



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068553
(43) 공개일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/956 (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/956 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7037876
(22) 출원일자(국제) 2023년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/059791
(87) 국제공개번호 WO 2023/198892
국제공개일자 2023년10월19일
(30) 우선권주장
22168581.1 2022년04월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
셀포스 그룹 게엠베하
독일, 72138 키르헨텔린스푸르트, 마흐덴슈트라세 6
(72) 발명자
쑤머 하이노
독일 76344 에겐슈타인-레오폴트샤펜 덴 하거 슈트라세 3
(74) 대리인
남승희, 이강민

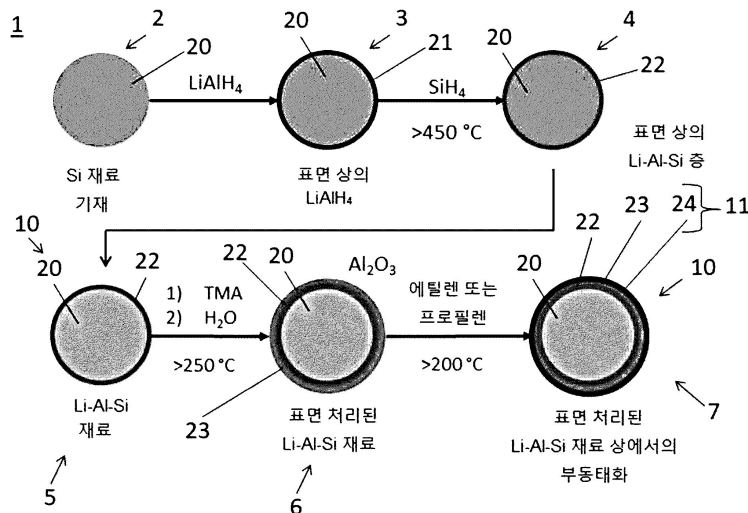
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 사전리튬화된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체, 이를 포함하는 애노드, 및 재료 배열체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 특히 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체로서 형성되는 리튬-실리콘-합금 재료 배열체로서, 30% 및 94%를 포함하여, 30% 내지 94%의 실리콘 함량을 갖고, 적어도 하나의 추가 원소, 특히 Na, B, C, Al, Fe, Ni, Ti와 같은 추가 원소를 포함하는 실리콘 재료 기재; 3% 및 25%를 포함하여, 3% 내지 25%의 Li 함량; 및 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용되는 표면 코팅 - 표면 코팅은 Li, Na, B, Al, Si, P, Ti, Fe 및 O 중 하나의 또는 다수의 원소를 포함하는 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층을 포함함 - 을 포함하는, 재료 배열체에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/386 (2025.01)

H01M 4/405 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

특히 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료로서 형성되는 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)로서,

- 30% 및 94%를 포함하여, 30% 내지 94%의 실리콘 함량을 갖고, 적어도 하나의 추가 원소, 특히 Na, C, B, Al, Fe, Ni, Ti와 같은 추가 원소를 포함하는 실리콘 재료 기재(20);

- 3% 및 25%를 포함하여, 3% 내지 25%의 Li 함량;

- 및 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용되는 표면 코팅(11) - 상기 표면 코팅(11)은 Li, Na, B, Al, Si, P, O, Fe 및 Ti 중 하나의 또는 다수의 원소를 포함하는 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층(22)을 포함함 - 을 포함하고,

상기 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층(22)은 원소들 Li, Na, B, Al, Si, P, Fe 및/또는 Ti 중 적어도 하나의 원소로부터의 금속 합금을 포함하는, 재료 배열체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 표면 코팅(11)의 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층(22)은 0.2 μm 내지 3 μm 의 범위 내의 층 두께를 포함하는, 재료 배열체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 제2 표면 코팅 층(23)은 원소들 Li, Na, B, Al, Si, P, Fe, Ti, Nb, Zr 및/또는 W 중 적어도 하나의 원소로부터의 금속 합금 및 금속 산화물을 포함하는, 재료 배열체.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 영역의 적어도 50%가 상기 표면 코팅(11)으로 덮이는, 재료 배열체.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 코팅(11)은 제2 표면 코팅 층(23)을 포함하고, 상기 제2 표면 코팅 층(23)이 상기 제1 표면 코팅 층(22) 위에 적용되거나, 또는 상기 제1 표면 코팅 층(22)이 상기 제2 표면 코팅 층(23) 위에 적용되는, 재료 배열체.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 표면 코팅(11)은, 예를 들어 탄소 코팅으로서 형성되는, 패시베이션(passivation)을 위한 제3 층(24)을 포함하는, 재료 배열체.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면적은 20 m^2/g 미만인, 재료 배열체.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 임의의 한 청구항에 따른 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 제조하기 위한 방법(1)으로서,

- 실리콘 함량이 30 내지 99.5%인 실리콘 재료 기재(20)가 제공되고;

- Li 또는 Na 화합물(21)이 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적용되고;

- Si, Fe, Ni 및/또는 Ti를 포함하는 적어도 하나의 추가 화합물이 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적용되어, 상기 Li 화합물과의 화학 반응을 제공하여서, 제1 표면 코팅 층(22)을 형성하고;
- 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)이 적어도 부분적으로 적용되고, 상기 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)은 리튬 산화물 또는 실리콘 산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 지르코늄 산화물 또는 니오븀 산화물 또는 텅스텐 산화물 또는 상기 언급된 산화물의 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 Li 또는 Na 화합물(21)은 LiAlH_4 또는 NaBH_4 로서 적용되고 용액 기반 방법 또는 건식 코팅 방법을 통해 실리콘 재료 기재(20)의 표면 상에 도입되는, 방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서, 적어도 하나의 제3 표면 코팅 층(24)이 적용되어 패시베이션 층을 형성하는, 방법.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 임의의 한 청구항에 있어서, 적어도 하나의 추가 화합물이 실란(SiH_4)으로서 적용되는, 방법.

청구항 12

청구항 8 내지 청구항 11 중 임의의 한 청구항에 있어서, 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)이 기체상 증착 방법(gas phase deposition)을 통해 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용되는, 방법.

청구항 13

청구항 8 내지 청구항 11 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 실리콘 재료 기재(20)와 원소들 Li, Na, B, Al, P, Ti, Fe, Zr, Nb, W 중 적어도 하나 이상의 원소로부터의 화합물을 혼합함으로써, 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)이 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용되는, 방법.

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 13 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역의 제2 표면 코팅 층(23)은, 원소들 Li, B, Al, Si, Zr, Nb 및 W 중 적어도 하나의 원소로부터의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 방법.

청구항 15

청구항 8 내지 청구항 14 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 또는 상기 제1 표면 코팅 층(22)의 표면 영역은 금속 알콕사이드 또는 금속 아미드 또는 알킬 금속 화합물로 처리되어, 가공된 화합물 층을 상기 표면 영역 상에 형성하고; 상기 표면 영역 상의 상기 가공된 화합물 층은 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리되어 상기 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)을 형성하는, 방법.

청구항 16

청구항 8 내지 청구항 15 중 임의의 한 청구항에 있어서, 리튬이 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역의 표면 코팅(11) 및/또는 상기 실리콘 재료 기재(20) 내로 도입되는, 방법.

청구항 17

청구항 8 내지 청구항 16 중 임의의 한 청구항에 있어서, 상기 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층(22) 및/또는 상기 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층(23)은 150° C 내지 450° C의 범위 내의 온도에서 상기 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적용되는, 방법.

청구항 18

청구항 15에 있어서, 상기 실리콘 재료 기재(20) 또는 상기 제1 표면 코팅 층(23)을 금속 알루미늄 또는 금속 아미드 또는 알킬 금속 화합물로 처리하여, 가공된 화합물 층을 형성하는 것, 및 상기 가공된 화합물 층을 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리하는 것은 적어도 1회 반복되는, 방법.

청구항 19

집전체(current collector)(111), 및 청구항 1 내지 청구항 7 중 임의의 한 청구항에 따른 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 포함하는 애노드 전극(110)으로서, 상기 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)는 상기 집전체(111)의 적어도 하나의 측부 상에 적어도 부분적으로 배열되는, 애노드 전극.

청구항 20

청구항 19에 따른 적어도 하나의 애노드 전극(110)을 제조하기 위한 방법으로서,

- 실리콘 재료, 특히 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)가 적어도 하나의 탄소 재료와 혼합되고,
- 상기 실리콘 재료가 수성 및/또는 비수성 결합제 용액과 결합되어 전극 페이스트를 형성하고,
- 상기 전극 페이스트가 집전체, 예컨대 전도체 포일에 적용되고,
- 상기 전극 페이스트가 적용된 상기 집전체가 100° C 내지 140℃의 온도에서 건조되어, 그에 의해 적어도 하나의 애노드 전극을 형성하는, 방법.

청구항 21

특히 리튬 이온 배터리로서 형성되는 전기화학적 저장 장치(100)로서,

- 청구항 19에 따른 적어도 하나의 애노드 전극(110);
- 전이 금속 산화물을 포함하는 적어도 하나의 캐소드 전극(120);
- 상기 캐소드 전극(120)과 상기 애노드 전극(110) 사이에 배치되는 세퍼레이터(130); 및
- 리튬 이온을 포함하는 전해질(140)을 포함하는, 전기화학적 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 리튬-실리콘-합금 재료 배열체, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 제조하기 위한 방법, 애노드 전극, 적어도 하나의 애노드 전극을 제조하기 위한 방법, 및 전기화학적 저장 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 널리 사용되고 있으며, 저장된 에너지를 상이한 구성요소에 제공한다. 특히, 전기 차량에서 그리고 하이브리드 전기 차량에서, 그러한 리튬 이온 배터리는 차량 구성요소 및 구동열(drivetrain)에 전기 에너지를 공급하고 있다. 그러한 사용 사례에서는, 긴 전기 주행 거리가 매우 바람직하며, 이는 배터리의 용량을 증가시킴으로써 달성될 수 있다. 배터리의 용량은 전극의 표면적을 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 이는 더 복잡한 표면 구조에 의해 달성된다. 충전 및 방전 절차 동안 참여하는 리튬 이온의 양 및 가역적 리튬 삽입을 위한 면적을 증가시키기 위해 애노드의 집전체(current collector)들 중 적어도 하나를 실리콘-탄소로 코팅하기 위한 상이한 방법이 알려져 있다. 그러한 복잡한 표면 구조 및 코팅은, 예컨대 리튬 이온 전지의 제조 동안, 환경의 화합물과 화학 반응을 일으키기 쉬울 수 있다. 특히, 리튬 이온 전지를 전해질로 채우는 동안, 애노드 및 그의 표면 구조의 일부가 우발적으로 유해한 물질, 예컨대 산화성 물질에 노출될 수 있다.

[0003] 게다가, 많은 사이클을 거치면서, 리튬 이온 배터리는, 고체 전해질 중간상 층(SEI 층, solid electrolyte intermediate phase layer)의 형성으로 인해, 여전히 용량 손실에 취약하다. 그러한 SEI 층은, 통상적으로, 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 사이클 동안의 전극 표면 상에서의 음이온 및 유기 용매의 환원으로 인해 형성된다. SEI 층 형성의 관련 부분은 제1 충전 및 방전 사이클 동안 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 개시내용의 목적은, 전기화학 장치의 제1 사이클에서 SEI 층의 형성을 위한 리튬 손실을 감소시키고 개선된 화학적 안정성을 포함하는 실리콘-합금 재료 및 실리콘-합금 재료를 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다. 이러한 목적은 독립항의 요지에 의해 달성된다. 독립항의 요지의 추가적인 개발은 종속항에서 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 개시내용의 일 태양에 따르면, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체가 제공된다. 그러한 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체로서 형성될 수 있다. 특히, 그러한 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는 애노드 전극에 이용될 수 있으며, 따라서 리튬 이온 전지 또는 배터리와 같은 전기화학적 저장 장치에 이용될 수 있다.
- [0006] 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는, 30% 및 94%를 포함하여, 30% 내지 94%의 실리콘 함량을 갖는 실리콘 재료 기재(substrate)를 포함한다. 게다가, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는 적어도 하나의 추가 원소, 특히 Na, C, B, Al, Fe, Ni, Ti와 같은 추가 원소를 포함한다. 더욱이, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는, 3% 및 25%를 포함하여, 3% 내지 25%의 Li 함량을 포함한다. 따라서, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는 사전리튬화된(pre-lithiated) 형태로 제공되며, 여기에서 표면 코팅의 적어도 하나의 표면 코팅 층은 리튬 이온을 포함할 수 있다. 실리콘 함량 및 리튬 함량은 전체 실리콘-탄소 복합 재료의 중량/질량 또는 부피와 관련하여 정의될 수 있다.
- [0007] 리튬-실리콘-합금 재료 배열체는, 또한, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용되는 표면 코팅을 포함한다. 표면 코팅은 Na, B, Li, Al, Si, P, O, Fe 및/또는 Ti 중 하나의 또는 다수의 원소를 포함하는 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층을 포함한다.
- [0008] 바람직한 적용에 따라, 리튬-실리콘-합금은 실리콘 재료 기재 또는 실리콘 베이스 재료 위에 제1 표면 코팅 층으로서 존재할 수 있다. 그러한 재료는 제1 표면 코팅 층으로서 리튬-실리콘-합금 재료에 의해 각각 또는 그룹으로 코팅된 복수의 입자로서 제공될 수 있다.
- [0009] 본 발명의 추가 태양에서, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 포함하는 애노드 전극이 제공된다. 애노드 전극은, 바람직하게는, 집전체, 예컨대 금속 포일을 포함할 수 있다. 집전체의 한쪽 또는 양쪽 측부 상에 (일측 또는 양측 상에), 애노드 전극의 개선된 전기적 특성을 위해 리튬-실리콘-합금 재료 배열체가 제공될 수 있다.
- [0010] 적어도 하나의 표면 코팅, 예컨대 제1 표면 코팅 층을 제공함으로써, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 화학적 및 기계적 안정성이 개선되고, 따라서 그러한 재료를 갖는 애노드 전극의 화학적 및 기계적 안정성이 개선된다. 특히, 표면 코팅은 원자 층 증착 프로세스(atomic layer deposition process)와 같은 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)을 통해, 또는 화학 증기 침투(chemical vapor infiltration)를 통해 적용될 수 있다. 그러한 표면 코팅은, 또한, 복잡하거나 불균일한 표면 기하학적 구조를 갖는 재료 상에 적용될 수 있다.
- [0011] 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체 내로의 도입된 리튬으로 인해, 그러한 재료를 갖는 애노드 전극에서의 제1 충전 및 방전 사이클 동안 SEI 층의 형성 동안의 리튬 손실이 방지되거나 최소화된다. SEI 층은, 통상적으로, 전기화학 전지의 충전 및 방전 사이클 동안의 애노드 전극의 표면 상에서의 음이온 및 유기 용매의 환원으로 인해 형성된다. 그러한 유기 용매와 음이온이 사전리튬화된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체에 존재하지 않기 때문에, SEI 층 형성이 최소화된다.
- [0012] 적어도 부분적으로 적용된 제1 표면 코팅이 0.2 μm 내지 3 μm 의 두께를 갖는 층으로서 형성될 때, 가역적 리튬 삽입을 위한 리튬 이온은 대응하는 반응속도의 현저한 감소 없이 제1 표면 코팅을 우회할 수 있다.
- [0013] 추가 실시예에 따르면, 제1 표면 코팅 층 및/또는 제2 표면 코팅 층은 Li, Na, B, Al, Si, P, Fe 및/또는 Ti 중 적어도 하나 이상의 원소로부터의 적어도 하나의 금속 합금을 포함한다. 예를 들어, 적합한 금속 산화물은 Al_2O_3 및/또는 LiAlO_2 로서 형성될 수 있다.
- [0014] 추가 실시예에서, 표면 코팅은 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역의 적어도 50%를 덮고 있다. 따라서,

재료의 표면 영역의 대부분은 표면 코팅에 의해 보호될 수 있다. 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면적은 애노드 전극에 적용된 그의 최종 형태에서의 전체 표면적으로서 정의된다. 따라서, 애노드 전극의 집전체 포일과 접촉하지 않는 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면의 전부 또는 대부분이 표면 코팅을 포함할 수 있다.

[0015] 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 코팅은 다수의 표면 코팅 층을 포함할 수 있으며, 이는, 또한, 실리콘-탄소 복합 재료의 이용가능한 표면 영역을 적어도 부분적으로 덮을 수 있다. 상이한 표면 코팅 층은 적어도 부분적으로 서로 중첩될 수 있다. 따라서, 추가 실시예에 기초하여, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 코팅은 제2 표면 코팅 층을 포함한다. 요건 및 바람직한 제조 프로세스에 따라, 제2 표면 코팅 층이 제1 표면 코팅 층 위에 적용되거나, 또는 제1 표면 코팅 층이 제2 표면 코팅 층 위에 적용된다. 제2 표면 코팅 층은 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 화학적 및 기계적 안정성의 추가 제어를 가능하게 한다.

[0016] 추가 실시예에서, 표면 코팅은, 특히 탄소 코팅으로서 형성되는, 패시베이션(passivation)을 위한 제3 층을 포함한다. 그러한 제3 표면 코팅 층은 재료를 전극에 이용할 때 제2 표면 코팅 층과 집전체 또는 금속 사이의 전이 영역에서 재료의 전기 저항을 감소시키는 결과를 가져올 수 있다. 게다가, 그러한 패시베이션 층은 실리콘-탄소 복합 재료의 층 내에서 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. 다른 실시예에서, 120° C 내지 250° C의 상승된 온도에서 실리콘-탄소 복합 재료 위에 건조 분위기(O₂, N₂ 또는 이들의 혼합물)를 플러싱(flushing)함으로써 표면 영역 또는 실리콘-탄소 복합 재료를 추가로 패시베이션하기 위한 추가 단계가 적용될 수 있다.

[0017] 추가 실시예에서, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면적은 20 m²/g 미만이다. 따라서, 제1 표면 코팅 층 및/또는 제2 표면 코팅 층은 그의 다공성 탄소 스캐폴드로 인해 표면적이 증가된 재료 상에 효율적으로 적용될 수 있다. 표면적은 BET 측정에 따라 측정될 수 있다.

[0018] 본 발명의 추가 태양에 따르면, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 제조하기 위한 방법이 제공된다. 방법 단계에서, 실리콘 함량이 30 내지 99.5%인 실리콘 재료 기재가 제공된다. 게다가, Li 또는 Na 화합물이 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 적용된다. Si, Fe, Ni 및/또는 Ti를 포함하는 적어도 하나의 추가 화합물이 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 적용되어, Li 화합물과의 화학 반응을 제공하여서, 제1 표면 코팅 층을 형성한다. 따라서, 재료의 사전리튬화는 제1 표면 코팅 층을 통해 제공된다. 적어도 하나의 추가 화합물은 화학 증기 침투를 통해 적용될 수 있다. 따라서, 리튬-실리콘 합금-재료가 형성될 수 있으며, 여기에서 리튬-실리콘-합금 재료는 실리콘 재료 기재 또는 기재 입자를 코팅하는 제1 표면 코팅 층으로서 형성될 수 있다.

[0019] 추가 단계에서, 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층이 적어도 부분적으로 적용된다. 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층은 리튬 산화물 또는 실리콘 산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 지르코늄 산화물 또는 니오븀 산화물 또는 텅스텐 산화물 또는 전술한 산화물의 혼합물을 포함한다. 위에 언급된 단계를 제공한 후에, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체가 형성된다. 바람직하게는, 제1 표면 코팅 층의 적용 및 제2 표면 코팅 층의 적용은 임의의 순서로 수행될 수 있다. 따라서, 제1 표면 코팅 층은 초기에 또는 제2 표면 코팅 층의 형성 후에 적용되거나 형성될 수 있다.

[0020] 실리콘 산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 지르코늄 산화물을 포함하는 표면 코팅을 제공함으로써, 리튬-실리콘-합금 재료는 제어되지 않은 산화 프로세스와 같은 의도하지 않은 화학 반응으로부터 보호될 수 있다. 특히, 배터리 셀 또는 전기화학적 저장 장치를 제조하는 동안, 표면 코팅된 실리콘-탄소 복합 재료를 포함하는 전극은 적어도 부분적인 표면 코팅으로 인해 개선된 화학적 안정성을 제공하고 원치 않는 화학 반응의 가능성을 감소시킬 것이다.

[0021] 제1 표면 코팅 층 내로 리튬을 도입하기 위해, Li 또는 Na 화합물이 LiAlH₄ 또는 NaBH₄로서 적용되고, 용액 기반 방법 또는 건식 코팅 방법을 통해 실리콘 재료 기재의 표면 상에 도입된다. 예컨대, 생성된 재료를 예컨대 450° C로 가열한 후에, 용매가 제거될 수 있고, CH₄ 및 H₂와 같은 기체 부산물도 또한 증발할 수 있다. 따라서, LiAlH₄의 Li 이온만이 남을 수 있다. 대안적으로, LiAlH₄는, 예컨대 캘린더링(calendering)을 통해, 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 건식 코팅의 형태로 도입된다.

[0022] 적용 및 요건에 기초하여, Li 화합물은 LiBH₄, NaBH₄ 및/또는 LiFePO₄로서 형성될 수 있다.

[0023] 본 방법의 추가 실시예에서, 적어도 하나의 제3 표면 코팅 층이 적용되어 패시베이션 층을 형성한다. 제3 표면 코팅은 탄소 층으로서 형성될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산소 또는 산소와 질소를 포함하는 혼합물이 도입되어 패시베이션 및 보호 층으로서 SiO₂를 형성할 수 있다.

- [0024] 게다가, 적어도 하나의 추가 화합물은 LiAlH_4 를 적용한 후에 실란(SiH_4)으로서 적용된다. 따라서, LiAlH_4 및 SiH_4 는 Li-Al-Si와 반응하면서, 소산될 수 있는 H_2 를 형성할 수 있다.
- [0025] 일 실시예에서, 실리콘 재료 기재의 표면 코팅의 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층은 기체상 증착 방법을 통해 적용된다. 따라서, 제어되고 균일한 층 두께를 갖는 표면 코팅을 제공하기 위해 원자 층 증착(atomic layer deposition) 또는 분자 층 증착(molecular layer deposition)과 같은 방법이 수행될 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 기초하여, 실리콘 재료 기재와 원소들 Li, Na, Fe, B, Al, P, Ti, Zr, Nb, W 중 적어도 하나 이상의 원소로부터의 화합물을 혼합함으로써, 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층이 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 적용된다.
- [0027] 추가 실시예에 따르면, 실리콘 재료 기재의 표면 영역의 제2 표면 코팅 층은 원소들 B, Al, Si, Zr, Nb, W 및/또는 Li 중 적어도 하나의 원소로부터의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함한다. 따라서, 원자 층 증착 또는 분자 층 증착의 경우, 금속 산화물이 전구체로서 이용된다.
- [0028] 대안적인 또는 추가적인 전구체는 ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiN_x , TaN_x 등으로서 형성될 수 있다. 게다가, 적어도 하나의 표면 코팅의 화학적 조성을 정밀하게 제어하기 위해 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 또는 $\text{Li-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 와 같은 분자가 도입될 수 있다. 따라서, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 제조하기 위한 방법은 표면 코팅의 화학적 및 기계적 특성의 조절을 위한 복수의 가능한 재료를 포함한다.
- [0029] 다른 실시예에서, 적합한 금속 산화물은 ZrO_2 또는/및 Li_2ZrO_3 또는 Al_2O_3 , ZrO_2 및 혼합된 리튬 알루미늄 산화물과 리튬 지르코늄 산화물의 혼합물로서 형성될 수 있다.
- [0030] 적절한 표면 코팅은 100°C 내지 450°C 의 온도에서의 트리메틸알루미늄과 물 또는 산소의 원자 층 증착(ALD) 프로세스(후속 2회 이상의 ALD 사이클)를 통해, 그리고 선택적으로 이에 후속하여, 리튬화된 금속 산화물을 형성하기 위해, 생성된 알루미늄 산화물 및 알루미늄 수산화물과 $\text{Li-N}(\text{SiMe}_3)_2$ 와 같은 리튬 화합물의 화학 반응을 통해 적용될 수 있다. 그러한 코팅은, 또한, 열 노출과 결합하여 그리고/또는 촉매와 결합하여 적용될 수 있다. 다른 실시예에서, 표면 코팅 층은, 금속 산화물 화합물(Al_2O_3 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$)과 리튬 화합물의 혼합에 의해, 그리고 이에 후속하여 200°C 보다 높은 온도에서의 열 처리 단계에 의해 적용될 수 있다.
- [0031] 추가 실시예에서, 실리콘 재료 기재의 표면 영역 또는 제1 표면 코팅 층의 표면 영역이 금속 알콕사이드 또는 금속 아마이드 또는 알킬 금속 화합물로 처리되어, 가공된 화합물 층을 표면 영역 상에 형성하고; 표면 영역 상의 가공된 화합물 층이 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리되어 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층을 형성하는 방법이 제공된다.
- [0032] 추가 실시예에 기초하여, 실리콘 재료 기재의 표면 영역 또는 제1 표면 코팅 층의 표면 영역을 금속 알콕사이드 또는 금속 아마이드 또는 알킬 금속 화합물로 처리하여, 가공된 화합물 표면을 형성하는 것, 및 가공된 화합물 표면을 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리하는 것은 적어도 1회 반복된다. 따라서, 어떠한 원치 않는 미량의 가공된 화합물, 예컨대 AlCH_3 도 남기지 않고서 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역의 균일한 코팅의 형성이 보장될 수 있다.
- [0033] 추가 실시예에서, 리튬-합금-탄소 재료 또는 리튬-실리콘-탄소 복합 재료의 적어도 하나의 표면 코팅은 금속 알콕사이드 또는 금속 아마이드 또는 알킬 금속 화합물로 처리되어, 실리콘-탄소 복합 재료의 표면 영역 상에, 가공된 화합물 표면을 형성하며, 여기에서 가공된 화합물 표면은 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리되어 제1 표면 코팅 층의 적어도 하나의 층을 형성한다. 가공된 화합물 표면의 형성을 위한 그러한 재료는 널리 사용되고 있으며, 그에 따라, 비용 효율적인 방식으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 가공된 화합물 표면을 형성하는 데 트리메틸알루미늄이 이용될 수 있다.
- [0034] 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역의 적어도 하나의 표면 코팅 층은 추가 실시예에서 리튬 함량으로 형성된다. 따라서, Al_2O_3 이외에 예컨대 LiAlO_2 로서 리튬을 제공함으로써, 전극의 실리콘-탄소 복합 재료와 전해질 사이에서의 더 빠른 리튬 이온 교환을 위한 분자 채널이 도입될 수 있다. 바람직하게는, 리튬은 실리콘 재료 기재의 표면 영역의 표면 코팅 및/또는 실리콘 재료 기재 내로 도입될 수 있다.
- [0035] 제조 방법은 적어도 하나의 제1 표면 코팅 층 및/또는 적어도 하나의 제2 표면 코팅 층이 150°C 내지 450°C 의 범위 내의 온도에서 실리콘 재료 기재의 표면 영역 상에 적용되는 경우 가속화될 수 있다. 이러한 방법 단계는,

예컨대 질소 또는 불활성 gas와 같은 보호 분위기에서 수행될 수 있다.

- [0036] 추가 실시예에 기초하여, 실리콘 재료 기재 또는 제1 표면 코팅 층을 금속 알콕사이드 또는 금속 아미드 또는 알킬 금속 화합물로 처리하여, 가공된 화합물 표면을 형성하는 것, 및 가공된 화합물 표면을 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리하는 것은 적어도 1회 반복된다. 따라서, 어떠한 원치 않는 미량의 가공된 화합물, 예컨대 $AlCH_3$ 도 남기지 않고서 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역의 균일한 코팅의 형성이 보장될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 추가 태양에 기초하여, 적어도 하나의 애노드 전극을 제조하기 위한 방법이 제공된다. 하나의 단계에서, 집전체가 제공된다. 게다가, 본 발명의 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체가 집전체의 적어도 하나의 측부(일측) 상에 적어도 부분적으로 배열된다.
- [0038] 본 발명의 추가 태양에 기초하여, 적어도 하나의 애노드 전극을 제조하기 위한 방법이 제공된다. 하나의 단계에서, 실리콘 재료, 특히 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체가 적어도 하나의 탄소 재료와 혼합된다. 실리콘 재료는 수성 및/또는 비수성 결합제 용액과 결합되어 전극 페이스트를 형성한다. 전극 페이스트는 집전체, 예컨대 전도체 포일에 적용된다. 전극 페이스트가 적용된 집전체는 100°C 내지 140°C의 온도에서 건조되어, 그에 의해 적어도 하나의 애노드 전극을 형성한다. 집전체는 전기 전도성인 재료로 제조된 포일로서 형성될 수 있다.
- [0039] 결합제로서, 스티렌-부타디엔 검/카르복시메틸셀룰로오스(CMC/SBR) 블렌드, 폴리아크릴산(PAA) 및/또는 리튬 폴리아크릴(LiPAA) 또는 나트륨 폴리아크릴(NaPAA)이 이용될 수 있다. 대안적인 실시예에서, 결합제는 불소중합체, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시 중합체 수지(PFA), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP), 폴리에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE), 폴리비닐 플루오라이드(PVF), 폴리에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PCDF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 트리플루오로에탄올, 또는 이들 재료들 중 적어도 하나와 적어도 하나의 다른 재료의 조합으로서 형성된다. 추가 실시예에서, 결합제는 폴리이미드 또는 폴리아크릴산과 스티렌-부타디엔의 공중합체이다. 추가의 가능한 결합제는 메틸 메타크릴레이트 또는 폴리비닐리덴 디플루오라이드로서 형성될 수 있다.
- [0040] 바람직한 적용에 따라, 본 발명의 추가 태양에 따르면, 애노드 전극을 위한 제조 프로세스는, 또한, 건조 또는 반건조 리튬-실리콘-합금 재료 배열체 혼합물에 기초하여 수행될 수 있다.
- [0041] 제1 단계에서, 결합제 분말과 결합되고 흑연 입자 및/또는 카본 블랙 입자를 포함하는 건조 실리콘 재료 기제가 제공된다. 결합제 분말은 PTFE 분말로서 형성될 수 있다.
- [0042] 선택적으로, 5% 내지 10%의 에틸렌 카보네이트가 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0043] 이어서, 결합제 분말과 결합된 생성된 혼합물이 전도체 포일 또는 집전체의 적어도 하나의 표면 상에 적어도 부분적으로 캐스팅을 통해 적용된다. 추가 단계에서, 적어도 하나의 표면 코팅이 실리콘-탄소 복합 재료의 표면 영역 상에 적용되어, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 형성하며, 여기에서 적어도 하나의 표면 코팅은 알루미늄 산화물 또는 지르코늄 산화물을 포함하고, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체의 표면 영역을 적어도 부분적으로 덮는다.
- [0044] 이어서, 건조 또는 반건조 전극 페이스트가 적용된 전도체 포일이, 예컨대 100° C 내지 140° C의 온도에서 건조되어 적어도 하나의 애노드 전극을 형성한다.
- [0045] 본 발명의 추가 태양에서, 특히 리튬 이온 배터리 또는 리튬 이온 배터리 셀로서 형성되는 전기화학적 저장 장치가 제공된다. 전기화학적 저장 장치는 적어도 하나의 본 발명의 애노드 전극, 적어도 하나의 캐소드 전극, 캐소드 전극과 애노드 전극 사이에 배치되는 세퍼레이터(separator), 및 리튬 이온을 포함하는 전해질(electrolyte)을 포함한다. 캐소드 전극은 바람직하게는 전이 금속 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 전기화학적 저장 장치의 구성요소는 하우징 또는 케이스, 예컨대 알루미늄 파우치 내측에 위치된다.
- [0046] 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 갖는 애노드 전극을 이용함으로써, 전기화학적 저장 장치를 제조하기 위한 건조한 실내 환경에 대한 요건이 표면 보호된 애노드 전극으로 인해 감소될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 추가 태양에서, 본 발명의 전기화학적 저장 장치에서의 애노드 전극의 사용이 제공된다.
- [0048] 본 개시내용은 첨부 도면에 도시된 개략적인 실시예에 기초하여 아래에서 더 상세히 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 제조하기 위한 방법을 예시하는 예시적인 도면을 도시한다.
- 도 2는 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 포함하는 제조된 전극 애노드를 갖는 예시적인 전기화학적 저장 장치를 도시한다.
- 도 3은 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체를 포함하는 제조된 전극 애노드를 갖는 추가 실시예에 따른 예시적인 전기화학적 저장 장치를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 도면에서, 동일한 도면 부호는 유사한 요소를 식별한다. 도면의 요소의 크기 및 상대 위치는 반드시 축척에 맞게 도시되지는 않으며, 이들 요소들 중 일부는 도면 가독성을 개선하기 위해 확대되어 위치된다. 추가로, 도시된 바와 같은 요소의 특정 형상은 특정 요소의 실제 형상에 관한 임의의 정보를 전달하도록 의도되지 않고, 단지 도면에서의 인식의 용이성을 위해 선택되었다.
- [0051] 문맥이 달리 요구하지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위 전체에 걸쳐, 단어 "포함하다(comprise)", 및 "포함하다(comprises)" 및 "포함하는(comprising)"과 같은 그의 변형은 개방적이고 포괄적인 의미로, 즉 "포함하지만 이에 제한되지 않는(including, but not limited to)"으로 해석되어야 한다.
- [0052] 본 설명에서, 임의의 농도 범위, 백분율 범위, 비율 범위, 또는 정수 범위는, 달리 표시되지 않는 한, 언급된 범위 내의 임의의 정수의 값 및 적절한 경우 그의 분율(예를 들어, 정수의 1/10 및 1/100)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "약" 및 "대략"은, 달리 표시되지 않는 한, 표시된 범위, 값, 또는 구조의 $\pm 20\%$, $\pm 10\%$, $\pm 5\%$ 또는 $\pm 1\%$ 를 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 용어 "어느 하나의(a, an)"는 열거된 구성요소들 중 "하나 이상"을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 대안(예컨대, "또는")의 사용은 대안들 중 하나, 둘 모두, 또는 이들의 임의의 조합을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0053] "일 실시예" 또는 "실시예"에 대한 본 명세서 전체에 걸친 언급은 그 실시예와 관련하여 설명된 특정 특징, 구조 또는 특성이 본 개시내용의 적어도 하나의 실시예에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에 나타나는 "일 실시예에서" 또는 "실시예에서"라는 문구는 반드시 모두 동일한 실시예를 지칭하지는 않는다. 게다가, 특정 특징, 구조, 또는 특성은 하나 이상의 실시예에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0054] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 개시내용이 속하는 기술 분야의 당업자가 통상적으로 이해하는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용되는 바와 같이, 단수형 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 문맥이 명확하게 달리 지시하지 않는 한 복수형 언급을 포함한다.
- [0055] 실리콘-탄소 복합 재료의 탄소 부분이라는 용어는, 탄소로 구성되거나 적어도 탄소를 포함하는 재료 또는 물질을 지칭한다. 이와 관련하여, 탄소 재료는 고순도, 비정질 및 결정질 재료를 포함할 수 있다. 탄소 재료는 활성탄, 열분해 건조 중합체 겔, 열분해 중합체 크리오겔, 열분해 중합체 크세로겔, 열분해 중합체 에어로겔, 활성 건조 중합체 겔, 활성 중합체 크리오겔, 활성 중합체 크세로겔, 활성 중합체 에어로겔, 또는 이들의 조합일 수 있다. 추가 실시예에서, 탄소는 코코넛 껍질 또는 다른 유기 폐기물의 열분해에 의해 생성가능하다. 이와 관련하여, 중합체는 2개 이상의 반복 구조 단위를 포함하는 분자이다. 다공성 탄소 재료로도 알려진 다공성 탄소는, 그가 통상적으로 생산하기 용이하고 통상적으로 불순물이 적고 기공 부피가 크다는 이점을 제공한다. 그 결과, 다공성 탄소는 양호한 전기 전도성과 높은 기계적 및 화학적 안정성을 나타낸다. 일 실시예에서, 탄소 재료는 높은 미세기공 부피 비율을 갖는다. 전형적으로, 다공성 탄소는 기공 부피로도 지칭되는 기공 공간을 가지며, 여기에서 기공 공간은 가스 또는 유체로 채울 수 있는 탄소 내의 공극들(기공들)의 그룹이다. 이와 관련하여, 다공성 탄소의 특성, 및 제조 방법은 종래 기술, 예를 들어 미국 공개 제2017/0015559호에서 설명되며, 이의 전체 개시내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0056] 실리콘-탄소 복합 재료의 Si 부분은 순수 실리콘, 또는 실리콘을 포함하는 재료 조성물일 수 있다. 예를 들어, Si 부분은 적어도 하나의 합금일 수 있다. 합금은 실리콘-티타늄 합금(Si-Ti), 실리콘 철 합금(Si-Fe), 실리콘 니켈 합금(Si-Ni)일 수 있다. 추가 실시예에서, Si 부분은 P-도펀트(dopant), As-도펀트 또는 N-도펀트로 구성될 수 있다. P-도펀트는 통상적으로 인 도펀트이고, As-도펀트는 통상적으로 비소 도펀트이고, N-도펀트는 통상적으로 질소 도펀트이다.

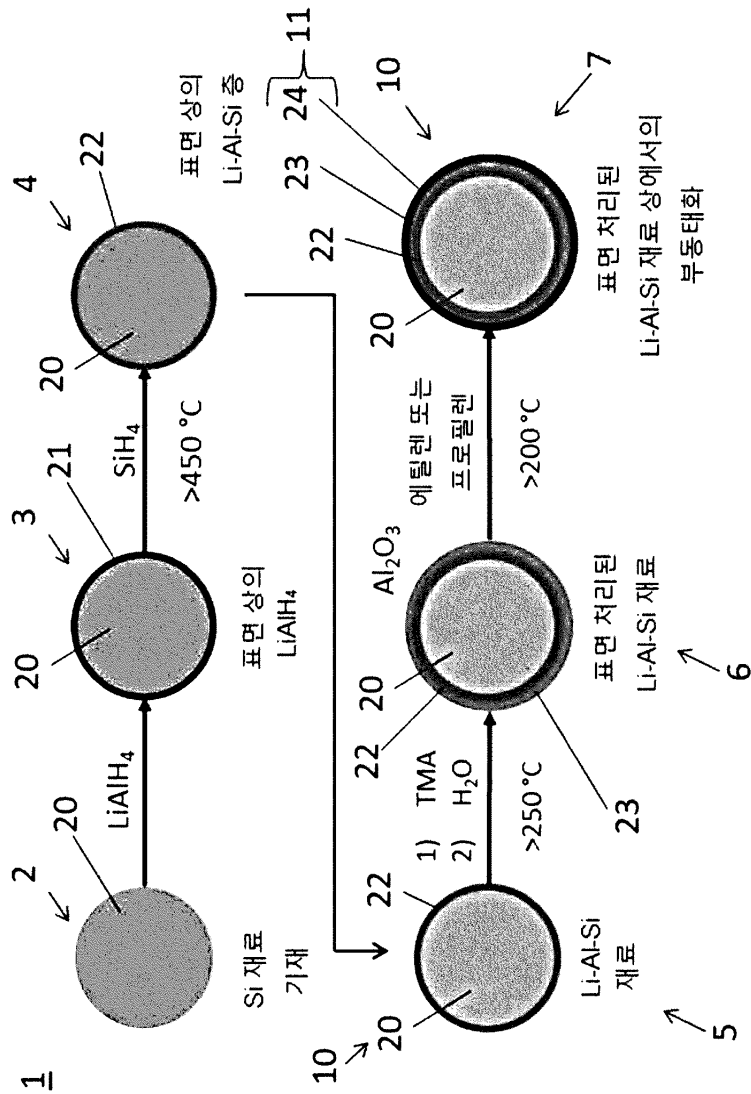
- [0057] 실리콘-탄소 복합 재료에 대한 표면적은, 예컨대 그의 실리콘 함량을 결정하기 위한 열중량 분석에 의해 결정된다. 실리콘-탄소 복합 재료는, 또한, 하프-셀 코인 셀(half-cell coin cell)에서 테스트될 수 있다. 예시적인 하프-셀 코인 셀에 대한 애노드는 60 내지 90%의 실리콘-탄소 복합체, (결합체로서의) 5 내지 20%의 Na-CMC 및 (전도도 향상제로서의) 5 내지 20%의 Super C45를 포함할 수 있고, 전해질은, 예를 들어, 2:1 에틸렌 카보네이트, 디에틸렌 카보네이트, 1 M LiPF₆ 및 10%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 하프-셀 코인 셀은 25° C에서 C/5의 속도로 5회의 사이클 동안 사이클링된 다음에 그 후에 C/10의 속도로 사이클링될 수 있다. 전압은 0 V와 0.8 V 사이에서 사이클링될 수 있으며, 대안적으로, 전압은 0 V와 1.5 V 사이에서 사이클링될 수 있다. 하프-셀 코인 셀 데이터로부터, 최대 용량뿐만 아니라, 사이클 7로부터 사이클 20까지의 사이클 범위에 걸친 평균 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)(CE)이 측정될 수 있다.
- [0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 복합 재료(10)를 제조하기 위한 방법(1)을 예시하는 예시적인 도면을 도시한다. 도시된 실시예에서, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)는 제1 표면 코팅층(21)으로서의 Li-Al-Si 재료로 표면 코팅된 실리콘 재료 기재(20)로서 형성된다.
- [0059] 제1 예시적인 방법 단계(2)에서, 실리콘 함량이 30 내지 99.5%인 실리콘 재료 기재(20)가 제공된다. 이어서, 추가 방법 단계(3)에서, Li 화합물(21)이 실리콘 재료 기재(20)의 표면 영역 상에 적용된다.
- [0060] Li 화합물(21)은 LiAlH₄로서 적용되고, 예컨대 용액 기반 방법 또는 건식 코팅 방법을 통해, 실리콘 재료 기재(20)의 표면 상에 도입된다. 예를 들어, 용액 기반 방법을 통한 LiAlH₄의 적용 후에, Li 화합물(21)은, 예컨대 450°C로 가열될 수 있어서, CH₄ 및 H₂와 같은 가능한 기체 부산물 및 용매가 증발할 수 있게 할 수 있다. 설명된 실시예에서, 추가 단계(4)에서, 하나의 추가 화합물이 실리콘 재료 기재(20)의 코팅으로서 형성된 Li 화합물(21)에 적용된다.
- [0061] 적어도 하나의 추가 화합물은 LiAlH₄를 적용한 후에 실란(SiH₄)으로서 적용된다. 따라서, LiAlH₄ 및 SiH₄는 Li-Al-Si와 반응하면서, 소산(dissipate)될 수 있는 H₂를 형성할 수 있다. 이러한 반응은 적어도 하나의 Li-Al-Si 층으로서 형성되는 제1 표면 코팅층(22)을 형성한다. 제1 표면 코팅층(22)은 실리콘 재료 기재(11)의 표면 코팅(11)의 일부이다.
- [0062] 본 방법의 추가 실시예에서, 적어도 하나의 제3 표면 코팅층이 적용되어 패시베이션 층을 형성한다. 제3 표면 코팅은 탄소 층으로서 형성될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 산소 또는 산소와 질소를 포함하는 혼합물이 도입되어 패시베이션 및 보호 층으로서 SiO₂를 형성할 수 있다.
- [0063] 따라서, 제1 표면 코팅층(22)은 실리콘 재료 기재(20)의 사전리튬화로서 작용할 수 있다. 적어도 하나의 추가 화합물은 화학 증기 침투를 통해 적용될 수 있다. 이러한 방법 단계(4)는 실리콘 기재 재료(20)의 기재 입자 또는 전체 재료로서 실리콘 재료 기재(20)를 코팅하는 제1 표면 코팅층(22)을 갖는 표면 코팅(11)을 포함하는 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 형성한다.
- [0064] 실리콘 기재 재료(20)는 상이한 입자 및 화합물을 포함할 수 있고, 또한, 예컨대 배터리 셀 적용에서의 그의 적용과 관련하여 특정 요건을 충족시키기 위해 화합물로서 형성될 수 있다.
- [0065] 다음 방법 단계(5, 6)에서, 제1 표면 코팅층(22)의 표면 영역 상에 적어도 부분적으로 제2 표면 코팅층(23)이 적용된다. 리튬-실리콘-합금 재료로서 Li-Al-Si 재료로서 형성된 제1 표면 코팅층(22)이 적용된 실리콘 재료 기재(20)는 제2 표면 코팅층(23)을 형성하기 위한 열 원자 층 증착에 대한 기초로서 제공되고 이용된다.
- [0066] 바람직하게는, 제2 표면 코팅층(23)은 그룹 원소들 Li, Na, Al, Zr, Nb, W로부터의 하나의 또는 다수의 원소를 포함할 수 있다.
- [0067] 제1 표면 코팅층(22)의 리튬-실리콘-합금 재료는 금속 알콕사이드 또는 금속 아미드 또는 알킬 금속 화합물로 처리되어, 가공된 화합물층(도시되지 않음)을 형성한다. 도시된 실시예에서, 리튬-리튬-실리콘-합금 재료(22)의 표면 영역은 트리메틸알루미늄(TMA)으로 덮여 있다. 표면 영역이 트리메틸알루미늄에 노출되는 동안, 그는 리튬-실리콘-합금 재료(22)의 표면 영역 상에 해리적으로 화학흡착되고, 기체상인 임의의 잔여 트리메틸알루미늄은 용이하게 제거될 수 있다.
- [0068] 트리메틸알루미늄(TMA)의 해리성 화학흡착은 AlCH₃ 분자로 덮인 가공된 화합물 표면을 생성한다. 이러한 가공된 화합물 표면은 수분(H₂O) 또는 산소(O₂) 또는 오존(O₃)으로 처리되어 표면 코팅(11)의 적어도 하나의 제2 표면

코팅 층(23)을 형성한다.

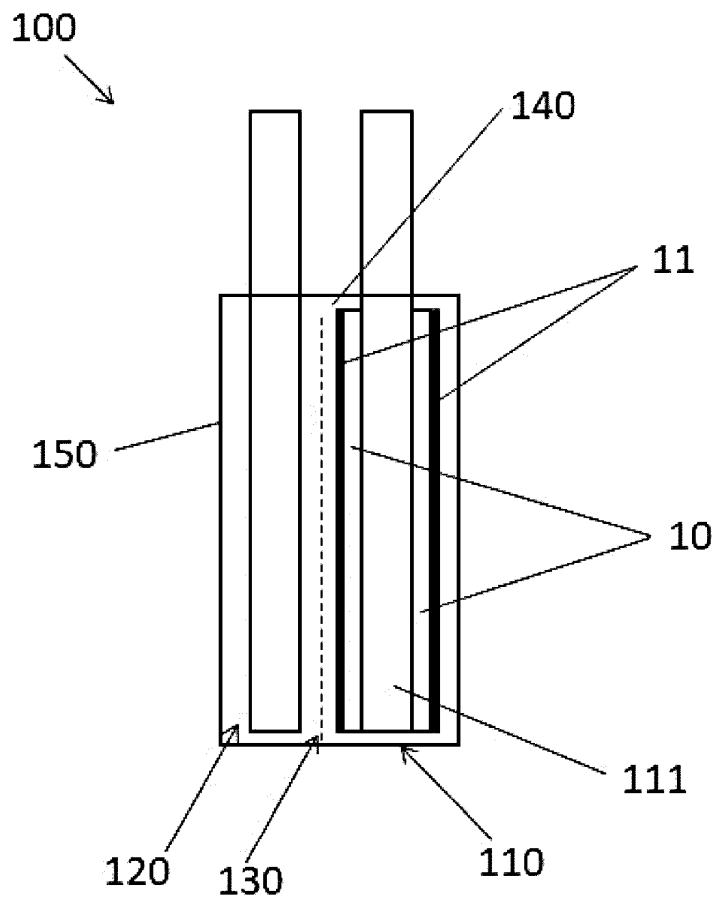
- [0069] 이러한 제2 표면 코팅 층(23)은, 처리(treatment)가 가공된 화합물 표면(processed compound surface)의 CH_3 의 화학 반응을 일으키기 때문에, Al_2O_3 분자로 구성된다. 그러한 코팅은, 예컨대 250°C 위로의 온도 증가를 또한 요구하는 열 원자 층 증착으로 제공될 수 있다.
- [0070] 선택적인 방법 단계(7)에서, 제2 표면 코팅 층(23) 위에 제3 표면 코팅 층(24)이 적용될 수 있다. 예시된 예에서, 제3 표면 코팅 층(24)은 패시베이션 층으로서 형성되고, 탄소 재료로 구성된다.
- [0071] 제1 표면 코팅 층(22), 제2 표면 코팅 층(23) 및 제3 표면 코팅 층(24)은 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 코팅(11)을 형성하고 있다.
- [0072] 도 2는 도 1에 예시된 방법으로 제조된 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 포함하는 전극 애노드(110)를 갖는 예시적인 전기화학적 저장 장치(100)의 단면도를 도시한다.
- [0073] 전기화학적 저장 장치(100)는 리튬 이온 배터리 셀로서 형성된다. 전기화학적 저장 장치(100)는 적어도 하나의 애노드 전극(110), 적어도 하나의 캐소드 전극(120), 및 캐소드 전극(120)과 애노드 전극(110) 사이에 배치되는 세퍼레이터(130)를 포함한다. 캐소드 전극은 바람직하게는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0074] 게다가, 리튬 이온을 포함하는 전해질(140)이 전기화학적 저장 장치(100)의 셀 하우징(150) 내에 제공된다. 전기화학적 저장 장치(100)는 파우치 형태의 리튬 이온 배터리 셀로서 형성될 수 있다. 따라서, 셀 하우징(150)은 알루미늄 백으로서 형성될 수 있다. 애노드 전극(110), 캐소드 전극(120) 및 세퍼레이터(130)도 또한 셀 하우징(150) 내에 배열된다.
- [0075] 도 2는 단순화된 단면도를 도시한다는 것에 유의한다. 애노드 전극(110), 캐소드 전극(120) 및 세퍼레이터(130)는, 통상적으로, 패키징을 최적화하고 전해질(140)의 가능한 표면적을 증가시키기 위해 감기거나 접히는 다수의 층으로서 형성된다. 도시된 예에서는, 예시 목적으로 구성요소의 하나의 층만을 볼 수 있다.
- [0076] 애노드 전극(110)은, 양쪽 측부 상에서, 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)로 코팅된다. 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 코팅(11)은 애노드 전극(110)의 집전체(111)와 접촉하지 않는 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 영역에 대해 수행된다.
- [0077] 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 갖는 애노드 전극(110)을 이용함으로써, 전기화학적 저장 장치(100)를 제조하기 위한 건조한 실내 환경에 대한 요건이 감소될 수 있다. 특히, 셀 하우징(150) 내로 전해질(140)을 채우는 동안, 표면 코팅(11)을 통한 표면 보호로 인해 전극 애노드와 오염물질의 화학적 상호작용이 감소되거나 방지될 수 있다.
- [0078] 도 3에는, 추가의 예시적인 전기화학적 저장 장치(100)가 도시되어 있다. 전기화학적 저장 장치(100)는 표면 코팅된 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)를 갖는 전극 애노드(110)를 포함한다. 도 2에 도시된 실시예와는 대조적으로, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 코팅(11)은 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 영역 상에 부분적으로 적용되어서, 리튬-실리콘-합금 재료 배열체(10)의 표면 영역의 일부가 표면 코팅(11) 없이 유지되게 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

