표면을 포함하는 기관 재료를 제조하기 위해, 첫 번째 단계는 일반적으로 보호 재료, 리튬 함유 포일 및 기관 재료로부터 적층 시트를 형성하는 것이다. 적층 시트에서, 보호 재료는 리튬 함유 포일의 한쪽 면과 접촉하고, 기관 재료는 리튬 함유 포일의 다른 면과 접촉한다. 적층 시트에서 리튬 함유 포일은 보호 재료와 기관 재료 사이의 중간층이다. 이는 도 1에 도시되어 있는데, 이 도면은 보호층(2), 리튬 함유 포일(4), 기관 재료(6) 및 그로부터 형성된 적층 시트(8)를 보여준다. 기관 재료(6)는 기관 표면(6a)을 가지는데, 이는 리튬 함유 포일(4)과 접촉하여 기관 재료의 패터닝된 리튬을 함유하는 기관 표면을 형성한다.

[0018] 보호 재료의 목적은 리튬 함유 포일이 패터닝 장치의 표면에 접촉되는 것을 방지하는 것이며, 보호 재료는 패터닝 조건하에서 찢어지지 않는 임의의 편리한 재료일 수 있다. 일반적으로 보호재료는 폴리에틸렌 필름 또는 폴리프로필렌 필름과 같은 플라스틱 필름이다.

[0019] 적합한 리튬 함유 포일에는 LiMg 포일, LiAl 포일, LiAg 포일, LiSn 포일 및 LiZn 포일을 포함하는 리튬 금속 포일 및 리튬 합금 포일이 포함된다. 리튬 금속 포일이 흔히 선호된다.

[0020] 리튬 함유 포일은 일반적으로 약 30 μm 내지 약 200 μm , 보다 흔히 약 40 μm 내지 약 150 μm 범위의 두께를 갖는다. 동일한 패터닝 조건하에서 더 두꺼운 포일이 더 많은 양의 리튬을 전달하는 것으로 인정되기는 하지만 이 매개변수는 최적화되지 않았다.

[0021] 기관 재료는 금속 포일, 폴리에틸렌 필름 또는 폴리프로필렌 필름과 같은 플라스틱 필름을 비롯한 편리한 재료일 수 있다. 금속 포일은 바람직한 기관 재료이며 일반적으로 니켈 또는 구리와 같은 금속에서 선택된다. 바람직한 금속 포일에는 구리 포일과 니켈 포일이 포함되며; 구리 포일이 더 바람직하다.

[0022] 리튬 함유 포일은 물이 없는 상태(예를 들어, 약 1.5% 이하의 습도)에서 취급하는 것이 권장되고 선호된다. 이는 진공이나 헬륨, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기를 사용하여 수행할 수 있다. 불활성 분위기가 선호된다. 예상치 못한 양의 물이 존재할 수 있다. 적층 시트가 형성되면, 리튬 함유 포일이 보호 재료층과 기관 재료층 사이에 실질적으로 둘러싸이기 때문에 수분의 배제가 필요하지 않다.

[0023] 적층 시트를 패터닝 장치에 배치하고 이러한 장치의 패터닝 절차를 수행한다. 패터닝 장치에는 다이 프레스, 자동 스탬핑 기계, 및 롤 프레스 등이 있으며, 여기서 패턴은 롤러로부터 적층 시트로 전달된다.

[0024] 리튬을 기관 재료로 전달하기 위해 다양한 패턴을 스탬핑할 수 있다. 사용할 수 있는 패턴의 예로는 도트 매트릭스와 평행선이 있다. 일부 패턴의 밀도는 다를 수 있다. 예를 들어, 도트 매트릭스 패턴에서는 단위 면적당 도트 수를 변경할 수 있다; 평행선의 경우 패턴의 선 너비 및/또는 선 사이의 간격이 다를 수 있다. 이러한 패턴 변경은 일반적으로 각 패턴 변형에 대해 서로 다른 패터닝 요소(다이 또는 롤러)를 사용해야 한다. 패턴을 변경하는 것은 리튬 함유 포일에서 기관 재료로 전달되는 리튬의 양을 변경하는 한 가지 방법이다.

[0025] 다이와 프레스를 사용할 때 다이에 압력을 가하는 데 사용되는 프레스 유형은 특별한 의미가 없는 것으로 생각된다. 바닥 프레스를 사용할 수 있다. 패터닝 장치가 바닥 프레스의 다이인 경우, 적층 시트는 다이에 배치되고 일반적으로 약 1000psi 내지 약 3000psi(약 6.89MPa 내지 약 20.7MPa)의 압력을 가하여 스탬핑되며; 바람직하게

는 이 압력은 약 1500psi 내지 약 2500psi(약 10.3MPa 내지 약 17.2MPa)이다. 이 매개변수는 최적화되지 않았다.

- [0026] 이 공정은 성형된 적층 시트를 형성하며, 이러한 시트는 패터닝 장치에서 제거된다. 패터닝 공정은 리튬(및 합금이 사용된 경우 다른 금속(들))을 패터닝 장치의 패턴에 따라 포일에서 기판 표면으로 전달시킨다.
- [0027] 본원 전반에 걸쳐, 리튬(및 합금인 경우 기타 금속)은 기판 재료의 표면 위에 전달된다; 그러나, 현재까지의 결과가 전달된 금속(들)의 대부분이 기판 재료의 표면에 남아 있음을 나타낸다 하더라도, 전달된 금속 원자 중 일부는 기판 재료의 표면 아래에 존재할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 존재하는 경우, 전달된 금속 원자의 표면 침투 정도는 결정되지 않았다.
- [0028] 보호층 및 리튬 함유 포일을 제거하면 패턴화된 리튬을 함유하는 기판 표면을 포함하는 기판 재료가 생성된다. 리튬 함유 포일과 보호 재료로부터 기판 재료를 한 단계로 제거하는 것이 가능할 수 있으며, 여기서 보호 재료와 리튬 함유 포일이 함께 남게 되는데; 이는 전달된 리튬의 일부가 기판 재료로부터 제거될 수 있으므로 권장되지 않는다. 바람직하게는, 보호층을 리튬 함유 포일로부터 제거한 후, 리튬 함유 포일을 기판으로부터 제거한다. 패턴을 선택할 때 고려해야 할 요소는 패턴화된 기판 재료로부터 리튬 함유 포일을 제거하는 것의 용이성이다.
- [0029] 이러한 패터닝 공정에는 이점이 있다. 기판 재료로 전달되는 리튬의 양은 리튬 포일의 두께를 변경하고/하거나 패터닝 장치에 사용되는 조건을 변경하여 제어될 수 있다. 동일한 패터닝 장치는 서로 다른 양의 리튬을 기판 재료로 전달하기 위해 장치에 공급되는 적층 시트의 조성을 변경하지 않고 서로 다른 압력과 같은 서로 다른 조건에서 사용될 수 있다. 기판 재료로 전달되는 리튬의 양을 변경하는 또 다른 방법은 패터닝 조건을 변경하지 않고 두께가 다른 리튬 함유 포일을 갖는 적층 시트를 패터닝 장치에 공급하는 것이다. 리튬 함유 포일의 두께와 패터닝 장치 조건 둘 모두 서로 다른 패터닝 다이, 롤러 또는 장치를 사용할 필요 없이 더 넓은 범위의 리튬 전달량을 제공하도록 변경될 수 있다.
- [0030] 전달될 수 있는 서로 다른 양의 리튬이 도 2에 도시되어 있는데, 이 도면에는 구리 포일(기판 재료) 상에 전달된 서로 다른 높이의 리튬을 보여주는 공초점 현미경으로 촬영한 2개의 거칠-음영 현미경 사진이 있다. 도 2에서, A의 기판 재료의 기판 표면(6a) 상의 리튬(10)은 약 10 μm 의 높이를 갖고; B의 기판 재료의 기판 표면(6a) 상의 리튬(10)의 높이는 약 35 μm 이다. 높이가 다르다는 것은 기판 재료의 기판 표면으로 전달된 리튬의 양이 다르다는 것을 의미한다.
- [0031] 전달되는 리튬 패턴의 높이를 제어할 수 있기 때문에, 동일한 패터닝 장치에서 동일한 패터닝 요소를 사용하여 서로 다른 양의 리튬을 기판으로 전달할 수 있으므로 더 많은 또는 더 적은 양의 리튬 전달을 위해 패터닝 요소(예: 다이 또는 롤러)를 변경할 필요가 없다. 일부 바람직한 실시형태에서, 예를 들어, 더 많은 양의 리튬은 더 높은 압력에서 동일한 다이를 사용함으로써 전달될 수 있다. 다른 실시형태에서, 다이 또는 롤러를 더 조밀한 패턴을 갖는 다이 또는 롤러, 예를 들어, 단위 면적당 더 많은 도트를 갖는 도트 매트릭스 다이로 변경함으로써 동일한 압력에서 더 많은 양의 리튬이 전달될 수 있다.
- [0032] 사전 리튬화 공정에서, 애노드 재료와 기판 재료의 기판 표면(기판 표면은 패턴화된 리튬을 함유)은 전기화학 셀에서 접촉되어, 사전 리튬화된 애노드 재료(및 적어도 부분적으로 탈리튬화된 기판 표면)를 형성한다.
- [0033] 애노드 재료는 흑연, 하나 이상의 실리콘 재료, 흑연과 하나 이상의 실리콘 재료의 블렌드, 다양한 금속 및 합금(합금은 리튬 합금일 수 있음)을 비롯하여 리튬 배터리의 형성에 사용될 수 있는 임의의 애노드 재료일 수 있다. 특히 리튬 배터리를 애노드 재료는 흑연 또는 흑연과 하나 이상의 실리콘 재료의 블렌드인 경우가 많다.
- [0034] 패턴화된 리튬을 함유하는 표면을 포함하는 기판 재료는 상기 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 기판 재료 및 그에 대한 선호도는 전술한 바와 같다.
- [0035] 패턴화된 리튬을 포함하는 기판 표면(기판 재료의 패턴화된 면)은 사전 리튬화된 애노드 재료와 접촉하게 된다. 이러한 재료는 일반적으로 접촉시킨 후 전기화학 셀에 배치된다. 접촉된 재료는 애노드 재료를 사전 리튬화하기에 충분한 시간 동안 전기화학 셀에 남아있게 된다. 사전 리튬화 공정은 패턴화된 리튬을 함유하는 기판 재료의 기판 표면을 적어도 부분적으로 탈리튬화시킨다. 실험실 규모에서, 애노드 재료를 사전 리튬화하는 데 필요한 시간은 약 30분 내지 약 60분이었다.
- [0036] 전기화학 셀용 액체 매질은 일반적으로 리튬 배터리에 사용되는 용액을 위한 액체 매질을 형성하는 하나 이상의 용매로 구성되며, 이러한 용매는 극성 및 비양성자성이며 전기화학적 사이클링에 안정하고 바람직하게는 낮은

점도를 갖는다. 이러한 용매에는 일반적으로 비고리형 탄산 에스테르, 고리형 탄산 에스테르, 에테르, 황 함유 화합물 및 붕산의 에스테르가 포함된다.

[0037] 본 발명의 실시에서 전기화학 셀용 액체 매질을 형성할 수 있는 용매에는 에틸렌 카보네이트(1,3-디옥솔란-2-온), 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디옥솔란, 디메톡시 에탄(글라임), 테트라하이드로푸란, 에틸렌 설파이트, 1,3-프로필렌 글리콜 보릭 에스테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, 및 전술한 것들 중 임의의 두 가지 이상의 혼합물이 포함된다.

[0038] 바람직한 용매에는 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 부피비로 약 20:80 내지 약 40:60, 더욱 바람직하게는 약 25:75 내지 약 35:65의 에틸렌 카보네이트:에틸 메틸 카보네이트 비율의 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트의 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0039] 본 발명의 실시에 적합한 리튬 함유 염에는 과염소산리튬, 질산리튬, 티오시안산리튬, 알루미늄산리튬, 리튬 테트라플루오로알루미늄에이트, 리튬 테트라플루오로알루미늄에이트, 리튬 테트라페닐보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 리튬 디(플루오로)(옥살라토)보레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 헥사플루오로안티모네이트, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 망가니즈 옥사이드, 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂), 리튬 니켈 옥사이드(LiNiO₂), 알킬기가 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 리튬 알킬 카보네이트, 리튬 메틸술포네이트, 리튬 트리플루오로메틸술포네이트, 리튬 펜타플루오로메틸술포네이트, 리튬 펜타플루오로페닐술포네이트, 리튬 플루오로술포네이트, 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 리튬 비스(펜타플루오로메틸술포닐)이미드, 리튬(에틸술포닐)(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 및 전술한 것들 중 임의의 두 가지 이상의 혼합물이 포함된다. 바람직한 리튬 함유 염에는 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 디(플루오로)(옥살라토)보레이트 및 리튬 비스(옥살라토)보레이트가 포함된다.

[0040] 전기화학 셀용 용액 중 리튬 함유 염의 일반적인 농도는 약 0.1M 내지 약 2.5M, 바람직하게는 약 0.5M 내지 약 2M, 보다 바람직하게는 약 0.75M 내지 약 1.75M, 더 더욱 바람직하게는 약 0.95 M 내지 약 1.5 M이다. 하나 이상의 리튬 함유 염이 리튬 함유 전해질을 형성하는 경우, 농도는 전해질 용액에 존재하는 모든 리튬 함유 염의 총 농도를 지칭한다.

[0041] 사전 리튬화 단계 이후, 접촉된 재료들은 전기화학 셀로부터 제거되고, 기관 재료는 사전 리튬화된 애노드 재료로부터 분리된다.

[0042] 도 3A는 패터닝된 구리 포일(패터닝된 리튬을 함유하는 기관 표면(6a)을 포함하는 기관 재료(6))을 보여주는데, 여기서 도트 형태의 리튬은 더 밝은 음영 영역(10)으로 보이며, 도 3B는 사전 리튬화 단계 이후의 동일한 구리 포일(기관 표면(6a)을 포함하는 기관 재료(6))을 보여주는데, 여기서 리튬(더 밝은 음영 영역)은 관찰되지 않는다.

[0043] 본 발명의 또 다른 실시형태는 애노드를 갖는 리튬 배터리를 조립하는 공정으로서, 애노드의 적어도 일부가 위에서 설명한 바와 같이 제조된 사전 리튬화된 애노드 재료로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0044] 본 발명의 또 다른 실시형태는 애노드를 갖는 리튬 배터리로서, 애노드의 적어도 일부가 위에서 설명한 바와 같이 제조된 사전 리튬화된 애노드 재료로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0045] 본 발명에 따라 제조된 사전 리튬화된 애노드 재료로 형성된 리튬 이온 배터리의 초기 쿨롱 효율은 기관 재료로 전달되는 리튬의 양을 증가시키도록 위에서 설명한 바와 같이 패터닝 공정을 변경하여 애노드 재료 내 리튬의 로딩을 증가시킴으로써 더욱 향상될 수 있다.

[0046] 다음 실시예는 예시의 목적으로 제시된 것이며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0047] 실시예 1

[0048] 리튬 함유 포일로 기관을 패터닝하는 경우, 모든 실험에서 보호층은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 필름이었고 리튬 금속 포일의 두께는 약 127 μm였으며 기관은 구리 포일이었다. 구리 포일 위에 리튬 금속 포일을 놓고, 리튬 금속 포일 위에 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 필름을 놓아 적층 시트를 형성하였다. 적층 시트의 제조는 습도 약 1%의 분위기에서 수행하였다.

[0049] 이 실시예의 실험에서, 도트 매트릭스 다이 중 하나에는 직경이 0.20mm이고 도트 사이의 간격이 0.69mm이며 약 2.25개 도트/cm²인 팁이 있었다. 다른 도트 매트릭스 다이에는 직경이 0.20mm이고 도트 사이의 간격이 0.97mm이

며 약 4.5개 도트/cm²인 팁이 있었다. 각 다이(Danly 다이 세트, Anchor Danly, 온타리오주, 캐나다)를 25톤 바닥 프레스에 장착했다. 다이가 보호층 위에 오도록 배향된 다이 세트에 적층 시트를 놓고 리튬 금속 포일이 구리 포일 내부로 들어가도록 적층 시트를 압착했다. 그런 다음 압력을 가하였으며; 4.5개 도트/cm²의 다이를 사용한 실험의 경우 가해진 압력은 2000psi(13.8MPa)였다.

[0050] 압력을 해제한 후, 적층 시트를 다이로부터 제거하고, 리튬 금속 포일로부터 보호층을 떼어낸 후, 구리 포일로부터 리튬 금속 포일을 떼어냈다. 구리 포일을 육안으로 검사하면 다이의 패턴이 구리 포일로 전달되었음을 알 수 있다(도 3A 참조). 구리 포일을 주사 전자 현미경으로 관찰하면 구리 포일의 패턴 높이를 측정할 수 있으며 이는 표 1에 보고되어 있다.

[0051] 표 1

패턴과 크기	기판 위의 Li 패턴 높이
도트 매트릭스, 4.5 개 도트/cm ²	10 μm
도트 매트릭스, 2.25 개 도트/cm ²	35 μm

[0052]

[0053] 실시예 2

[0054] 코인 셀에서 사전 리튬화가 수행되었다. 애노드의 직경은 16mm였으며, 리튬-패턴화된 구리 포일은 애노드 재료 표면을 완전히 덮을 수 있도록 직경이 16mm보다 약간 더 컸다. 전해질은 에틸렌 카보네이트:디에틸렌 카보네이트 비율이 30:70(중량)인 1.2M LiPF₆이었으며; 200 μL의 부피가 사용되었다. 코인 셀 케이스를 클램핑(핀칭)하여 약간의 압력을 가한 후, 셀들을 30분 또는 60분 동안 방치하였다.

[0055] 30분 또는 60분 기간 종료 시, 셀이 분해되었다. 코인 셀의 패턴화된 구리 포일을 검사했으며; 모든 경우에 육안 검사 결과 리튬 금속이 존재하지 않는 것으로 나타났다. 도 3은 도트 매트릭스 패턴으로 리튬으로 패턴화된 본 실시예에 사용된 구리 포일 중 하나(A)와 사전 리튬화 단계 이후의 동일한 구리 호일(B)을 보여준다. 사전 리튬화 단계 후 구리 포일에 리튬이 없다는 것은 리튬이 애노드 재료로 전달되었음을 나타낸다.

[0056] 실시예 3

[0057] 실시예 2의 사전 리튬화된 애노드 재료 중 일부를 배터리 형성에 사용하여 Li 포일로부터 전달된 리튬의 양을 평가했다. 반쪽 셀 배터리는 사전 리튬화된 흑연 또는 Li-패턴화된 Cu 포일, 폴리프로필렌 분리막(Celgard, LLC) 및 상대전극으로서 브러시 처리된 Li 금속 포일로 구성되었다. 두 반쪽 셀 배터리 모두에 대해, 전해질은 에틸렌 카보네이트:디에틸렌 카보네이트 비율이 30:70(중량)인 1.2M LiPF₆이었으며; 200 μL의 부피가 사용되었다. 15 μA 전류의 정전류 전하가 각 배터리 셀에 적용되었다. Li-패턴화된 Cu 포일을 함유하는 배터리 셀은 0.3mAh/cm²의 탈리튬화 용량을 가졌으며, 사전 리튬화 흑연을 함유하는 배터리 셀은 3V에서 0.4V까지의 개방회로 전압 강하, 10mAh/g_{흑연}의 용량을 갖는다.

[0058] 실시예 4

[0059] 사전 리튬화 흑연으로부터 전체 배터리 셀이 형성되었으며 캐소드로서 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(NCM 622)이 애노드 재료를 기준으로 1.1의 음:양(N/P) 비율이었으며 사전 리튬화 단계로부터 존재했던 리튬은 무시한다. 전해질은 에틸렌 카보네이트:디에틸렌 카보네이트가 30:70(중량)인 1.2M LiPF₆이었다. 배터리에 전기화학적 CCCV 충전 사이클을 1회 실시했다. 결과는 표 2에 요약되어 있다. 사전 리튬화된 애노드를 함유하는 배터리에서 관찰된 초기 쿨롱 효율의 증가는 사전 리튬화가 1차 충전/방전 사이클에서 일반적으로 관찰되는 비가역적 리튬 손실을 보상한다는 것을 나타낸다.

표 2

애노드	초기 쿨롱 효율
흑연 ¹	84%
사전 리튬화 흑연	90.4%

¹ 비교 실험.

본원 또는 청구범위에서 화학명 또는 화학식으로 언급된 구성 요소는 단수로 지칭되든 또는 복수로 지칭되든 간에 화학명 또는 화학 유형(예: 또 다른 성분, 용매 등)으로 지칭된 또 다른 물질과 접촉되기 전에 존재하는 상태로 식별된다. 생성된 혼합물이나 용액에서 어떤 화학적 변화, 변형 및/또는 반응이 일어나는지는 중요하지 않는데, 이러한 변화, 변형 및/또는 반응은 본원에 따라 요구되는 조건 하에서 특정 구성 요소를 결합시킨 자연스러운 결과이기 때문이다. 따라서 이러한 구성 요소는 원하는 작업을 수행하거나 원하는 조성을 형성하는 것과 관련하여 결합되는 성분들로 식별된다. 또한, 이하에 기재된 청구범위는 물질, 구성요소 및/또는 성분을 현재형(“포함하다”, “이다” 등)으로 지칭할 수도 있지만, 이는 본 발명의 내용에 따라 하나 이상의 다른 물질, 구성요소 및/또는 성분과 처음 접촉, 블렌딩 또는 혼합되기 직전 그 시기에 존재했던 물질, 구성요소 또는 성분을 의미한다. 따라서 본 발명에 따라 그리고 화학자의 통상의 기술을 사용하여 해당 물질, 구성요소 또는 성분이 접촉, 블렌딩 또는 혼합 작업 과정에서 화학 반응 또는 변형을 통해 원래의 정체성을 잃을 수 있다는 사실은 실질적으로 걱정할 필요 없다.

본 발명은 본원에 언급된 재료 및/또는 절차를 포함하거나, 이들로 구성하거나, 본질적으로 이들로 구성될 수 있다.

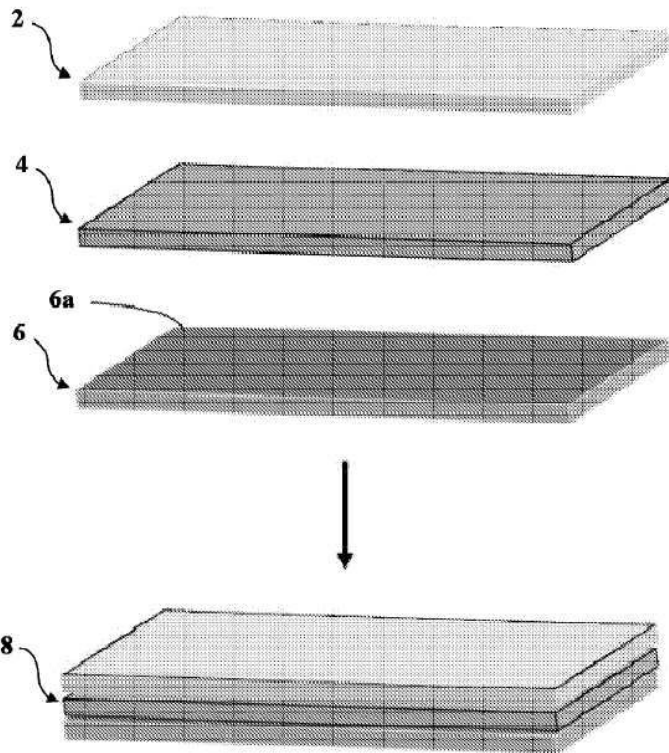
본원에서 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 공정에 사용되는 성분의 양을 변경함에 사용되는 용어 “약”은 예를 들어, 실제 세계에서 농축액을 만들거나 용액을 사용하는 데 사용되는 일반적인 측정 및 액체 취급 절차, 이러한 절차에서의 의도하지 않은 오류, 조성물을 만들거나 공정을 수행하는 데 사용되는 성분의 제조, 소스 또는 순도의 차이 등을 통해 발생할 수 있는 수치상의 변동을 의미한다. 약이라는 용어는 또한 특정 초기 혼합물로부터 생성된 조성물에 대한 서로 다른 평형 조건으로 인해 달라지는 양을 포함한다. 용어 “약”의 변형 여부에 관계없이 청구범위에는 해당 수량과 동일한 수량이 포함된다.

명시적으로 다르게 표시된 경우를 제외하고, 본 문서에 사용된 관사 하나(“a” 또는 “an”)는 해당 항목이 언급하는 단일 요소에 대한 설명 또는 청구 범위를 제한하려는 의도가 아니며 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 오히려, 본원에서 사용된 관사 하나(“a” 또는 “an”)는 본문에서 달리 명시적으로 나타내지 않는 한 하나 이상의 이러한 요소를 포괄하고자 하는 것이다.

본 발명은 이를 실시함에 있어서 상당하게 변화될 수 있다. 그러므로 전술한 설명은 본 발명을 위에 제시된 특정 실시예로 제한하려는 의도가 아니며 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

도면

도면1



도면3

