



등록특허 10-2350756



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월14일
(11) 등록번호 10-2350756
(24) 등록일자 2022년01월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 50/40* (2021.01)
H01M 50/409 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7028320
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월14일
 심사청구일자 2019년09월26일
- (85) 번역문제출일자 2019년09월26일
- (65) 공개번호 10-2019-0120800
- (43) 공개일자 2019년10월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/022436
- (87) 국제공개번호 WO 2018/182977
 국제공개일자 2018년10월04일
- (30) 우선권주장
 15/847,154 2017년12월19일 미국(US)
 62/476,787 2017년03월26일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150064692 A
 KR1020150109914 A
 WO2015102199 A1
 WO2015141947 A1

(73) 특허권자
 인테셀스, 인코포레이티드
 미국, 미시간 48076, 사우스필드, 스위트 100, 시
 빅 센터 드라이브 21415

(72) 발명자
 케이든, 시아오홍
 미국, 미시간 48323, 웨스트 블룸필드, 롤링 파인
 드라이브 4499

(74) 대리인
 김순웅

전체 청구항 수 : 총 25 항

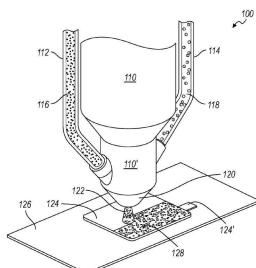
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 대기압 플라즈마 증착법에 의한 애노드 구성요소를 제조하는 방법, 애노드 구성요소, 및 구성요소를 함유하는 리튬 이온 전지 및 배터리

(57) 요 약

리튬-이온 전지용 애노드 구성요소는 대기 플라즈마 증착을 사용하여 형성된다. 애노드 구성요소는 높은 리튬-삽입 용량 실리콘 입자를 금속 입자의 결합된 층의 공극에서 활성 애노드 물질로서 포함하는 애노드 물질 층을 갖는다. 대기 플라즈마 증착 공정은 금속 입자 및 더 작은 실리콘-함유 입자를 동시에 또는 순차적으로 리튬-이온 (뒷면에 계속)

대 표 도



전지용 애노드 집전체 기판 또는 폴리머 세퍼레이터 기판 상에 증착한다. 애노드 물질 층은 선택적으로 대기압 플라즈마 증착 공정에서 리튬화될 수 있다. 플라즈마 증착 공정은 매트릭스의 공극 내에 지지되고 운반되는 전극 물질 입자의 더 작은 입자를 함유하는 다공성 금속 매트릭스로 본질적으로 이루어진 다공성 전극 층을 기판 상에 형성하는데 사용된다. 애노드 구성요소가 전지로 조립될 때, 잔류 공극 용량은 리튬-이온 함유 액체 전해질 용액으로 채워진다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0419 (2013.01)

H01M 4/0426 (2013.01)

H01M 4/0428 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소를 형성하는 방법:

제1 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐을 통해 금속 입자를 기판 상에 증착하여 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 형성하는 단계, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 금속 입자는 1 내지 15 마이크로미터이고, 여기서 기판은 애노드 집전체 또는 다공성 폴리머 세퍼레이터이며; 및

금속 입자의 증착과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에, 제1 대기압 플라즈마로부터 제1 노즐을 통해 또는 제2 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제2 노즐을 통해 활성 애노드 물질 입자를 증착하는 단계, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자보다 더 작고 실리콘 및 SiO_x로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하며;

여기서 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자에 부착되어 기판 상에 애노드 물질의 층을 형성함.

청구항 2

제1항에 있어서, 활성 애노드 물질 입자는 5 내지 900 나노미터인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 활성 애노드 물질 입자는 제1 또는 제2 대기압 플라즈마에서 전구체 증기로부터 형성되는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 전구체 증기는 실록산 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 활성 애노드 물질 입자는 플라즈마에서 알케인 가스로부터 형성된 흑연질 탄소를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 활성 애노드 물질은 다음 중 하나에 의해 리튬화되는, 방법:

리튬 와이어를 스퍼터링하는 것,

리튬을 함유하는 기화된 전구체로부터 리튬을 증착시키는 것, 또는

선택적으로 표면 패시베이션을 포함하는, 리튬 입자를 대기 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐, 제2 노즐, 또는 제3 노즐을 통해 증착시키는 것.

청구항 7

제3항에 있어서, 활성 애노드 물질 입자는 제1 노즐을 사용하여 기판에 적용되는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 금속은 구리, 주석, 철, 니켈, 티타늄 코발트, 크롬, 텉스텐, 몰리브덴, 은, 금, 팔라듐, 백금, 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 활성 애노드 물질은 다음 중 하나에 의해 리튬화되는, 방법:

리튬 와이어를 스퍼터링하는 것,

리튬을 함유하는 기화된 전구체로부터 리튬을 증착시키는 것, 또는

선택적으로 표면 패시베이션을 포함하는, 리튬 입자를 대기 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐, 제2 노즐, 또는 제3 노즐을 통해 증착시키는 것.

청구항 10

제1항에 있어서, 기판 상에 최대 150 마이크로미터의 총 두께를 갖는 복수의 애노드 물질의 층을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 금속 입자 조성물, 활성 애노드 물질 조성물, 활성 애노드 물질의 농도, 네트워크 다공도, 금속 입자 크기, 활성 애노드 물질 입자 크기, 또는 이들의 조합이 복수의 층 중 적어도 2개의 층에서 서로 다른 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 애노드 물질 층은 5 부피% 내지 75 부피%의 활성 애노드 물질 입자를 포함하는, 방법.

청구항 13

애노드 집전체 또는 폴리머 세퍼레이터 상에 애노드 물질 층을 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소로서, 애노드 물질 층은 1 마이크로미터 내지 15 마이크로미터의 입자 크기를 가지는 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 포함하며, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 및 활성 애노드 물질 입자는 실리콘 및 SiO_x로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고 금속 입자 보다 더 작은 입자 크기를 가지고, 여기서 애노드 물질 층은 5 부피% 내지 75 부피%의 활성 애노드 물질 입자를 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소.

청구항 14

제13항에 있어서, 금속 입자는 1 내지 10 마이크로미터이고 활성 애노드 물질 입자는 200 내지 800 나노미터인, 애노드 구성요소.

청구항 15

제13항에 있어서, 금속은 구리, 주석, 철, 니켈, 티타늄 코발트, 크롬, 텅스텐, 몰리브덴, 은, 금, 팔라듐, 백금, 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는, 애노드 구성요소.

청구항 16

제13항에 있어서, 활성 애노드 물질은 탄소 및 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 부재를 추가로 포함하는, 애노드 구성요소.

청구항 17

제13항에 있어서, 애노드 물질 층은 20 부피% 내지 60 부피%의 활성 애노드 물질 입자를 포함하는, 애노드 구성요소.

청구항 18

제13항에 있어서, 복수의 애노드 물질의 층을 포함하며, 금속 입자 조성물, 활성 애노드 물질 조성물, 활성 애노드 물질의 농도, 네트워크 다공도, 금속 입자 크기, 활성 애노드 물질 입자 크기, 또는 이들의 조합이 복수의 층 중 적어도 2개의 층에서 서로 다른 것인, 애노드 구성요소.

청구항 19

제13항의 애노드 구성요소를 포함하는, 리튬 이온 전기화학 전지.

청구항 20

제19항의 전기화학 전지를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 21

제20항에 있어서, 애노드 물질 층이 폴리머 세퍼레이터의 하나의 주요 표면 상에 있는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 22

제20항에 있어서, 애노드 물질 층이 애노드 집전체의 하나의 주요 표면 상에 있는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 23

제20항에 있어서, 애노드 물질 층이 애노드 집전체의 두 주요 표면 상에 있는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 24

하기를 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소를 형성하는 방법:

대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐을 통해 금속 입자를 기판 상에 증착하여 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 형성하는 단계, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고 여기서 기판은 애노드 집전체 또는 다공성 폴리머 세퍼레이터이며; 및

금속 입자의 증착과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에, 대기압 플라즈마에서 제1 노즐을 통해 또는 대기압 플라즈마에서 플라즈마 장치의 제2 노즐을 통해 실록산 전구체로부터 형성된 활성 애노드 물질 입자를 증착하는 단계, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 실리콘 및 SiO_x로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하며;

여기서 금속 입자는 1 내지 15 마이크로미터이고 활성 애노드 물질 입자는 5 내지 900 나노미터이며; 및

여기서 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자에 부착되어 기판 상에 애노드 물질의 층을 형성함.

청구항 25

제24항에 있어서, 활성 애노드 물질 입자는 알케인 가스로부터 형성된 흑연질 탄소 및/또는 유기 리튬 화합물로부터 형성되거나 리튬 와이어로부터 스퍼터된 리튬을 추가적으로 포함하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 2017년 3월 26일자 출원된 미국 가특허 출원 제62/476,787호, 및 2017년 12월 19일자 출원된 미국 정규특허 출원 제15/847,154호의 이익을 주장하며, 이는 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된다.

[0002]

본 발명은 리튬-이온 전지의 전극, 이러한 전극의 제조 방법, 및 리튬-이온 전지 및 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

이 섹션은 본 발명을 이해하는데 도움이 되는 정보를 제공하지만 반드시 선행 기술인 것은 아니다.

[0004]

자동차 및 다른 고-에너지 장치 및 장비에서 전기 모터에 전력을 공급하기 위한 리튬-이온 배터리의 사용은 더 높은 중량측정 용량 및 더 높은 부피측정 용량 배터리의 요구를 이끌어왔다. 흑연질 탄소는 리튬-이온 전지에서 음극 (애노드)을 위한 내구성 있고 유용한 리튬-삽입 물질이지만, 이는 이러한 리튬 삽입을 위한 상대적으로 낮은 용량을 가진다. 실리콘 (이론 용량, Li₁₅Si₄의 경우 3579 mAh/g) 및 주석 (이론 용량, Li₂₂Sn₅의 경우 992 mAh/g)과 같은 다른 잠재적 전극 물질은 흑연보다 리튬 삽입을 위한 훨씬 더 높은 이론적인 용량을 가진다. 그러나, 리튬화 및 탈리튬화 공정 동안 실리콘에 대한 최대 300 부피 퍼센트의 부피 변화는 활성 실리콘 물질의

파괴 및 결과적으로 애노드 입자가 부착된 전도성 첨가제 또는 집전체와의 전기적 접촉의 손실을 초래한다. 주석은 리튬화 시 큰 부피 팽창의 유사한 문제를 가지며, 이는 다시 급속한 용량 저하로 이어진다.

[0005] 실리콘-기반 물질을 함유하는 전극은 중합체 결합제 용액 또는 분산액과 함께 실리콘 입자 또는 실리콘 산화물 (SiO_x) 입자, 흑연, 및 전도성 탄소 입자의 슬러리를 형성함으로써 제조되어 왔다. 예를 들어, 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된, Yu, 국제출원 (PCT) 공개 번호 WO 2016/082120은 대기압 플라즈마 분무 장치를 사용하여 표면 상에 전극 입자의 다공성 층을 형성하는 것을 기술한다. 이어서 비-플라즈마 분무 장치가 사용되어 중합체 결합제 물질의 수용액을 다공성 층 상에 분무한다. 물이 증발하고 중합체 결합제는 입자를 함께 그리고 표면에 결합시킨다.

[0006] 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된, Gayden, 미국 특허 출원 공개 제 2016/0254533호는 리튬-이온 전지 및 배터리용 전극을 제조하는데 있어 대기압 플라즈마 스트림의 용도를 기술한다. 기술된 방법에서, 리튬 이온 수용 및 방출 전극 물질의 입자는 전도성 금속의 입자로 코팅되거나 혼합된다. 금속으로 프리코팅(pre-coated)되거나 금속 및 전극 물질의 입자로 혼합된 전극 물질 입자(예를 들어, 구리-코팅된 실리콘 입자 또는 구리 입자 및 실리콘 입자의 혼합물)는 기판 상에 증착되기 전에 금속을 부분적으로 녹이는 플라즈마 스트림으로 전달되어 전극을 형성한다. 전극 물질 입자는 수십 나노미터 내지 수십 마이크론의 범위일 수 있다. US 2016/0254533 방법은 유기 결합제에 대한 필요성을 피하고 보다 높은 전지 용량 및 전력을 위한 활성 전극 물질의 더 두껍고, 더 낮은 스트레스 막의 증착을 허용한다고 한다.

[0007] 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된, Deng 등의 미국 특허 출원 공개 제2017/0121807호는 리튬 이차 전지용 전극 물질의 비-금속 입자가 대기압 플라즈마 스트림에 배치되고 기판 상의 연속 층에 증착되기 전 원소 금속의 입자로 코팅된 전극 물질을 형성하는 방법을 기술한다. 금속 입자는 증착 중에 충분히 용융되어 비-금속 전극 물질 입자를 서로 및 기판에 결합시킨다.

[0008] 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된, Deng 등의 미국 특허 출원 공개 제2017/0301958호는 리튬 배터리용 리튬-이온 전지의 다층을 순차적으로 형성하기 위한 대기압 플라즈마 분무 증착 장치를 기술한다. 따라서, 적절한 기판 층은 일련의 플라즈마 분무 장치를 지나 전달되어 집전체 층, 미립자 전극 물질 층, 다공성 세퍼레이터 층, 대향 전극 층, 및 제2 집전체 층을 순차적으로 형성한다.

[0009] 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된, Yu 등의 미국 특허 출원 공개 제2017/0309888호는 소정의 에너지 레벨 및 최대 3500°C의 온도에서 대기압 플라즈마에 노출될 때, 탄소 또는 금속 산화물로 전환되고, 탄소 또는 금속 산화물 코팅된 활성 전극 물질은 전극을 형성함에 있어서 기판 상에 증착되는, 액체 전구체 분산액으로 활성 전극 물질을 코팅하는 것을 기술한다.

[0010] 실리콘-함유 및 금속-함유 음극 물질 구조 조성물과 같은, 리튬-이온 배터리의 사용 동안 더 내구성 있고 더 높은 용량을 유지하는, 높은 이론적 용량을 가지는 물질로부터 리튬 이온 전지 전극을 형성하는 방법에 대한 필요성이 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0011] 이러한 필요성은 대기압 플라즈마 증착 공정에 의한 애노드 구성요소를 제조하는 개시된 방법 및 활성 애노드 물질의 입자 (즉, 리튬-이온 수용 및 방출 물질의 입자, 예를 들어 실리콘 또는 실리콘-함유 화합물, 특히 SiO_x 와 같은 고용량 리튬 이온 삽입 물질)가 금속 입자의 다공성 네트워크 상에 증착되는 리튬-이온 전지용 개시된 애노드 구성요소에 의해 충족된다. 이 애노드 구조는 대기압 플라즈마 적용 방법 및 활성 애노드 물질의 나노미터-크기의 입자, 예를 들어 실리콘 또는 SiO_x 가 동일한 플라즈마 증착 장치에서 동일하거나 다른 노즐로부터 증착되고 (금속 입자의 증착과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후), 구리와 같은 금속의 부착된, 마이크로미터-크기의 입자에 의해 형성된 다공성 네트워크의 표면 및/또는 공극에 부착되는 방법에서의 장치를 사용하여 형성될 수 있다. 다공성 금속 층은 입자들이 서로 및 이들이 증착된 기판 상에 충분히 부착되어 층 내에서 안정하고 내구성 있는 입자의 다공성 네트워크를 기판 상에 형성하도록 금속 입자가 표면 연화된, 표면 용융된, 또는 표면

에너지 활성화된 대기압 플라즈마 증착 방법에 의해 형성될 수 있다. 활성 애노드 물질의 나노미터-크기의 입자는 바람직하게는 활성 애노드 물질 입자의 적어도 일부가 다공성 금속 층의 외부 표면 및 공극에서 금속 입자에 부착되도록 동일한 플라즈마 증착 장치의 대기압 플라즈마 (선택적으로 동일한 플라즈마 및 노즐, 또는 제2 플라즈마 및 제2 노즐로부터)로부터 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에 증착된다. 다른 입자는 부착되지 않을 수 있지만, 대신 금속 입자에 부착된 입자에 의해 애노드 물질 층에 포획되거나 고정될 수 있다. 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크는 전자 작동에서 전해질로부터 리튬 이온을 삽입할 때 리튬화 및 탈리튬화 공정 동안 전극이 파열 및 손상을 피하도록 활성 (예를 들어, 실리콘-함유) 애노드 물질의 팽창을 수용한다. 부착된 금속 입자의 다공성 금속 네트워크는 전체 전극 층 면적을 유지하면서 금속 입자의 표면 상 (다공성 구조의 내부 공극을 포함)에 부착된 나노미터-크기의 활성 애노드 물질 입자가 리튬화 및 탈리튬화 공정 동안 팽창 및 수축하도록 한다.

[0012] 대기압 플라즈마 적용은 15,000°C 이상의 온도를 전형적으로 사용하는 열 플라즈마 방법과 대조적인, 냉온 또는 저온 플라즈마 적용 방법이다. 대기압 플라즈마 적용은 약 3500°C 미만의 온도 또는 약 2000°C 미만의 온도에서 수행될 수 있다.

[0013] 바람직한 방법에서, 애노드 구성요소는 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐을 통해 금속 입자를 기판 상에 증착시켜, 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 형성하고, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족 금속, 이들의 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고 여기서 기판은 애노드 집전체 또는 다공성 폴리머 세퍼레이터이다; 및 금속 입자를 증착하는 것과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에, 대기압 플라즈마에서 플라즈마 장치의 제1 노즐 또는 제2 노즐을 통해 실록산 전구체로부터 형성된 활성 애노드 물질 입자를 증착함으로써 형성되는 것으로, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 실리콘 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 부재를 포함한다. 금속 입자는 약 1 내지 약 15 마이크로미터이고 활성 애노드 물질 입자는 약 5 내지 약 900 나노미터이다. 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자에 부착되어 기판 상에 애노드 물질의 층을 형성한다. 탄소질 전구체가 전구체 증기에 포함되어 활성 애노드 물질 입자 내에 흑연질 탄소를 형성할 수 있다; 리튬 공급원은 활성 애노드 물질 입자를 사전-리튬화하는데 사용될 수 있다.

[0014] 본 발명의 실시의 다른 목적 및 장점은 예시적인 실시형태의 하기의 설명으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 실시형태는 하기의 도면 및 설명을 참조하여 더 잘 이해될 수 있다. 도면의 구성요소는 반드시 크기 조정할 필요는 없으며, 대신 실시형태의 원리를 설명하기 위해 강조된다. 모든 가능한 구현이 아니라 선택된 측면의 예시적인 목적을 위한 도면은 본 개시의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

도 1은 기판 (예를 들어, 금속 집전 포일 또는 폴리프로필렌 세퍼레이터 기판) 상에 활성 애노드 물질 입자를 운반하는 금속 입자의 플라즈마-증착된 층의 단면 층의 개략도이다;

도 2는 금속 입자의 표면 상 및 금속 입자 사이의 공극에 운반되는 나노미터-크기의 활성 애노드 물질 입자를 갖는 마이크로미터-크기의 금속 입자의 플라즈마-증착된 다공성 층의 개략적인, 2차원 평면도이다;

도 3은 금속 입자의 표면 상 및 금속 입자 사이의 공극에 운반되는 나노미터-크기의 활성 애노드 물질 입자를 갖는 마이크로미터-크기의 금속 입자의 플라즈마 증착된 층의 일부의 개략적인, 3차원 도면이다; 및

도 4는 애노드 물질 구성요소를 전달하고 애노드 구조를 제조할 때 기판 상에 순차적으로 또는 함께 이들을 적용하기 위한 분말 전달 시스템 및 대기압 플라즈마 노즐을 갖는 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 정의

[0017] "하나의", "하나의", "그", "적어도 하나," 및 "하나 이상"은 항목 중 적어도 하나가 존재함을 나타내기 위해 상호교환가능하게 사용된다; 복수의 이러한 항목이 문맥 상 명백하게 달리 나타내지 않는 한 존재할 수 있다. 첨부된 청구범위를 포함하여, 본 명세서에서 파라미터 (예를 들어, 수량 또는 조건)의 모든 수치는 "약"이 실제로 수치보다 앞에 나오는지 여부에 관계없이 용어 "약"에 의해 모든 예시에서 변형되는 것으로 이해되어야 한다. "약"은 명시된 수치가 약간의 부정확성을 허용함을 나타낸다 (값에서 정확성에 대한 몇몇 접근 방식을 가짐; 대략 또는 합리적으로 값에 근접함; 거의). "약"에 의해 제공된 부정확성이 이 일반적인 의미로 당업계에서 달리 이해되지 않는다면, 본원에 사용된 "약"은 이러한 파라미터를 측정하고 사용하는 통상적인 방법으로부터

발생할 수 있는 최소한의 변화를 나타낸다. 또한, 범위의 개시는 전체 범위 내에서 모든 값 및 추가로 분할된 범위의 개시를 포함한다.

- [0018] 용어 "포함하다", "포함하는(comprising)", "포함하는(including)," 및 "갖는"은 포괄적이고 따라서 언급된 특징, 정수, 단계, 연산, 요소, 및/또는 구성요소의 존재를 명시하지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 연산, 요소, 구성요소 및/또는 이들 군의 존재 또는 추가를 배제하지는 않는다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "또는"은 연관된 열거된 항목들 중 하나 이상의 임의의 및 모든 조합을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 입자의 부착 (다른 금속 입자에 금속 입자 또는 금속 입자에 활성 애노드 물질 입자)을 설명하기 위해 사용될 때 "부착된"은 입자가 용융 물질로 완전히 용융되지 않고 금속 입자의 몸체에서 야금학적 변화를 겪지 않는 동안에 입자의 표면 부착을 의미한다. 금속 입자는 약 3500°C 이하의 온도에서 대기압 플라즈마에 의한 표면 연화, 표면 용융, 또는 표면 에너지 활성화에 의해 부착된다.
- [0020] "대기압 플라즈마 증착" 또는 "대기압 플라즈마 적용"은 약 3500°C 이하의 온도에서 수행되는 플라즈마 증착 방법을 지칭한다.
- [0021] "입자 크기"는 ISO 13320 시험 방법에 의해 결정된 바와 같은 평균 입자 크기를 지칭한다.
- [0022] 예시적이고, 비-제한적인 실시형태의 상세한 설명이 이어진다.
- [0023] 본 발명의 공정은 대기압 플라즈마 증착 방법 및 장치를 사용하여 리튬-이온 전기화학 전지를 위한 고용량 애노드 구조를 형성하여 대기압 플라즈마에 의해 표면 연화된, 표면 용융된, 또는 표면 에너지 활성화된 금속의 공-증착된, 겹침-증착된, 또는 순차적으로-증착된 입자를 형성하여 리튬-이온 전기화학 전지 및 배터리에 사용하기에 적합한 기판 상에 활성 애노드 물질 (예를 들어, 실리콘-함유 활성 전극 물질)의 입자를 부착시키는 금속 입자의 부착된 네트워크를 형성한다. 활성 애노드 물질은 바람직하게는 플라즈마 증착 공정에서 실록산 화합물 (플라즈마에서 증기로 존재함)로부터 형성되는데, 이는 금속 입자를 증착하는데 사용되는 동일한 플라즈마 또는 동일한 대기압 플라즈마 증착 장치의 제2 노즐로부터 활성 애노드 입자를 증착하는 제2 플라즈마일 수 있다. 활성 애노드 물질의 입자를 함유하는 금속 입자 네트워크는 전지 또는 배터리에서 애노드 구조를 지지하고 전지 또는 배터리의 작동에서 애노드 구조와 상호작용하는 기판 상에 부착된다. 활성 애노드 물질은 플라즈마에서 실록산과 같은 전구체로부터 형성될 수 있고 동일한 노즐 또는 제2 노즐을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0024] 본 공정에서 대기압 플라즈마는 질소와 같은 플라즈마-가열된 불활성 기체를 사용하여 플로우 노즐 내부에서 생성된다. 예를 들어, 마이크론-크기의 구리 입자 및 기화된 헥사메틸디실록산 (HMDSO)과 같은 적절한 실록산 전구체는 각각 플라즈마 스트림으로 향하는 별도의 개구부를 통해 공급되어 표면 연화된, 표면 용융된, 또는 표면 에너지 활성화된 Cu 입자 및 HMDSO 증기의 혼합물을 생성한다. HMDSO는 분해되어 SiO_x (예를 들어, SiO-SiO_2 복합체)의 나노미터-크기의 입자를 형성하며, 이는 예를 들어 5 나노미터 내지 900 나노미터의 범위 또는 50 내지 800 나노미터의 범위 또는 50 내지 750 나노미터의 범위일 수 있다. 이러한 SiO_x 나노입자는 플라즈마 스트림에서 마이크로-크기의 구리 입자와 혼합되고 그렇지 않으면 가열되지 않은 기판 표면에 대해 노즐을 통해 향한다. 예를 들어, 구리 집전체 표면과 맞물릴 때, 플라즈마 스트림이 꺾이고 SiO_x 입자 및 구리 입자가 수집되고 켄칭 (quenching)되어 부착된 입자의 다공성 층을 형성하며, 바람직하게는 증착된 물질의 표면 외부 부피의 약 40 내지 70%의 다공성을 갖는다. 대안적으로, 이 공정의 또 다른 실시형태에서, 구리 입자 및 실리콘의 나노입자, 실리콘 산화물-탄소 복합체, 실리콘-탄소 복합체, 또는 Li-Si 합금과 같은 실리콘 합금이 플라즈마 노즐 및 스트림으로 개별적으로 공급된다.
- [0025] 일반적으로, 플라즈마 노즐 내부에 형성된 활성 애노드 물질 입자는 약 5 또는 약 10 또는 약 50 또는 약 100 또는 약 200 나노미터 내지 최대 약 900 또는 최대 약 850 또는 최대 약 800 또는 최대 약 750 또는 최대 약 700 나노미터일 수 있다. 다양한 실시형태에서, 활성 애노드 물질 입자는 약 200 내지 약 800 나노미터 또는 약 250 내지 약 750 나노미터 또는 약 250 내지 약 600 나노미터일 수 있다. 일반적으로, 금속 입자는 약 1 내지 약 15 마이크로미터 또는 약 1 내지 약 12 마이크로미터 또는 약 1 내지 약 10 마이크로미터 또는 약 1 내지 약 5 또는 약 1 내지 약 3 마이크로미터일 수 있다. (입자 크기는 ISO 13320에 의해 측정된 평균 입자 크기로 제공된다.) 애노드 물질 층은 적합한 애노드 용량을 제공하기에 충분한 양의 활성 애노드 물질을 함유한다. 다양한 실시형태에서, 활성 애노드 물질 입자는 총 부피의 약 5% 내지 약 75%, 바람직하게는 총 부피의 약 20% 내지 약 70%, 및 보다 바람직하게는 금속 입자 및 활성 애노드 물질 입자를 함유하는 애노드 물질 층의 총 부피의 약 20% 내지 약 60% 또는 약 40% 내지 약 70% 또는 약 40% 내지 약 60%를 차지한다.

- [0026] 개시된 방법 및 애노드의 다양한 양태에서, 다공성 금속 층은 구리, 주석, 철, 니켈, 티타늄 코발트, 크롬, 텅스텐, 몰리브덴, 은, 금, 팔라듐, 백금, 주기율표 IB, IVA, 및 VIII 족으로부터의 다른 금속, 스테인레스 스틸과 같은 이들의 합금, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있는 금속 또는 금속들로 형성될 수 있으며, 이는 약 1 내지 약 15 마이크로미터의 금속 입자를 사용하여 금속에서 형성될 수 있다; 활성 애노드 물질은 실리콘, 실리콘 산화물 (특히 SiO_x 여기서 $x = 1$ 또는 2), SiO_x -C 복합체, 실리콘-탄소 복합체, Li-Si 합금과 같은 실리콘 합금, 리튬 티타네이트 (리튬 메타-티타네이트, Li_2TiO_3), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에서, 대기압 플라즈마 중착 방법은 리튬-이온 배터리용 다공성 애노드 구성요소를 형성하기 위해 사용된다. 애노드 물질은 금속성 (예를 들어, 구리) 집전 포일의 일면 또는 양면 또는 다공성 폴리머 (예를 들어, 폴리프로필렌) 세퍼레이터 층의 표면 상에 다공성 층으로서 중착될 수 있다. 집전 포일 또는 다공성 세퍼레이터 층은 플라즈마 중착 공정을 위한 기판으로서 기능한다. 중착된 다공성 층은 액체 리튬 이온-함유 전해질 용액으로 침투될 때 효율적인 애노드 물질로서의 사용을 위한 소정의 일관성, 두께 및 면적을 갖는다.
- [0028] 본 발명의 애노드 구성요소 구조는 구리, 주석, 또는 니켈과 같은 전도성 원소 금속의 다공성 미립자 매트릭스 (IB, VIII, IVA 족)를 가지는 것이며, 이는 더 작은 활성 애노드 물질 입자, 예컨대 실리콘-함유 (또는 주석-함유) 활성 애노드 물질 입자를 함유하고 지지하기 위해 형성된다. 금속 입자는 마이크로미터-크기이면서 활성 애노드 물질 입자는 서브 마이크로미터-크기이다. 플라즈마-중착된 원소 금속 입자의 크기는 약 1 내지 15 마이크로미터의 범위이고 중착된 층에서의 공극은 활성 애노드 물질의 입자를 운반하고 지지하도록 크기가 정해진다. 활성 애노드 물질은 원소 실리콘, SiO_x (예를 들어, SiO - SiO_2 복합체), 실리콘 산화물-탄소 복합체, 실리콘-탄소 복합체, 또는 Li-Si 합금과 같은 리튬 합금의 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 약 900 나노미터 이하, 또는 약 800 나노미터 이하, 예컨대 약 200 내지 약 800 나노미터 이하의 입자일 수 있고 활성 애노드 물질로서 플라즈마 중착될 수 있다. 리튬 또는 리튬 합금 및 주석 또는 주석 합금의 공-중착된 혼합물이 또한 애노드 물질로서 사용될 수 있다. 활성 애노드 물질의 입자는 금속 입자 사이의 공극을 포함하여, 중착된 금속 입자 네트워크 층의 금속 입자의 표면 상에 분산되고 부착된다. 따라서, 애노드 구성요소가 상용성 캐소드, 및 리튬-이온 전도성 전해질의 비-수성 용액으로 침투된 전극과 쌍을 이룰 때, 활성 애노드 물질의 고용량 특성이 이 새로운 애노드 구성요소에 대한 손상 없이 실현될 수 있다.
- [0029] 애노드 구조는 적절한 대기압 플라즈마 적용 장치를 이용하여 원소 금속 및 활성 애노드 물질의 공-중착에 의해 형성될 수 있다. 또는 원소 금속의 다공성 층은 선택된 애노드 물질의 입자의 후속 대기압 중착으로 먼저 형성될 수 있다. 2 부재 (two member) 애노드 구조의 개별 층을 형성함에 있어서 상이한 대기압 플라즈마 중착 조건을 조정하는 것이 바람직하거나 필요할 수 있다. 일 실시형태에서, 원소 금속 입자의 다공성 층의 중착이 먼저 완료될 것이다. 이어서, 금속 층의 공극 내로의 더 작은 애노드 물질의 입자의 플라즈마 중착은 동일한 플라즈마 장치에서, 동일한 또는 제2 노즐로부터 동시에 또는 순차적으로 수행될 것이다. 활성 애노드 물질 입자는 탄소 공급원, 예컨대 메탄, 에탄, 또는 프로판과 같은 알케인이 실록산 전구체 증기와 함께 플라즈마에 도입되면 흑연질 탄소를 포함할 수 있다. 유사하게, 활성 애노드 물질 입자는 전구체에 유기 리튬 아미드와 같은 리튬을 함유하는 휘발성 액체 전구체를 포함하거나, 플라즈마 스트림에서 리튬 와이어를 스팍터링하거나 또는 나노미터-크기의 리튬 입자, 예를 들어 보호 카보네이트 코팅이 있는 리튬 입자를 적어도 약 700°C의 온도에서 플라즈마 스트림으로 도입함으로써 리튬화될 수 있다. 탄소 또는 리튬 개질체는 동일한 플라즈마 장치에서 활성 애노드 물질 입자를 중착하기 위해 사용되는 플라즈마 노즐로부터 분리된 플라즈마 노즐을 사용하여 대안적으로 적용될 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에서, SiO_x -흑연 복합체 활성 애노드 물질 입자는 동일한 플라즈마 노즐에서 SiO_x 에 대한 전구체 증기 (예를 들어 테트라에틸실록산과 같은 테트라알킬실록산 또는 헥사메틸디실록산과 같은 헥사알킬디실록산) 및 2차 탄소 공급원 (예컨대 메탄, 에탄 또는 프로판과 같은 알케인)을 혼합함으로써 형성된다. 플라즈마 노즐은 금속 입자를 중착하는데 사용된 동일한 플라즈마 노즐일 수 있거나 또는 금속 입자를 중착하는데 사용되는 플라즈마 노즐과 동일한 플라즈마 중착 장치에서의 제2 플라즈마 노즐일 수 있다. 대안적으로, 2차 탄소 공급원은 금속 입자를 중착하기 위해 사용되는 플라즈마 노즐 내로 도입될 수 있고 동일한 플라즈마 중착 장치에서 제2 플라즈마 노즐이 실리콘-함유 활성 애노드 물질 입자를 중착하기 위해 사용될 수 있다.
- [0031] 유사하게, 리튬화된 (리튬-도핑된) 활성 애노드 물질, 예를 들어 SiO_x -Li 복합체 또는 SiO_x -C-Li 복합체는, 동일한 플라즈마 노즐에서 유기 리튬 전구체 증기를 SiO_x 에 대한 전구체 증기 (예를 들어 테트라에틸실록산과 같은 테트라알킬실록산 또는 헥사메틸디실록산과 같은 헥사알킬디실록산) 및 선택적으로 2차 탄소 공급원 (예컨대 메

탄, 에탄, 또는 프로판과 같은 알케인)과 혼합함으로써 형성될 수 있다. 유기 리튬 전구체의 예는 리튬 아세테이트, 리튬 비스(n-프로필디메틸실릴)아미드, 및 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드이다. 플라즈마 노즐은 금속 입자를 증착하는데 사용된 동일한 플라즈마 노즐일 수 있거나 또는 금속 입자를 증착하는데 사용되는 플라즈마 노즐과 동일한 플라즈마 증착 장치에서 제2 플라즈마 노즐일 수 있다. 대안적으로, 유기 리튬 전구체 및/또는 2차 탄소 공급원은 금속 입자를 증착하는데 사용되는 플라즈마 노즐로 도입될 수 있고 동일한 플라즈마 증착 장치에서 제2 플라즈마 노즐은 실리콘-함유 활성 애노드 물질 입자를 증착하는데 사용될 수 있다.

[0032]

일 실시형태에서, 표면 연화된, 표면 용융된, 또는 표면 에너지 활성화된 금속 입자의 다공성 층은 대기압 플라즈마 적용 장치에서 형성되고 선택된 기판 상에 부착된 금속 입자의 다공성, 일반적으로 균일하게 두꺼운 층으로 증착된다. 냉각 시에, 증착된 물질은 더 작은 활성 애노드 물질 입자의 후속 플라즈마 증착을 위한 다공성 금속 매트릭스를 형성한다. 적합한 금속 매트릭스 물질은 리튬-이온 배터리용 애노드를 위한 구리, 주석, 또는 니켈 (IB, VIII, IVA 족)을 포함한다. 특정 실시형태에서, 구리는 다공성 전도성 매트릭스를 형성하기 위한 하나의 바람직한 금속이다. 선택된 금속은 대기압 플라즈마 증착 노즐로 플라즈마 스트림으로 향하는 적합한 운반 기체 또는 플라즈마 스트림에서 스퍼터링되거나 플라즈마 노즐 내부에서 증발되는 와이어 형태 내의 입자로서 도입될 수 있다. 대기압 발생기에서 사용되는 전력은 적합한 온도에서 약 1 내지 약 15 마이크로미터 범위의 입자 크기를 갖는 금속 입자를 증착하도록 제어되어 두께로 최대 약 150 마이크로미터일 수 있는 부착된 금속 입자의 일반적으로 균일하게 두꺼운, 다공성 네트워크를 형성한다. 금속 입자는 부착성 다공성 층을 형성하는 데에 있어서 서로 및 기판에 부착된다. 이 금속 입자 매트릭스 또는 네트워크 층의 공극은 선택된 활성 애노드 물질의 더 작은 대기압 플라즈마-증착된 입자에 대한 수용 사이트 (reception site)를 제공하도록 의도되고 관리된다.

[0033]

본 발명의 일부 실시에서, 서브 마이크로미터-크기의 활성 애노드 물질의 입자는 적합한 전구체 증기로부터 플라즈마 활성화 노즐에서 생성될 수 있고 동일한 플라즈마 활성화 노즐에서 더 큰 금속 입자와 공-증착될 수 있다. 활성 애노드 물질 입자 크기는 금속 입자 유량에 상대적인 전구체 유량, 플라즈마 전력, 기판의 온도, 플라즈마 작동 가스 및 유량, 및 기판에 상대적인 플라즈마 노즐 헤드의 트레버싱 속도 (traversing speed)와 같은 공정 파라미터에 의해 제어될 수 있다. 활성 애노드 물질의 더 작은 입자는 금속 매트릭스 층의 표면 및 공극에 증착된다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 활성 애노드 물질의 입자는 형성된 금속 매트릭스 층에 후속적으로 증착되는 반면, 금속 입자는 계속 표면 연화, 표면 용융, 또는 표면 에너지 활성화된다. 기판 상에 플라즈마 노즐의 다수의 연속적인 통로에 설명된 바와 같이 복수의 애노드 물질 층을 형성하는 데에 있어서 상이한 대기압 플라즈마 조건을 사용하여 기판 상에 최대 150 마이크로미터의 총 두께의 복수의 애노드 물질 층을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 선택된 기판 상에 적합한 두께의 복수의 애노드 층의 형성은 원소 금속 입자 및 더 작은 애노드 물질의 입자의 조합의 하나 이상의 추가 층의 증착에 의해 달성되거나 요구될 수 있다. 층들은 활성 애노드 물질의 농도 및 조성물, 금속 매트릭스 다공도, 금속 입자 조성물, 네트워크 다공도, 금속 입자 크기, 활성 애노드 물질 입자 크기, 및 이들의 임의의 조합에 있어 플라즈마에 공급되는 물질을 다르게 하거나, 플라즈마 또는 플라즈마들에 상대적인 물질의 투입률을 다르게 하거나, 입자 또는 전구체 증기의 투입률을 다르게 하거나, 플라즈마의 전력을 다르게 하거나, 플라즈마 노즐이 운반되고 기판 표면에 상대적으로 이동되는 속도를 바꾸거나, 또는 노즐 및 기판 사이의 거리를 바꿈으로써, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 서로 상이할 수 있다.

[0034]

적합한 애노드 물질은 원소 실리콘, SiO_x (예를 들어, SiO-SiO_2 복합체), $\text{SiO}_x\text{-C}$ 복합체, 실리콘-탄소 복합체, Li-Si 합금과 같은 리튬 합금, 리튬 및 주석의 합금 (Li-Sn), 리튬, 실리콘, 또는 주석을 함유하는 합금, 또는 이들의 조합을 포함한다. SiO_x (예를 들어, SiO-SiO_2 복합체) 입자의 증착물이 활성 애노드 물질용 전구체를 플라즈마 환경에 도입함으로써 형성될 수 있다. 적합한 전구체의 예는 헥사메틸디실록산 (HMDSO) 또는 테트라에틸 실록산 (TEOS)을 포함하며, 이는 플라즈마 노즐에서 적합한 플라즈마 스트림으로 분해되어 SiO_x ($x=1-2$, 예를 들어, SiO-SiO_2 복합체)의 나노-크기 입자를 형성할 수 있다.

[0035]

리튬 배터리용 애노드 구성요소를 제조함에 있어서, 다공성 애노드 층은 비교적 얇은 구리 집전 포일의 양면 상에 증착될 수 있다. 본 발명의 실시에서, 플라즈마-증착된 금속 및 활성 애노드 물질 매트릭스는 적절한 애노드 집전 포일의 주요 표면의 하나 또는 둘 모두에 증착될 수 있다. 본 발명의 방법의 다른 실시에서, 플라즈마-증착된 금속 매트릭스 물질 및 활성 애노드 물질은 다공성 폴리머 세퍼레이터 층의 주요 표면 상에 증착될 수 있다. 예를 들어, 다공성 폴리프로필렌 섬유 구조는 폴리머 세퍼레이터의 표면의 성질이 세퍼레이터의 공극 내로 플라즈마-증착된 애노드 물질의 침입을 허용하지 않을 때 기판으로서 기능할 수 있다. 애노드 물질이 세퍼레이

터의 주요 표면 상에 증착될 때, 집전 포일은 일반적으로 플라즈마-증착된 애노드 구조의 반대쪽에 적용되거나 형성될 것이다.

[0036] 특정 예시적인 실시예에서, SiO_x 및 구리의 적절한 저온 플라즈마 분무된 혼합물은 층의 표면 부피의 40% 내지 약 70%의 다공성을 갖는 다공성 애노드 층으로서 형성될 것이다. 전극 층은, 예를 들어, 구리 집전 포일의 주요 표면 또는 폴리머 세퍼레이터의 수용 표면 상에 형성될 수 있다. 전형적으로, 증착된 SiO_x 의 부피 대 증착된 구리의 부피의 비는 약 0.4-0.7 (또는 SiO_x 대 구리의 2:3 내지 2:5 부/용량)이다.

[0037] 본 발명은 이제 도면을 참조하여 추가로 설명된다. 이제 도 1을 참조하면, 활성 애노드 물질 (예를 들어, SiO_x) 입자 (14)를 운반하는 금속 (예를 들어, 구리) 입자 (12)의 플라즈마-증착된 층 (10)은 금속 (예를 들어, 구리) 집전 포일 또는 폴리머 (예를 들어, 폴리프로필렌) 세퍼레이터 기판 (16) 상에 부착된다. 증착된, 부착된 금속 입자 (12) 및 증착된, 부착된 활성 애노드 물질 입자 (14)는 일반적으로 구형으로 도시되어 있지만, 플라즈마-증착된 입자는 불규칙한 형상을 가질 수 있다. 입자의 크기는 이들의 가장 큰 면적을 특징으로 한다. 그리고 증착된 층의 다공도는 이의 지지 기판으로부터 바깥쪽으로 연장될 때 표면 부피의 비율 또는 백분율로 결정될 수 있다.

[0038] 증착된, 부착된 금속 입자 (12)는 증착된 활성 애노드 물질 입자 (14)보다 크고, 활성 애노드 물질 입자 (14)가 부착되고 후속적으로 배치된 리튬 이온-함유 전해질 용액과 침투를 위한 표면 및 공극 부피를 제공한다. 일반적으로, 금속 입자 (12)는 임의의 규칙적인 형태일 필요는 없으며, 공극 크기는 광범위하게 변할 수 있다. 금속 입자는 입자가 서로 및 이들이 증착되는 기판에 부착되도록 표면 연화, 표면 용융, 또는 표면 에너지 활성화되고 애노드 물질 층이 우수한 열적 및 전기 전도성으로 내구성이 있도록 부착하는 활성 애노드 물질 입자 (14)에 대한 안정한 매트릭스 또는 스캐폴드를 형성하기에 충분한 밀도를 갖는다.

[0039] 도 2는 금속 입자 (12)의 표면 상 및 금속 입자 (12) 사이의 공극 (18)에 부착된 나노미터-크기의 활성 애노드 물질 입자 (14)를 갖는 마이크로미터-크기의 금속 입자 (12)로 이루어진 다공성 층 (10)의 개략적인 평면도를 도시한다.

[0040] 도 3은 금속 입자 (12)의 표면 및 금속 입자 (12) 사이의 공극에 부착된 나노미터-크기의 활성 애노드 물질 입자 (14)를 갖는 마이크로미터-크기의 금속 입자 (12)의 플라즈마 증착된 층 (10)의 일부의 개략적인 3차원 도면이다.

[0041] 대기압 플라즈마 증착 방법이 알려져 있으며, 플라즈마 스프레이 노즐은 상업적으로 이용 가능하다. 이제 도 4를 참조하면, 대기압 플라즈마 장치 (100)는 질소, 형성 가스 (질소-수소 가스 혼합물)와 같은 적합한 작동 가스, 또는 헬륨 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 유동 스트림을 도입 및 전도하기 위한 상류 원형 유동 챔버 (110)를 갖는다. 이 실시형태에서, 이 예시적인 초기 유동 챔버 (110)는 더 작은 원형 유동 챔버 (110')에 내향으로 가늘어진다. 상술한 바와 같이, 애노드용 금속 매트릭스 입자는 구리, 주석, 및 니켈 (IB, VIII, IVA 족) 입자를 포함한다. 활성 애노드 물질은 실리콘, 실리콘 산화물 (SiO_x), 리튬 및 실리콘의 합금 (Li-Si), 리튬 및 주석의 합금 (Li-Sn)을 포함한다.

[0042] 선택된 물질 (116)의 입자의 입자 또는 전구체는 공급 투브 (112)를 통해 전달되고 메인 챔버에서 작동 가스 스트림으로 적절하게 도입된 다음 질소 (또는 다른 작동 가스)가 대기압에서 플라즈마 스트림으로 전환되는 플라즈마 노즐 (120)로 운반된다. 예를 들어, 구리 입자 (116)는 구리 입자의 유동 스트림을 도시하기 위해 부분적으로 분리된 적합한 공급 투브 (112)를 통해 전달될 수 있다. 실록산 전구체 증기 (118)는 실록산 증기 (118)의 플로잉 (flowing) 공급을 설명하기 위해 부분적으로 분리된 별도의 공급 투브 (114)를 통해 전달될 수 있다. 구리 입자가 플라즈마 스트림으로 들어가면 이들은 분산되고 실록산 전구체 증기와 혼합되며, 이는 분해되고 그 안에 및 그에 의해 운반되는 실리콘 산화물 (SiO_x 입자)의 혼합물의 나노미터-크기의 입자를 형성한다. 플라즈마 스트림이 하류 플라즈마-발생기 노즐 (120)을 통해 유동함에 따라, 형성된 플라즈마에 형성된 구리 입자 및 SiO_x 입자는 형성된 플라즈마에 의해 증착 온도로 가열된다. 입자 상 순간적인 열 영향은 최대 약 2000°C의 온도일 수 있다. 본 명세서에서 상기 언급된 바와 같이, 금속 입자는 입자가 서로 및 활성 전극 물질 입자에 부착되도록 플라즈마에서 연화되거나, 표면 용융되거나, 또는 표면 에너지 활성화된다.

[0043] 혼탁된 전극 물질 입자를 함유하고 운반하는 질소-계 플라즈마의 스트림 (122)은 리튬-이온 전지용 애노드용 구리 집전 포일과 같은 기판 (124)의 표면에 대해 노즐에 의해 점진적으로 지향된다. 기판 포일은 대기 플라즈마 증착 공정을 위해 적절한 작업 표면 (126) 상에 지지된다. 대기 플라즈마 증착을 위한 증착 기판은 코팅되지 않

은 커넥터 텁 (124')을 갖는 개별 집전 포일 (124)로서 도시되어 있다. 그러나 대기 플라즈마 증착을 위한 기판은 플라즈마의 경제적인 사용 및 적용을 위해 임의의 크기 및 형상일 수 있음이 이해되어야 한다. 기판을 제자리에 고정시키기 위해 적절한 고정구가 요구될 수 있고/있거나 마스크가 코팅된 영역 또는 영역들을 정의하기 위해 요구될 수 있음이 이해되어야 한다. 또한, 예를 들어, 명시된 더 작은 작업 전극 부재는 나중에 더 큰 초기 코팅된 기판으로부터 절단될 수 있다. 노즐은 입자 전극 물질이 집전 포일 기판 (124)의 표면 상에 명시된 두께의 다공성 애노드 전극 물질의 층 (128)으로서 증착되도록 적절한 경로 및 적절한 속도로 이동된다. 플라즈마 노즐은 로봇 팔 상에서 운반될 수 있고 플라즈마 발생 제어 및 로봇 팔의 움직임은 프로그래밍된 컴퓨터의 제어하에 관리된다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 기판은 플라즈마가 정지되어 있는 동안 이동된다.

[0044] 애노드 물질 입자의 층은 리튬화되어 제1 사이클 효율을 상당히 개선시키기 위해 그의 플라즈마 증착 동안 리튬 용량 손실을 효율적으로 보상할 수 있다. 이는 예를 들어 세 가지 방법 중 하나로 수행될 수 있다. 첫 번째 방식으로, 층이 집전체 또는 폴리머 세퍼레이터 기판 상에 형성될 때 리튬 금속의 와이어가 애노드 물질 층에 스퍼터 증착되도록 플라즈마 스트림에 배치될 수 있다. 두 번째 방법에서, 유기 리튬 전구체 증기는 동일한 플라즈마 노즐에서 SiO_x 에 대한 전구체 증기 및 선택적으로 2차 탄소 공급원 (예컨대 메탄, 에탄, 또는 프로판과 같은 알케인)과 혼합될 수 있다. 유기 리튬 전구체의 예는 리튬 아세테이트, 리튬 비스(n-프로필디메틸실릴)아미드, 및 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드이다. 플라즈마 노즐은 금속 입자를 증착하는데 사용된 동일한 플라즈마 노즐일 수 있거나 또는 금속 입자를 증착하는데 사용되는 플라즈마 노즐과 동일한 플라즈마 증착 장치에서의 제2 플라즈마 노즐일 수 있다. 제3 방법에서, 안정화된 리튬 금속 입자 (예를 들어, 리튬 카보네이트로로 코팅된 Li 금속, Li_2CO_3)의 입자는 혼합되고 다공성 금속 층을 형성하는 금속 입자를 가지는 공급 튜브 (112)로부터 공급되거나 공급 튜브 (112) 및 (114)로부터 분리된 추가 공급 튜브를 사용하여 공급될 수 있고, 대기 플라즈마 증착에 의해 기판 상에 공-증착된다. 애노드 물질 층에서 리튬 입자의 형태 및 크기는 플라즈마 노즐 길이, 플라즈마의 전력, 와이어 공급 속도를 따르는 진입 위치, 및/또는 다공성 네트워크를 형성하는 금속 입자의 증착 및 활성 애노드 물질 입자의 증착 (예를 들어, 전구체 실록산으로부터 플라즈마 스트림에 형성됨)에 상대적인 리튬 입자의 증착을 시원성함으로써 제어될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 리튬 금속은 증착 동안 반응하여 애노드 물질 층에 Si-Li 합금 나노미터-크기의 입자를 형성한다.

[0045] 본 발명에 따른 리튬 이온 전지는 (순서대로) 애노드 집전체, 금속 입자 표면 상 및 금속 입자들 사이의 공극에서 활성 애노드 물질 입자를 운반하는 금속 입자의 다공성 층을 포함하고, 및 선택적으로 리튬을 추가로 포함하는 본 발명의 애노드 물질 층; 다공성 폴리머 세퍼레이터 층; 캐소드 물질 층 (예를 들어, 리튬 및 다른 금속의 혼합 산화물 또는 인산염 예컨대 리튬-망간 산화물, 리튬-니켈 산화물, 및/또는 리튬-코발트 산화물, 리튬-망간-니켈-코발트 산화물, 리튬-니켈-코발트-알루미늄 산화물, 리튬 인산 철, 또는 이들 물질의 조합); 및 캐소드 집전체와 조립된다. 애노드 물질 층 및 캐소드 물질 층은 세퍼레이터 층의 이들의 각각의 측면 또는 이들의 각각의 집전체 상에 위치될 수 있다. 본 발명의 애노드 물질 층은 애노드 집전체 또는 세퍼레이터 층의 애노드 측면 상에 형성될 수 있음이 인정되어야 한다. 따라서, 애노드 구성요소가 애노드 집전체 및 애노드 물질 층을 포함할 때, 리튬 이온 전지는 애노드 구성요소, 다공성 폴리머 세퍼레이터 층; 캐소드 물질 층, 및 캐소드 집전체로부터 조립될 수 있다. 애노드 구성요소가 애노드 물질 층 및 세퍼레이터 층을 포함할 때, 리튬 이온 전지는 애노드 집전체, 본 발명의 애노드 구성요소, 캐소드 물질 층, 및 캐소드 집전체로부터 조립될 수 있다.

[0046] 리튬 전지 전해질, 종종 하나 이상의 유기 용매 (예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트)에 용해된 리튬 염 (예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$)은 리튬 이온 전지 조립체의 밀접하게 이격된 층들로 및 사이에 조심스럽게 도입된다. 이러한 리튬 이온 전지 조립체는 많은 참고 문헌에 기재된 바와 같이 잘 알려져 있으며, 본 발명의 리튬 이온 전지는 독창적인 애노드 물질 층이 사용된다는 점에서 이미-공지된 것과 구별된다. 본 발명에 따른 리튬-이온 배터리는 본 발명에 따른 적어도 하나의 리튬 이온 전지를 포함한다. 리튬-이온 배터리의 실시 형태에서, 금속 입자 표면 상에 부착된 활성 애노드 물질 입자를 운반하는 부착된 금속 입자의 다공성 층을 포함하고, 금속 입자 사이의 공극에서 금속 표면에 부착된 것을 포함하고, 및 선택적으로 리튬을 더 포함하는 본 발명의 애노드 물질 층은 애노드 집전체의 각 면에 적용된다. 이 실시형태에서, 배터리는 애노드 물질 층의 각 측면으로부터 외부로, 다공성 폴리머 세퍼레이터 층; 캐소드 물질 층; 및 캐소드 집전체와 함께 조립된다.

[0047] 하기를 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소를 형성하는 방법이 개시된다: 제1 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐을 통해 금속 입자를 기판 상에 증착하여 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 형성하는 단계, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고 여기서 기판은 애노드 집전체 또는 다공성 폴리머 세퍼레이터이며; 및 금

속 입자의 증착과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에, 제1 대기압 플라즈마로부터 제1 노즐을 통해 또는 제2 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제2 노즐을 통해 활성 애노드 물질 입자를 증착하는 단계, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 1 마이크로미터 미만이고 금속 입자보다 더 작고 실리콘 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 부재(member)를 포함하며, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자에 부착되어 기판 상에 애노드 물질 층을 형성한다. 이 방법에서, 금속 입자는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 가장 바람직하게는 1 내지 3 마이크로미터일 수 있고, 금속은 바람직하게는 구리, 주석, 철, 니켈, 티타늄 코발트, 크롬, 텉스텐, 몰리브덴, 은, 금, 팔라듐, 백금, 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군, 보다 바람직하게는 구리, 주석, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된다; 활성 애노드 물질 입자는 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 200 내지 800 나노미터, 더욱 바람직하게는 250 내지 750 나노미터, 및 가장 바람직하게는 250 내지 600 나노미터일 수 있고 활성 애노드 물질은 탄소를 함유할 수 있고 바람직하게는 리튬화되고, 및 애노드 물질 층은 폴리머 세퍼레이터의 하나의 주 층면 또는 애노드 집전체의 하나 또는 둘 모두의 주 층면 상에 형성될 수 있다. 방법에 의해 제조된 애노드 구성요소는 리튬 이온 전기화학 전지를 제조하는데 사용되고, 이는 이어서 리튬 이온 전기화학 배터리를 제조하는데 사용된다. 열거된 특징의 임의의 조합을 갖는 방법에 따르면, 활성 애노드 물질 입자는 흑연질 탄소를 포함하는 활성 애노드 물질 입자를 제공하기 위해 바람직하게는 실록산 증기, 더욱 바람직하게는 혼사메틸디실록산과 같은 혼사알킬디실록산 또는 테트라에틸실록산과 같은 테트라알킬 실록산을 포함하고, 선택적으로 알케인과 같은 유기 탄소 화합물, 바람직하게는 메탄, 에탄, 또는 프로판을 추가로 포함하고/하거나 리튬화된 활성 애노드 물질 입자를 제공하기 위해 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드와 같은 휘발성 유기 리튬 화합물을 포함하는, 전구체로부터 제1 또는 제2 대기압 플라즈마에서 형성될 수 있다. 활성 애노드 물질 입자가 전구체를 사용하여 플라즈마에서 형성되는지 여부에 관계없이, 활성 애노드 물질 입자는 리튬 와이어, 또는 플라즈마 노즐에서 기화된 리튬 전구체로부터 스퍼터링을 통해, 또는 대기압 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐, 제2 노즐, 또는 제3 노즐을 통해 증착된 표면 패시베이션을 선택적으로 포함하는 리튬 입자를 사용하여 리튬화될 수 있다.

[0048]

방법의 상기 열거된 실시형태 중 임의 또는 전부는 최대 약 150 마이크로미터의 총 두께를 갖는 기판 상에 복수의 애노드 물질 층을 형성하는데 사용될 수 있고, 여기서 금속 입자 조성물, 활성 애노드 물질 조성물, 활성 애노드 물질의 농도, 네트워크 다공도, 금속 입자 크기, 활성 애노드 물질 입자 크기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 부재는 복수의 층 중 임의의 2개의 층 사이에서 변할 수 있다.

[0049]

또한, 하기를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지를 위한 애노드 구성요소를 형성하는 방법이 개시된다: 대기 플라즈마로부터 플라즈마 장치의 제1 노즐을 통해 금속 입자를 기판 상에 증착시켜 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 형성하는 단계, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금 및, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고 여기서 기판은 애노드 집전체 또는 다공성 폴리머 세퍼레이터이며; 및 금속 입자를 증착하는 것과 동시에, 겹치거나, 또는 그 이후에, 대기압 플라즈마에서 플라즈마 장치의 제1 노즐 또는 제2 노즐을 통해 실록산 전구체로부터 형성된 활성 애노드 물질 입자를 증착하는 단계, 여기서 활성 애노드 물질 입자는 실리콘 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부재를 포함하고, 선택적으로 대기압 플라즈마에서 플라즈마 노즐에서 알케인 가스로부터 형성된 흑연질 탄소 및/또는 대기압 플라즈마에서 플라즈마 노즐에서 유기 리튬 화합물로부터 형성되거나 리튬 와이어로부터 스퍼터된 리튬을 추가적으로 포함하는 것으로, 여기서 금속 입자는 약 1 내지 약 15 마이크로미터이고 활성 애노드 물질 입자는 약 5 내지 약 900 나노미터이고; 및 여기서 활성 애노드 물질 입자는 금속 입자에 부착되어 기판 상에 애노드 물질의 층을 형성한다.

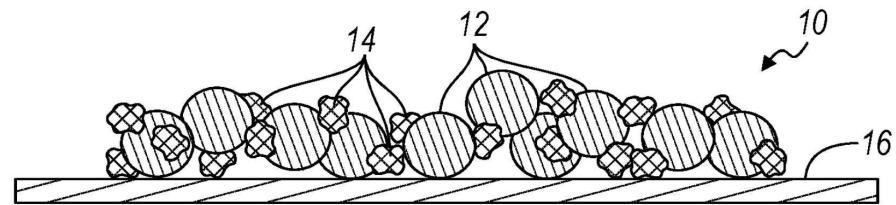
[0050]

또한, 애노드 집전체 또는 폴리머 세퍼레이터 상에 애노드 물질 층을 포함하는, 리튬-이온 전기화학 전지용 애노드 구성요소가 개시되는 것으로, 애노드 물질 층은 약 1 마이크로미터 내지 약 15, 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5 내지 1 내지 3 마이크로미터의 입자 크기를 가지는 부착된 금속 입자의 다공성 네트워크를 포함하는 것으로, 여기서 금속은 주기율표의 IB 족, IVA 족, 및 VIII 족의 금속, 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 구리, 주석, 철, 니켈, 티타늄 코발트, 크롬, 텉스텐, 몰리브덴, 은, 금, 팔라듐, 백금, 및 스테인레스 스틸로 이루어진 군으로부터 선택되며, 보다 바람직하게는 구리, 주석, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택된다; 및 활성 애노드 물질 입자는 실리콘 및 SiO_x 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부재를 포함하고, 선택적으로 흑연질 탄소 및/또는 리튬을 추가로 포함하고, 및 1 마이크로미터 보다 더 작고, 바람직하게는 200 내지 800 나노미터, 보다 바람직하게는 250 내지 750 나노미터, 및 가장 바람직하게는 200 내지 600 또는 250 내지 600 나노미터의 입자 크기를 갖고, 금속 입자에 부착되는 것으로, 여기서 애노드 물질 층은 약 5 부피% 내지 약 75 부피%, 바람직하게는 약 20 부피% 내

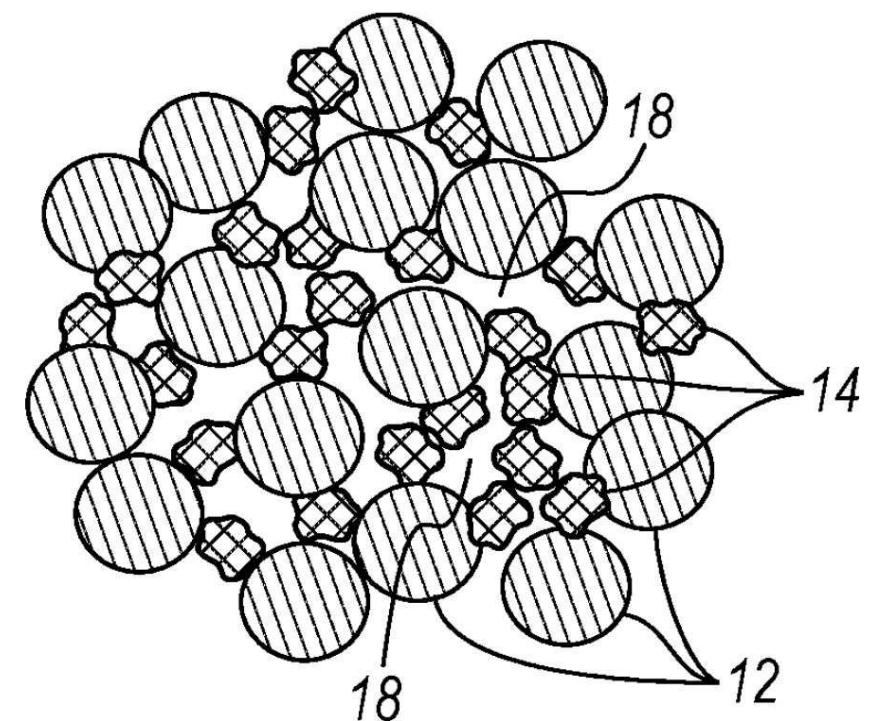
지 약 60 부피%의 활성 애노드 물질 입자를 포함한다. 애노드 물질 층은 기판 상에 단일층 또는 기판 상에 복수의 층일 수 있고, 여기서 선택적으로 금속 입자 조성물, 활성 애노드 물질 조성물, 활성 애노드 물질의 농도, 네트워크 다공성, 금속 입자 크기, 활성 애노드 물질 입자 크기, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 부재는 복수의 층 중 적어도 2개, 및 폴리머 세퍼레이터의 하나의 주 측면 또는 애노드 집전체의 하나 또는 둘 모두의 주 측면에 차이가 있다. 애노드 구성요소를 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지 및 리튬 이온 전기화학 전지를 포함하는 리튬 이온 전기화학 배터리가 또한 개시된다.

도면

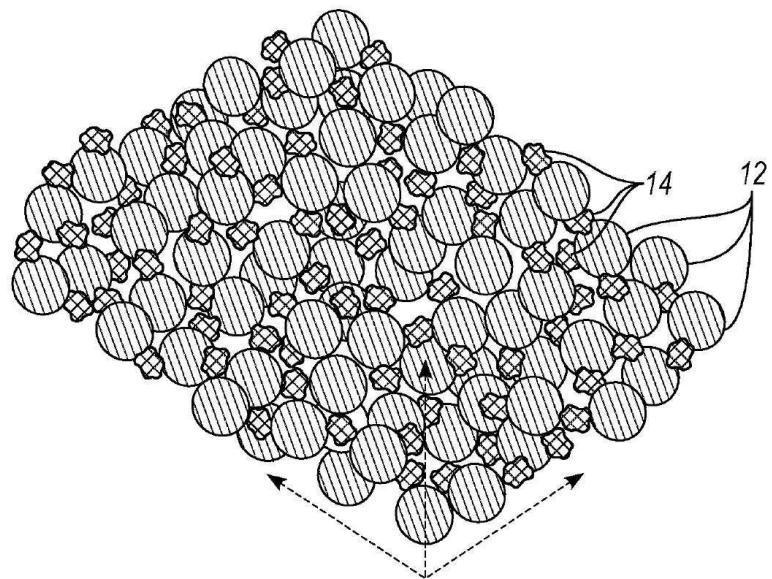
도면1



도면2



도면3



도면4

