



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월21일
 (11) 등록번호 10-1840885
 (24) 등록일자 2018년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/38 (2006.01) C22C 21/00 (2006.01)
 HO1M 10/04 (2015.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
 HO1M 4/46 (2006.01) HO1M 4/505 (2010.01)
 HO1M 4/525 (2010.01) HO1M 4/66 (2006.01)
 HO1M 6/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7000319
 (22) 출원일자(국제) 2010년06월04일
 심사청구일자 2015년05월26일
 (85) 번역문제출일자 2012년01월05일
 (65) 공개번호 10-2012-0036945
 (43) 공개일자 2012년04월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/037393
 (87) 국제공개번호 WO 2010/144320
 국제공개일자 2010년12월16일
 (30) 우선권주장
 61/185,399 2009년06월09일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005276728 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
크라우스 래리 제이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
젠슨 로웰 디
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (74) 대리인
양영준, 김영

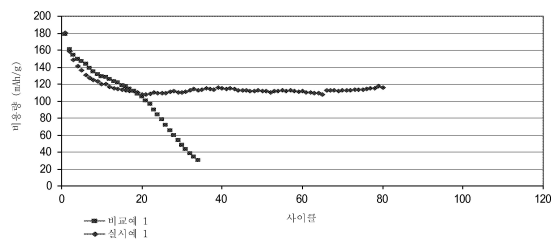
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **박막 합금 전극**

(57) 요약

리튬-이온 전기화학 전지에서 음극으로서 유용한 박막 합금 전극이 제공된다. 합금은 알루미늄과, 적어도 하나
 의 추가적인 전기화학적 활성 금속 또는 복합재를 포함한다. 이 합금은 집전체 또는 완전 전극(complete
 electrode)으로서 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

WO2000003444 A1*

WO2002071513 A2*

JP03182058 A*

JP61208750 A*

JP62020246 A*

KR1020050030566 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

양극 및 음극을 포함하며,

음극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함하는 얇은 포일을 포함하며, 추가적인 전기화학적 활성 성분은 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물, 입계 또는 그 조합을 형성하고, 포일은 두께가 500 μm 미만이며,

적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분은 인듐, 규소, 주석, 갈륨 및 그 조합으로부터 선택되는 리튬-이온 전기화학 전지.

청구항 3

양극 및 음극을 포함하며,

음극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함하는 얇은 포일로 이루어지며,

추가적인 전기화학적 활성 성분은 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물, 입계 또는 그 조합을 형성하고, 포일은 두께가 500 μm 미만이며,

적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분은 인듐, 규소, 주석, 갈륨 및 그 조합으로부터 선택되는 리튬-이온 전기화학 전지.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬-이온 전기화학 전지에 유용한 박막 합금 전극이 제공된다.

배경 기술

[0002] 리튬-이온 전기화학 전지는 휴대폰, 개인용 컴퓨터, 및 개인용 엔터테인먼트 모듈(entertainment module)과 같은 휴대용 전자 장치에 동력을 공급하는 데 일반적으로 사용된다. 리튬-이온 전지는 이들이 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있으므로 현재 전기 차량에서의 사용을 위해 개발 중에 있다. 리튬-이온 전지 기술에 있어서의 몇 가지 난제는 우수한 열 안정성과 사이클 특성(cyclability)을 가지며 합리적인 비용으로 제조될 수 있는 전지를 개발하는 것이다.

[0003] 소정의 주족(main group) 금속 및 합금, 예를 들어 규소 및 주석을 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지에서 사용하기 위한 음극(애노드(anode))이 개발되어 왔다. 선택된 주족 금속 및 합금은 가역적으로 리튬과 전기화학적으로 합금이 될 수 있으며, 전자 장치를 위한 리튬 이온 음극 재료로서 전형적으로 사용되는 탄소질(carbonaceous) 음극 재료보다 훨씬 더 높은 리튬 저장 밀도를 제공할 수 있다.

[0004] 전형적으로, 이들 금속 또는 합금의 미세한 분말, 전도성 희석제, 및 중합체성 결합제를 N-메틸-피롤리디논(NMP)과 같은 적절한 용매 중에 분산시킴으로써 복합 전극을 제조하거나 형성한다. 이어서, 분산액을 집전체 - 전형적으로, 구리 또는 알루미늄 금속 포일 - 상에 코팅하고, 이어서 승온에서 건조시켜 용매를 제거할 수 있다. 흔히, 생성되는 복합 전극은 기계적으로 압축시켜 복합체 내의 세공 공극 부피(pore void volume)를 감소시키고 복합체와 집전체 사이의 전기 전도도를 증가시킨다.

[0005] 규소 또는 규소 합금을 함유하는 복합체는 대량의 리튬을 저장할 수 있는데, 이는 규소가 가역적으로 리튬과 전기화학적으로 합금이 되고 규소 1 당량당 4 당량 초과 리튬을 저장하는 것으로 알려져 있기 때문이다. 그러나, 4 당량의 리튬의 삽입은 또한 거의 300%의 근사적인 부피 변화와 관련될 수 있다. 이러한 극적인 부피 변화는 팽창에 기인되는 복합체 형상의 변화로 인한 리튬 삽입/탈리(insertion/deinsertion)의 불량한

가역성으로, 그리고 만약 결합제가 그 부피 변화를 수용할 수 없다면 집전체와 복합재 사이의 전기 전도도의 손실로 이어질 수 있다.

[0006] 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬-이온 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극에 대한 필요성이 있다. 또한, 높은 열 안정성을 가지며 다수의 충전/방전 사이클 동안 가역적으로 리튬을 저장할 수 있는 전극에 대한 필요성이 있다. 또한, 제조가 용이하며 비교적 저가인 전극에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0007] 일 태양에서, 박막 전극이 제공되는데, 상기 박막 전극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함하는 얇은 포일을 포함한다. 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분은 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물, 입계(grain boundary) 또는 그 조합을 형성하며, 포일은 두께가 약 500 μm 미만이다. 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분은 원소, 예를 들어 인듐, 규소, 갈륨, 주석 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 합금 내의 추가적인 원소는 실온에서 알루미늄에 용해성이 아니다.

[0008] 다른 태양에서, 리튬-이온 전기화학 전지가 제공되는데, 상기 리튬-이온 전기화학 전지는 양극 및 음극을 포함하며, 음극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함하는 얇은 포일을 포함하며, 추가적인 전기화학적 활성 성분은 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물, 입계 또는 그 조합을 형성하고, 포일은 두께가 약 500 μm 미만이다.

[0009] 또 다른 태양에서, 리튬-이온 전기화학 전지가 제공되는데, 상기 리튬-이온 전기화학 전지는 양극 및 음극을 포함하며, 음극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함하는 얇은 포일로 본질적으로 이루어지며, 추가적인 전기화학적 활성 성분은 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물, 입계 또는 그 조합을 형성하고, 포일은 두께가 약 500 μm 미만이다.

[0010] 본 출원에서,

[0011] "전기화학적 활성"은 리튬과 전기화학적으로 반응 또는 합금이 될 수 있는 재료를 말하며;

[0012] "리튬화하다"(lithiate) 및 "리튬화"(lithiation)는 리튬을 전극 재료에 첨가하기 위한 과정을 말하며;

[0013] "충전하다" 및 "충전하는"은 전기화학 에너지를 전지에 제공하기 위한 과정을 말하며;

[0014] "탈리튬화하다"(delithiate) 및 "탈리튬화"(delithiation)는 리튬을 전극 재료로부터 제거하기 위한 과정을 말하며;

[0015] "방전하다" 및 "방전하는"은, 예를 들어 원하는 작업을 수행하기 위하여 전지를 사용할 때 전기화학 에너지를 전지로부터 제거하기 위한 과정을 말하며;

[0016] "포일"은 제3 치수(z-방향)가 두께 약 500 μm 미만인 본질적으로 2차원적인 합금이며;

[0017] "입계"는 다결정질 알루미늄 내의 인접한 알루미늄 미소결정(crystallite; 입자(grain))들 사이의 영역을 말하는데, 이 영역 중에 소량으로 하나 이상의 추가 원소가 분산되며;

[0018] "양극"은 방전 과정 동안 전기화학적 환원 및 리튬화가 일어나는 전극 (흔히 캐소드(cathode)로 불림)을 말하며;

[0019] "음극"은 방전 과정 동안 전기화학적 산화 및 탈리튬화가 일어나는 전극(흔히 애노드로 불림)을 말한다.

[0020] 제공된 알루미늄 합금 막 전극을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지는 긴 사이클 수명을 소유하며, 높은 에너지 밀도, 높은 열 안정성이 잠재적으로 가능하며, 저가로 제조될 수 있다.

[0021] 상기의 개요는 본 발명의 모든 구현예의 각각의 개시된 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 도면의 간단한 설명 및 그에 이어지는 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용은 설명적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 Al₉₉In₁ 음극을 포함하는 2325 코인 전지(coin cell) 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)을 비교하는 그래프.

도 2는 도 1의 $Al_{99}In_1$ 음극의 명시야 투과 전자 현미경 이미지(bright field transmission electron microscope image).

도 3은 $Al_{98}Si_2$ 음극을 포함하는 2325 코인 전지 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)의 그래프.

도 4는 $Al_{99}Ga_1$ 음극을 포함하는 2325 코인 전지 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)의 그래프.

도 5는 $Al_{98}Si_1In_1$ 음극을 포함하는 2325 코인 전지 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)의 그래프.

도 6은 $Al_{98}Sn_1In_1$ 음극을 포함하는 2325 코인 전지 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)의 그래프.

도 7은 $Al_{98}Si_1Sn_1$ 음극을 포함하는 2325 코인 전지 및 비교예의 음극의 2325 코인 전지의 사이클에 대한 양극의 비용량 (mAh/g)의 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 하기의 설명에서는, 본 명세서의 일부를 형성하며 몇몇 특정 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 첨부 도면을 참조한다. 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

[0024] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 특징부의 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 진술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 개시된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0025] 박막 전극은 전기화학 전지용으로 제공된다. 제공된 박막 전극은 다결정질 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 금속을 포함한다. 제공된 전극은, 두께가 약 500 μm 미만, 약 200 μm 미만, 또는 심지어 약 100 μm 미만일 수 있는 포일의 형태이다. 제공된 전극은 리튬-이온 전기화학 전지에서 음극으로서 유용하다. 그들은 전지의 음극의 구성요소로서만 사용될 수 있거나, 또는 복합 재료가 물리적으로 그리고 전기적으로 부착될 수 있는 집전체로서 사용될 수 있다.

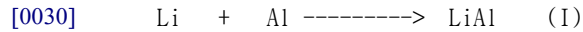
[0026] 알루미늄은 가역적으로 리튬과 전기화학적으로 반응할 수 있는 전기화학적 활성 금속이다. 순수한 알루미늄은 알루미늄 1 당량당 단지 1 당량의 리튬과 전기화학적으로 반응할 수 있다. 반응 동안, 리튬이 알루미늄 매트릭스 내로 삽입된다. 알루미늄 1 원자당 1 당량의 리튬의 삽입과 관련된 부피 변화는 약 90%의 부피 팽창으로 이어진다. 비교로서, 1개의 리튬 원자와 전기화학적으로 반응하는 데 4개의 규소 원자가 필요하다. 규소 또는 주석 내로의 리튬 삽입의 부피 팽창은 약 300%일 수 있다. 게다가, 알루미늄은 저온 (예를 들어, 약 750 $^{\circ}C$)에서 용융될 수 있고 용이하게 압출되어 필름 또는 포일을 형성할 수 있는 저가의 원소이다. 알루미늄의 사용에 있어서의 주요 관심 사항은 음극으로서 순수한 알루미늄을 갖는 전기화학 전지의 사이클 수명이다. 순수한 알루미늄(99.99%)은 전기화학적 삽입/탈리 과정의 매우 한정된 사이클 수명 또는 가역성을 가지며, 따라서 이는 순수한 알루미늄이 재충전가능한 배터리에서 전극으로서 매력적이지 않게 한다.

[0027] 제공된 박막 전극에서, 소량의 다른 전기화학적 활성 금속이 알루미늄의 사이클 수명을 극적으로 개선할 수 있다. 알루미늄 내로의 이들 금속의 첨가는 알루미늄의 필름-형성 특성에 대해 거의 또는 전혀 영향을 미치지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 용융물 또는 합금은 얇은 필름 및 포일로 압출되어 리튬-이온 전기화학 전지 또는 배터리에서 음극으로서 직접 사용될 수 있다. 제공된 박막 알루미늄 전극은 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분 (금속 또는 합금)을 포함한다. 유용한 전기화학적 활성 재료에는 주석, 규소, 안티몬, 납, 게르마늄, 마그네슘, 아연, 카드뮴, 비스무트, 인듐, 은, 금 및 갈륨이 포함된다. 전기화학적 활성 성분의 양은 전체 합금(알루미늄 + 전기화학적 활성 성분)의 20 몰 퍼센트(몰%) 이하, 10 몰% 이하, 5 몰% 이하, 또는 심지어 1 몰% 이하이다. 제공된 박막 전극은 두 가지 이상의 전기화학적 활성 성분을 포함할 수 있다. 예시적인

합금에는 (몰% 기준으로) $Al_{99}In_1$, $Al_{98}Si_2$, $Al_{99}Ga_1$, $Al_{98}Si_1In_1$, $Al_{98}Sn_1In_1$ 및 $Al_{98}Si_1Sn_1$ 이 포함된다. 제공된 전극에서, 적어도 하나의 전기화학적 활성 성분은 다결정질 알루미늄으로부터 분리된 상(phase) 내에 존재한다. 적어도 하나의 전기화학적 활성 성분 (또는 존재한다면 하나 초과)의 성분은 실온에서 침전물, 입계 또는 조합을 형성한다. 침전물은 실온에서 알루미늄에 용해성이 아닌 분리된 고체상이며, 상기 고체상은 나노미터 크기 내지 밀리미터 크기의 범위일 수 있다. 침전물은 연속상을 형성하지 않는 분리된 입자이다.

[0028] 제공된 합금 애노드 전극은 리튬-이온 전기화학 전지에서 사용되는 전극을 위한 집전체로서 사용될 수 있다. 집전체로서 사용될 때, 예를 들어 유용한 규소 합금과 같은, 음극용으로 유용한 복합 재료에는 미국 특허 공개 제2006/0046144호(오브로박(Obrovac) 등)에 논의된 것과 같은 규소, 구리, 및 은 또는 은 합금을 포함하는 조성물; 미국 특허 제7,498,100호(크리스텐센(Christensen) 등)에 논의된 것과 같은 다중상 규소-함유 전극; 미국 특허 공개 제2007/0020521호, 제2007/0020522호, 및 제2007/0020528호(모두 오브로박 등)에 기재된 것과 같은 주석, 인듐 및 란탄족, 악티늄족 원소 또는 이트륨을 함유하는 규소 합금; 미국 특허 공개 제2007/0128517호(크리스텐센 등)에 논의된 것과 같은 높은 규소 함량을 갖는 비정질 합금; 및 미국 특허 공개 제2007/0269718호(크라우제(Krause) 등) 및 PCT 국제 공개 WO 2007/044315호(크라우제 등)에 논의된 것과 같은, 음극용으로 사용되는 다른 분말형 재료가 포함되며, 이들이 사용될 수 있다. 애노드는 또한 미국 특허 제6,203,944호 및 제6,436,578호(둘 모두 터너(Turner) 등) 및 미국 특허 제6,255,017호(터너)에 기재된 유형의 것과 같은 리튬 합금 조성물을 포함하는 집전체로서 사용되는 박막 전극으로부터 제조될 수 있다. 음극의 복합 재료는 일반적으로 흑연과 같은 전도성 희석제 및 결합제와 혼합되고, 이어서 이를 집전체 상에 코팅하고, 가열하여 용매를 제거하고, 가압하여 코팅을 더 균일하게 한다.

[0029] 제공된 박막 합금의 경우, 전기화학 전지를 위한 음극으로서의 복합재 및 집전체 층 둘 모두의 사용은 피해질 수 있다. 제공된 포일 또는 필름은 전기화학적 반응의 화학량론에 맞추기 위해 필요로 하는 것보다 더 큰 두께에서 유용할 수 있다. 하기의 반응 (I)에 따른 알루미늄의 비용량(specific capacity)은 대략 1000 mAh/g이다. 반응 (I)에 따른 리튬은 배터리의 양극에 의해 공급된다. 따라서, 알루미늄 합금 포일 또는 필름의 질량이 양극 내의 제한된 양의 리튬에 의해 리튬화될 수 있는 것보다 더 크다면, 과량의 알루미늄은 포일 내에 반응되지 않은 채로 남아서 리튬화된 합금 필름을 위한 기계적 지지체로서의 역할을 할 것이다.



[0031] 결과적으로, 제공된 포일의 추가 이점은 리튬-이온 전기화학 전지에서 완전한 음극으로서 박막 합금 복합재를 사용할 수 있다는 것이다 - 이는 집전체, 합금 복합재, 결합제 및 전도성 희석제에 대한 필요성을 없애며, 따라서 비용을 감소시킨다. 게다가, 알루미늄 필름의 기하학적 면적이 음극의 표면적을 규정하기 때문에, 표면적이 일반적으로 B.E.T.(Brunauer, Emmett and Teller; 브루나우어, 에메트, 및 텔러) 표면적으로서 간주되는 복합 전극의 경우와 대조적으로, 하전된 알루미늄 전극과 배터리 전해질 사이에 훨씬 더 낮은 화학 반응성이 예상될 수 있다.

[0032] 추가의 (소량의) 성분은 실온에서 다결정질 알루미늄에 용해성이 아니지만 기지의 상도(phase diagram)에 따라 적절한 온도에서 액체 용액을 형성할 수 있다. 냉각시, 소량의 성분이 분리되어 다결정질 알루미늄 내에서 침전물 및 입계 둘 모두를 형성한다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 알루미늄 내에서의 소량의 전기화학적 활성 성분의 나노결정질 입자 및 입계의 발생은 알루미늄 입자 내에서, 특히 알루미늄 입자를 가로질러 리튬 이온 수송을 가능하게 하여 다결정질 알루미늄의 사이클링 성능(cycling performance)의 증가를 촉진시키는 것으로 여겨진다.

[0033] 알루미늄 합금은 알루미늄을 그의 용점보다 높은 온도로 (예를 들어, 약 750°C의 온도로) 가열하고, 이어서 적어도 하나의 추가 재료를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 용융된 혼합물을 뜨거운 상태에서 일정 기간 동안 혼합한 후, 실온으로 냉각시켜 잉곳(ingot)을 형성할 수 있다. 이어서, 포일은 이 잉곳을 압연 밀(rolling mill)을 통과시킴으로써 제조된다.

[0034] 음극으로서의 알루미늄 합금 포일을 시험하기 위하여, 포일을 디스크로 자르고, 하기의 실시예 섹션에 기재되고 또한 미국 특허 제6,964,828호 및 제7,078,128호(단(Dahn) 등)에 개시된 것과 유사한 절차를 사용하여 $Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ 복합재를 갖는 양극 및 분리막(separator)을 사용하는 2325 코인 전지 내에 조립하였다. 모든 시험을 행하였고 순수한 알루미늄 애노드를 갖는 동일한 전지와 비교하였다. 상세 사항은 하기의 실시예 섹션에 논의되어 있다.

[0035] 또한, 양극 및 제공된 음극 - 상기에 기재된 알루미늄 및 적어도 하나의 추가적인 전기화학적 활성 성분을 포함

하는 얇은 포일을 포함함 - 을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지가 제공된다. 예시적인 양극은 리튬 전이 금속 산화물, 예를 들어 이산화리튬코발트, 이산화리튬니켈 및 이산화리튬망간 내에 삽입된(intercalated) 리튬 원자를 함유한다. 다른 예시적인 캐소드는 미국 특허 제6,680,145호(오브로박 등)에 개시되어 있으며, 리튬-함유 입자와 조합된 전이 금속 입자를 포함한다. 적합한 전이 금속 입자에는 예를 들어 철, 코발트, 크롬, 니켈, 바나듐, 망간, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀, 또는 그 조합이 포함되며, 이때 입자 크기는 약 50 나노미터 이하이다. 적합한 리튬-함유 입자는 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로젠화물(예를 들어, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 또는 플루오르화물), 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있다. 액체 전해질을 갖는 다른 리튬 이온 전기화학 전지에서, 캐소드는 LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiO_2 , 또는 임의의 비율의 리튬 혼합된 망간, 니켈 및 코발트의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 양극은 망간, 니켈, 코발트 또는 그 조합을 포함할 수 있는 리튬 혼합된 금속 산화물일 수 있다. 이들 중 하나의 양극 및 제공된 합금 음극을 포함하는 전기화학 전지는 양극의 용량을 50회 이상의 충전/방전 사이클에 걸쳐 약 130 mAh/g 초과, 약 75 mAh/g 초과, 또는 약 50 mAh/g 초과로 유지할 수 있다.

[0036] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0037] 실시예

[0038] 합금 용융물의 제조 및 배터리 성능을 하기에 설명한다.

[0039] 실시예 1 - $\text{Al}_{99}\text{In}_1$ 포일 전극

[0040] 20 g (0.74 몰)의 순도 99.99% 알루미늄 샷(aluminum shot; 알파 에이사(Alfa Aesar))을 50 ml의 세라믹 도가니 내로 넣고 750°C의 소성로(furnace) 내에 넣었다. 대략 20분 후, 0.86 g (0.0075 몰)의 순도 99.99% 인듐을 750°C의 용융된 알루미늄에 첨가하였다. 도가니 및 그의 내용물을 주기적으로 진탕하여 용융된 금속을 교반하면서 추가 20분 동안 750°C로 유지하였다. 총 40분 후, 도가니의 내용물을 접시형(dish-shaped) 구리 주형 내로 붓고 실온으로 냉각되게 하였다. 다음으로, 고화된 용융물의 작은 조각을 잉곳으로부터 잘라내고, 이를 기계식 수동 압연 밀에 의해 포일로 압연하였다. 포일의 최종 두께는 50 μm 내지 100 μm 였다.

[0041] 2325 코인 전지를 구성하여 배터리의 전극으로서의 합금 포일의 성능을 시험하였다. 음극은 상기 포일로부터 잘라낸 $\text{Al}_{99}\text{In}_1$ 의 2 cm^2 원형 디스크였다. 이 전극의 상부에 25 μm 두께의 다공질 폴리올레핀 분리막(셀가드(CELGARD) 2400, 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 셀가드(Celgard)로부터 입수가 가능함)을 놓았으며, 분리막의 상부에 양극의 복합 전극을 놓았다. 양극의 복합 전극은 알루미늄 포일 집전체 상에 코팅된 90 중량 퍼센트(중량%)의 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)로부터 입수가 가능함), 5 중량%의 카본 블랙 및 5 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, 알드리치 케미칼(Aldrich Chemical)로부터 입수가 가능함)로 구성되었다. 1:2 중량비의 에틸렌 카르보네이트 및 다이에틸 카르보네이트로 구성되고 1 M LiPF_6 을 함유하는 60 μl 의 전해질로 코인 전지를 충전하였다. 이어서, 코인 전지를 밀봉하고 시험을 위한 준비를 하였다. 4.0 V의 충전 한계치와 2.5 V의 방전 한계치 사이에서 전지를 사이클링하였다. 전류 밀도는 알루미늄 전극의 표면적 기준으로 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다.

[0042] 도 1은 음극으로서 $\text{Al}_{99}\text{In}_1$ 로 구성된 코인 전지(실시예 1), 및 음극으로서 99.99% 알루미늄으로 구성된 비교 예로서의 코인 전지(비교예 1)의 사이클링 성능을 도시한다. 도 1은 순수한 알루미늄과 비교하여 $\text{Al}_{99}\text{In}_1$ 이 음극으로서 사용될 때 사이클 수명의 극적인 개선을 명백히 보여준다. 도 2는 실시예 1의 $\text{Al}_{99}\text{In}_1$ 포일의 단면(section)의 투과 전자 현미경 이미지이다. 알루미늄 매트릭스 중에 분산된 인듐(어두운 영역)의 작은 섬(island; 침전물)이 관찰될 수 있다.

[0043] 실시예 2 - $\text{Al}_{98}\text{Si}_2$ 포일 전극

[0044] 상기의 실시예 1에 기재된 절차를 사용하여, 20 g의 알루미늄을 750°C의 소성로 내에서 용융시켰다. 20분 후, 0.42 g의 99.9% 규소(0.015 몰)를 용융된 알루미늄에 첨가하였다. 총 40분 후, 용융된 금속을 구리 접시 내로 붓고 냉각되게 하였다. 잉곳으로부터 포일을 압연하였으며, 2325 코인 전지를 구성하여 리튬 이온 배터리의 음극으로서의 $\text{Al}_{98}\text{Si}_2$ 의 성능을 시험하였다. 도 3은 $\text{Al}_{98}\text{Si}_2$ 음극을 포함하고 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 양극을 사용하는 전지의 사이클 성능을 도시한다.

[0045] 실시예 3 - Al₉₉Ga₁ 포일 전극

[0046] 24.35 g의 순도 99.99% 알루미늄 솜을 750℃의 세라믹 도가니 내에서 용융시켰다. 750℃에서 31분 후, 0.582 g의 순도 99.99% 갈륨 금속을 도가니에 첨가하였다. 750℃에서의 가열을 추가 5분 동안 계속하였으며, 이어서 용융된 금속 혼합물을 구리 주형 내로 붓고 실온으로 냉각되게 하였다. 실시예 1에서와 같이, 용융물로부터 50 μm 및 100 μm 두께의 Al₉₉Ga₁ 포일을 압연하고, 전기화학 전지 구성에서 음극으로서 사용하였다. 도 4는 음극으로서 Al₉₉Ga₁ 포일을 사용하고 실시예 1의 양극을 사용하는 2325 코인 전지의 사이클 수명을 도시한다. 음극으로서 순도 99.99% 알루미늄을 사용하고 양극으로서 NMC를 사용하는 전지의 사이클 수명이 또한 비교예 (비교예 1)로서 도시되어 있다.

[0047] 실시예 4 - Al₉₈Si₁In₁ 포일 전극

[0048] 21.94 g의 순도 99.99% 알루미늄 솜을 공기 중에서 750℃에서 27분 동안 용융시켰다. 27분 후, 0.246 g의 순도 99.99% 규소 및 0.944 g의 인듐을 용융된 알루미늄이 들어 있는 도가니에 첨가하였다. 추가 14분 동안 가열을 계속하였으며, 이어서 용융물을 구리 주형 내로 붓고 실온으로 냉각되게 하여 잉곳을 형성하였다. 이 잉곳으로부터 대략 50 μm 두께의 박막을 압연하고, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 배터리 구성에서 음극으로서 사용하였다. 도 5는 비교예 (비교예 1)로서의 순도 99.99% 알루미늄 전극과 비교하여 이러한 음극의 사이클 수명 성능을 도시한다.

[0049] 실시예 5 - Al₉₈Sn₁In₁ 포일 전극

[0050] 21.123 g의 순도 99.99% 알루미늄 솜을 750℃에서 22분 동안 용융시켰다. 이어서, 0.912 g의 99.99% 주석 및 0.932 g의 순도 99.99% 인듐을 첨가하였다. 750℃에서의 가열을 추가 13분 동안 계속하였으며, 이어서 용융물을 구리 주형 내에서 급랭(quench)시켰다. 대략 75 μm 두께의 얇은 포일을 잉곳으로부터 압연하고, 2325 코인 전지 구성에서 음극으로서 사용하였으며, 양극은 실시예 1에서와 같았다. 도 6은 실시예 1에서와 동일한 양극 및 음극으로서 순수한 알루미늄으로 구성된 전지에 대한 사이클 수명의 비교를 도시한다.

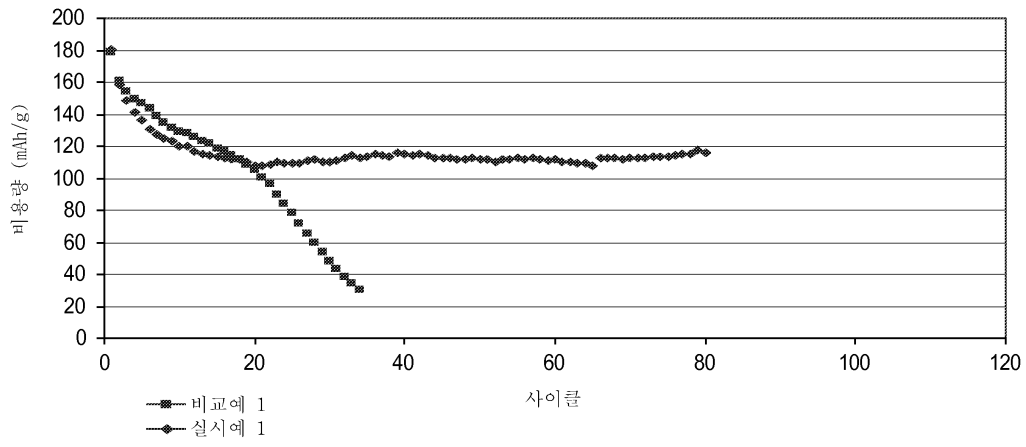
[0051] 실시예 6 - Al₉₈Si₁Sn₁ 포일 전극

[0052] 25.868 g의 순도 99.99% 알루미늄을 공기 중에서 750℃에서 용융시켰다. 21분 후, 1.170 g의 순도 99.99% 주석 및 0.274 g의 99.99% 규소를 용융된 알루미늄이 들어 있는 도가니에 첨가하였다. 750℃에서 추가 21분 후, 도가니의 내용물을 구리 주형 내로 붓고 실온으로 냉각되게 하였다. 한 조각의 잉곳을 포일로 압연한 후, 음극으로서의 Al₉₈Si₁Sn₁의 포일을 포함하고 실시예 1에서 사용된 양극을 포함하는 배터리를 조립하였다. 도 7은 사이클 수명 성능을 도시한다.

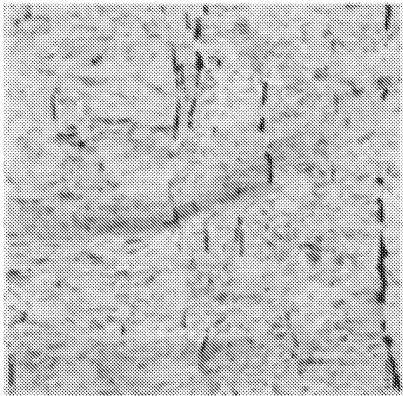
[0053] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 개시된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하고자 하는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예시의 목적으로 제시되고, 본 발명의 범주는 이하의 본 명세서에 개시된 특허청구범위로만 제한하고자 함을 이해하여야 한다. 본 개시 내용에 인용된 모든 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면

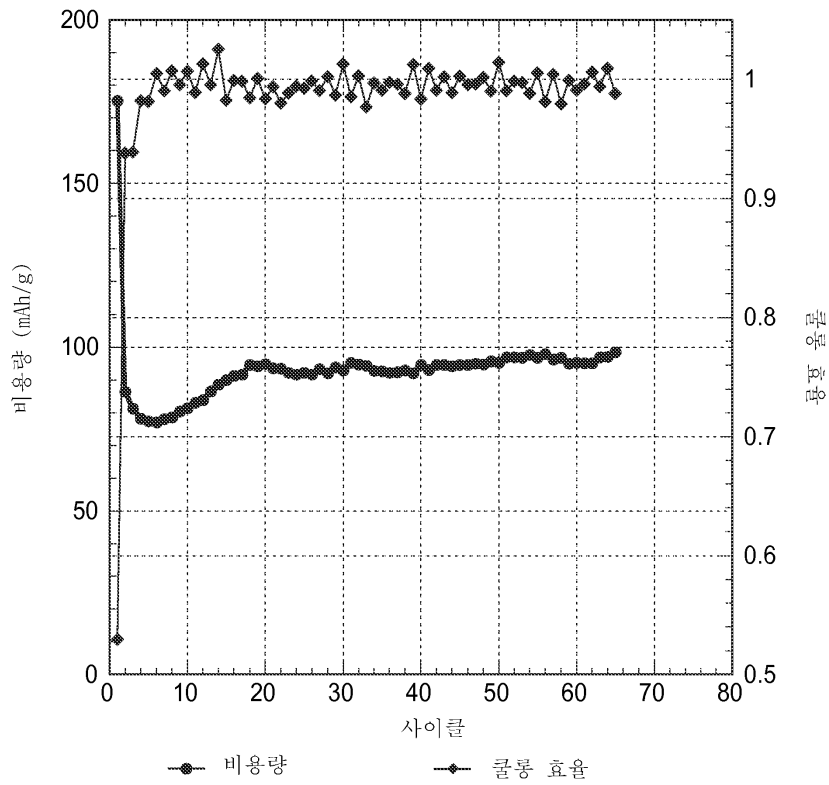
도면1



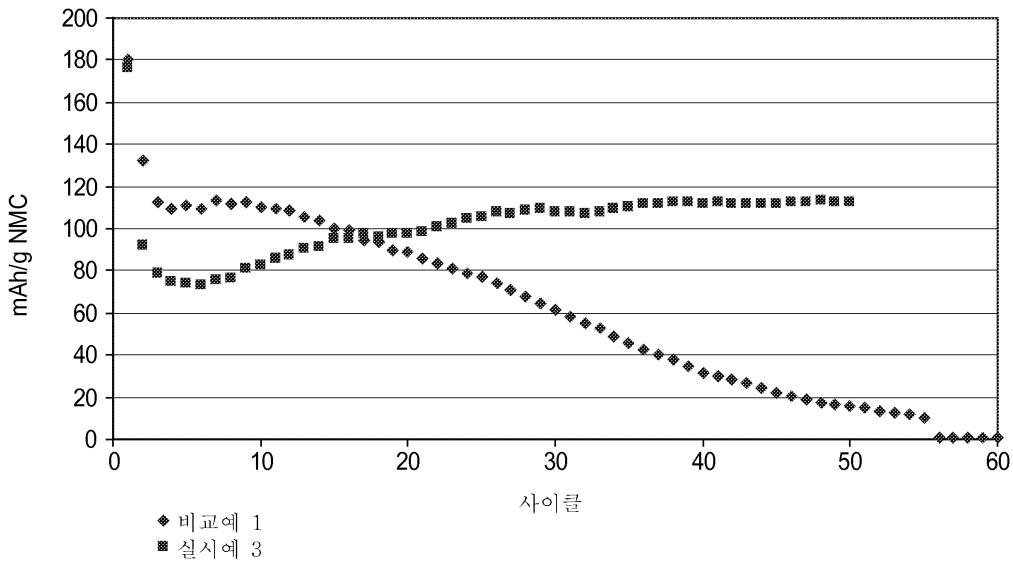
도면2



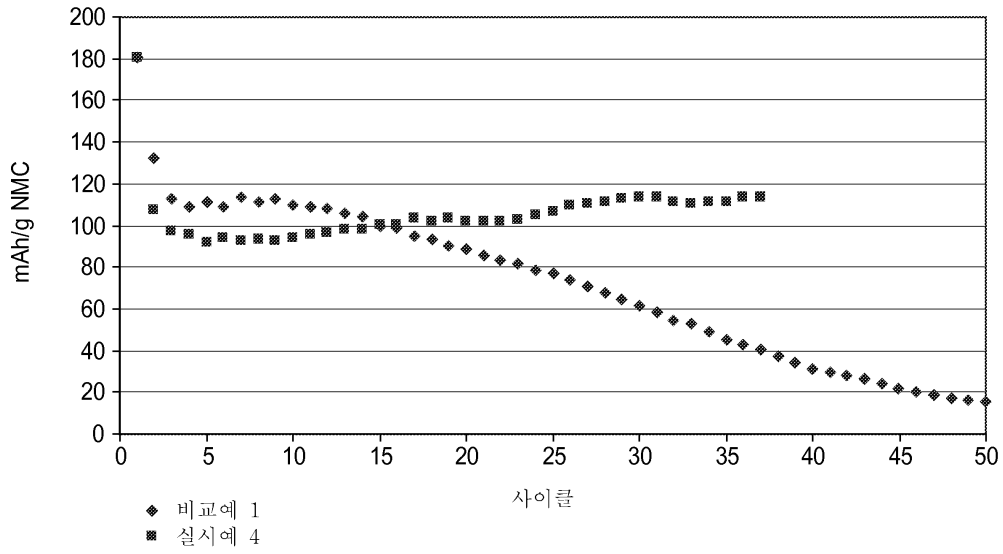
도면3



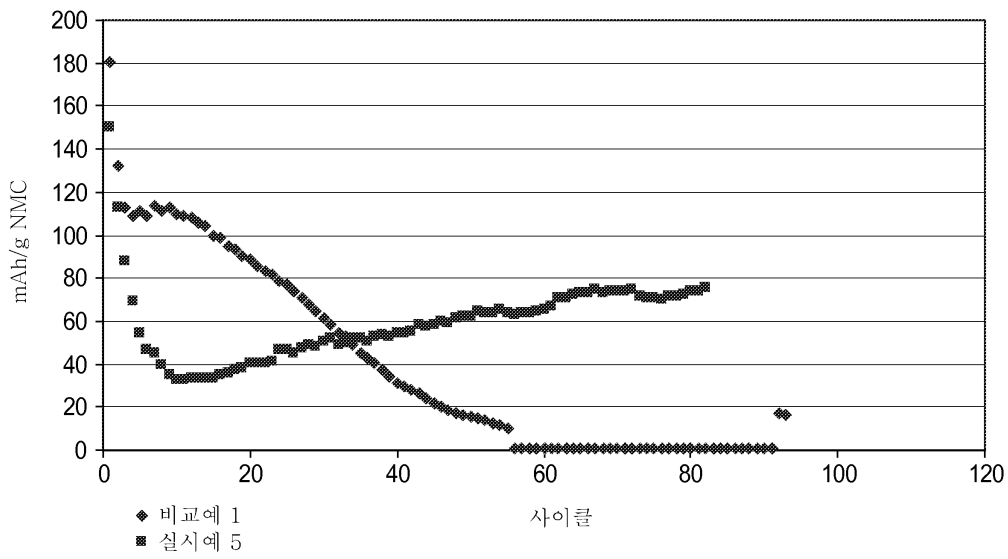
도면4



도면5



도면6



도면7

